



**MAFALDA MENDES
NUNES VAZ**

**REMOÇÃO DE FÓSFORO E PRODUÇÃO DE
CANA-DE-AÇÚCAR EM ZONAS HÚMIDAS
CONSTRUÍDAS PARA TRATAMENTO DE
EFLUENTES**



**MAFALDA MENDES
NUNES VAZ**

**REMOÇÃO DE FÓSFORO E PRODUÇÃO DE
CANA-DE-AÇÚCAR EM ZONAS HÚMIDAS
CONSTRUÍDAS PARA TRATAMENTO DE
EFLUENTES**

Tese apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências e Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica da Doutora Maria Isabel Aparício Paulo Fernandes Capela, Professora Associada do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro e co-orientação da Doutora Dina Maria Ribeiro Mateus, Professora Adjunta da Escola Superior de Tecnologia de Tomar, do Instituto Politécnico de Tomar.

Dedico este trabalho aos meus ex-alunos, da Escola EB2,3 D. Nuno Alvares Pereira de Tomar, que participaram no Projecto "Mini-ETAR de Plantas Macrófitas".

o júri

presidente

Prof^a. Doutora Anabela Botelho Veloso
Professora Catedrática da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Sebastião Manuel Tavares da Silva Alves
Professor Associado com Agregação do Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa

Prof^a. Doutora Maria Isabel Aparício Paulo Fernandes Capela
Professora Associada da Universidade de Aveiro (Orientadora)

Prof^a. Doutora Cidália Maria de Sousa Botelho
Professora Auxiliar da Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto

Prof^a. Doutora Leonor Miranda Monteiro do Amaral
Professora Auxiliar da Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa

Prof. Doutor António João Carvalho de Albuquerque
Professor Auxiliar da Universidade da Beira Interior

Prof^a. Doutora Maria Helena Gomes de Almeida Gonçalves Nadais
Professora Auxiliar da Universidade de Aveiro

Prof^a. Doutora Dina Maria Ribeiro Mateus
Professor Adjunta do Instituto Politécnico de Tomar (Co-orientadora)

agradecimentos

A realização deste trabalho não teria sido possível sem o apoio e colaboração de diversas pessoas e instituições. Assim, e sabendo que não posso nomear todos eles, quero deixar os meus sinceros agradecimentos.

Agradeço em primeiro lugar às minhas orientadoras, Doutora Isabel Capela e Doutora Dina Mateus, pelo apoio e orientações prestadas ao longo destes cinco anos de árduo, mas estimulante e produtivo, trabalho.

Não posso deixar de agradecer também ao Doutor Henrique Pinho, professor no Instituto Politécnico de Tomar, pela sua disponibilidade e esclarecimentos prestados em diversas etapas deste trabalho.

Agradeço também à Engenheira Isabel Oliveira, ao Engenheiro Alcino Serras e ao Engenheiro Pedro Costa, da equipa técnica do Lab.IPT. Todos eles deram o seu contributo para o desenvolvimento deste projecto.

Quero expressar também a minha sincera gratidão ao Instituto Politécnico de Tomar e ao Lab.IPT pelo apoio e facilidades concedidas para a realização do trabalho experimental, nas instalações da Escola Superior de Tecnologia de Tomar. Agradeço também ao Doutor João Coroado, na altura director desta Escola Superior.

O meu obrigado, também ao Jardim Botânico da Universidade de Coimbra que gentil e prontamente cedeu alguns caules de cana-de-açúcar, a grande protagonista desta investigação.

Um sincero agradecimento também aos meus ex-alunos pela participação, entusiasmo e empenho na realização das actividades do projecto "Mini-ETAR de Plantas Macrófitas".

Por fim, mas não menos importante, agradeço à minha família pelo incansável apoio e carinho, ao longo de toda a minha vida e em especial durante a realização deste trabalho.

A todos deixo a minha gratidão.

palavras-chave

Remoção de fósforo, isotérmica de adsorção, zonas húmidas construídas, tratamento de águas residuais, macrófitas, *Saccharum officinarum*, tecnologias sustentáveis, bioenergia, ensaios hidráulicos, educação ambiental.

resumo

A tecnologia das zonas húmidas construídas (ZHC) constitui uma solução ecológica e sustentável para o tratamento de efluentes, mas os custos dos materiais utilizados no enchimento dos leitos pode dificultar o desenvolvimento desta tecnologia. Assim, é importante a procura de materiais de baixo custo, como resíduos ou desperdícios industriais, que sejam eficazes na remoção de poluentes e que também sustentem as plantas, pois para além do enchimento, as macrófitas são outro componente fundamental das ZHC. A utilização de plantas adequadas contribui para a eficácia e sustentabilidade destes sistemas, onde a valorização da biomassa vegetal produzida deverá constituir uma fonte potencial de rendimento. Neste contexto, a utilização de culturas energéticas, em vez de macrófitas tradicionais, será uma mais-valia adicional. Com vista à selecção de resíduos ou desperdícios para utilização em ZHC para remoção de fósforo, realizaram-se ensaios de adsorção com diversos materiais. Com os resultados obtidos escolheram-se quatro materiais (Filtralite®NR, basalto, calcário e tijolo) para serem utilizados como enchimentos de ZHC laboratoriais para avaliação da adaptação da cana-de-açúcar (planta seleccionada neste estudo) a leitos alagados e da eficiência de remoção de fósforo. A partir dos resultados obtidos nestas unidades laboratoriais foram escolhidos dois materiais (calcário e tijolo) que foram utilizados como enchimentos de quatro ZHC piloto, sendo duas plantadas com cana-de-açúcar e outras duas deixadas sem plantas. Ao longo de dois anos monitorizou-se a remoção de fósforo e o desenvolvimento das canas-de-açúcar, para além de se ter também avaliado a produtividade de cana e de sacarose.

Nas ZHC com tijolo, a média de remoção de fósforo foi de 76% para a unidade com cana-de-açúcar e de 63% para a unidade de controlo, só com tijolo. No caso das ZHC com calcário, os valores correspondentes foram 68% e 56%, respectivamente. As produtividades anuais de cana-de-açúcar variaram entre 70 e 120 ton ha⁻¹ e as de sacarose variaram entre 7,6 e 11,7 ton ha⁻¹, sendo as mais elevadas obtidas na ZHC com fragmentos de tijolo. Concluiu-se assim, que quer os fragmentos de calcário e de tijolo, quer a cana-de-açúcar, podem ser utilizados em ZHC para remoção de fósforo, obtendo-se eficiências da mesma ordem de grandeza daquelas obtidas em ZHC com macrófitas tradicionais, mas com a vantagem da sacarose dos caules das canas-de-açúcar poder ser convertida em bioetanol.

resumo (continuação)

Nas ZHC piloto foram ainda realizados ensaios hidráulicos com traçador e determinadas as curvas de distribuição de tempos de residência e os parâmetros de eficiência hidráulica, e foram depois utilizados nos ajustes a diversos modelos matemáticos para a remoção de fósforo e determinadas as respectivas constantes cinéticas.

O trabalho desenvolvido incluiu ainda uma aplicação pedagógica no ensino básico, onde foi abordada a tecnologia das ZHC para tratamento de efluentes, a eutrofização em meios hídricos e a reutilização de águas residuais tratadas.

keywords

Phosphorus removal, adsorption isotherm, constructed wetlands, wastewater treatment, macrophytes, *Saccharum officinarum*, sustainable technologies, bioenergy, tracer experiments, environmental education.

abstract

Constructed wetlands (ZHC) technology is an ecological and sustainable solution for wastewater treatment, but the costs of the filling materials used in the beds may hamper the development of this technology. Thus, it is important to search for inexpensive materials such as industrial waste which are effective in removing pollutants and also support the plants, since besides filling, the weeds are another key component of ZHC. Hence, the use of suitable plants will contribute to the effectiveness and sustainability of these treatment systems, where the produced biomass can be a potential source of income. In this context, the use of energy crops instead of traditional macrophytes is an additional add value advantage.

Therefore, with respect to the selection of low cost filling materials for phosphorus removal in ZHC, it was performed adsorption experiments with several solids. With the results obtained, four materials were chosen (Filtralite®NR, basalt, limestone and brick) to be used as filling materials in lab-scale ZHC for the evaluation of sugarcane adaptation (plant chosen for this study) to flooded bed and phosphorus removal efficiency. From the results obtained in these lab units, two materials were selected (limestone and brick) and used as filling materials in four pilot scale ZHC, two of them planted with sugarcane and two without plants. Over two years, phosphorus removal and sugarcane development were monitored, as well as it was assessed the productivity of cane and sucrose.

In ZHC with brick, the average phosphorus removal was 76% for the unit with sugarcane and 63% for the control unit, with just brick. In the case of ZHC with limestone, the corresponding values were 68% and 56%, respectively. The sugarcane yield varied between 70 and 120 ton ha⁻¹ and sucrose yield varied between 7.6 and 11.7 tons ha⁻¹, with the highest values obtained for ZHC with brick fragments. Hence, it can be concluded that either limestone and brick fragments or sugarcane can be used in ZHC technology for phosphorus removal, with similar efficiencies as those obtained in ZHC with traditional macrophytes, but with the advantage of sucrose stalks can be further converted into bioethanol.

In the pilot ZHC units were also performed hydraulic tracer tests and determined the time residence time distribution curves and the hydraulic efficiency parameters, which were further used in the adjustments to different mathematical models for phosphorus removal and determined the respective kinetic constants.

The work also included an educational application in basic education, which addressed ZHC technology for wastewater treatment, eutrophication in water resources and the reuse of treated wastewater.

ÍNDICE GERAL

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO GERAL	1
1.1. Enquadramento e pertinência do tema	3
1.2. Objectivos	12
1.3. Estrutura da tese	14
CAPÍTULO 2 – REVISÃO DA BIBLIOGRAFIA	17
2.1. Zonas húmidas naturais e zonas húmidas construídas (ZHC)	19
2.1.1. Introdução	19
2.1.2. Mecanismos de adaptação das plantas a solos alagados	22
2.2. Zonas húmidas construídas para tratamento de efluentes	25
2.2.1. Introdução	25
2.2.2. Caracterização dos leitos e tipos de escoamento	28
2.2.3. Plantas utilizadas em ZHC para tratamento de efluentes	30
2.2.4. Remoção de poluentes nas ZHC	35
2.2.4.1. Sólidos em suspensão	37
2.2.4.2. Matéria orgânica	39
2.2.4.3. Azoto	43
2.2.4.4. Fósforo	49
2.2.4.5. Microrganismos patogénicos	55
2.2.4.6. Contributo das plantas	58
2.2.5. Modelos de remoção de poluentes e dimensionamento de ZHC	61
2.2.5.1. Introdução	61
2.2.5.2. Modelos empíricos	61
2.2.5.3. Modelos cinéticos de remoção	64
2.2.5.4. Constantes cinéticas de degradação	69
2.2.6. Comportamento hidráulico e eficácia de remoção de poluentes	70
2.2.6.1. Introdução	70
2.2.6.2. Modelos de escoamentos ideais	72
2.2.6.3. Modelos de escoamentos reais	73
2.2.6.4. Ensaios hidráulicos com traçadores	76
2.2.6.5. Características do escoamento e indicadores de eficiência hidráulica	80

2.3. Materiais de enchimento dos leitos e estudos de adsorção	81
2.3.1. Introdução	81
2.3.2. Isotérmicas de adsorção.....	85
2.3.2.1. Isotérmica de Langmuir	87
2.3.2.2. Isotérmica de Freundlich	91
2.3.2.3. Isotérmica de Dubinin-Radushkevich (D-R).....	92
2.3.2.4. Parâmetros termodinâmicos	94
2.3.2.5. Capacidade de adsorção de fósforo para diversos materiais	96
2.4. Cultura da cana-de-açúcar	112
2.4.1. Aspectos históricos e culturais	112
2.4.2. Cultura e produção	114
2.4.3. Reprodução, desenvolvimento e maturação da cultura	118
2.4.3.1. Reprodução e desenvolvimento	118
2.4.3.2. Maturação da cultura	121
2.4.4. Conceitos e vocabulário específico da cultura canavieira	122
CAPÍTULO 3 – METODOLOGIAS	125
3.1. Plano de trabalho	127
3.2. Considerações gerais sobre o trabalho experimental	128
3.2.1. Fase I – Selecção dos meios de enchimento	128
3.2.2. Fase II – Produção de mudas de cana-de-açúcar	129
3.2.3. Fase III – Leitos à escala laboratorial com meios de enchimento não convencionais e canas-de-açúcar	130
3.2.4. Fase IV – Leitos à escala piloto com meios de enchimento de argilas expandidas e canas-de-açúcar	131
3.2.5. Fase V - Leitos à escala piloto com meios de enchimento de calcário e de tijolo e canas-de-açúcar	131
3.2.6. Fase VI – Ensaios com traçador	132
3.3. Materiais e métodos	133
3.3.1. Preparação e caracterização dos meios de enchimento	133
3.3.2. Ensaios de adsorção de fósforo	134
3.3.3. Produção de mudas de cana-de-açúcar	136

3.3.4. Efluente sintético	137
3.3.5. Leitos à escala laboratorial com meios de enchimento não convencionais e canas-de-açúcar	137
3.3.6. Leitos à escala piloto com meios de enchimento de argilas expandidas e canas-de-açúcar.....	139
3.3.7. Leitos à escala piloto com meios de enchimento de calcário e de tijolo e canas-de-açúcar	140
3.3.8. Procedimentos e métodos analíticos	142
3.3.8.1. Concentração de fósforo, de azoto e de CQO	142
3.3.8.2. Eficiência da remoção de fósforo	142
3.3.8.3. Desenvolvimento das canas-de-açúcar	143
3.3.8.4. Percentagem de fósforo nos tecidos vegetais das canas-de-açúcar	145
3.3.8.5. Produtividade da cultura e concentração de sacarose no caldo das canas .	147
3.3.9. Ensaios hidráulicos	149
3.3.10. Modelos e constantes cinéticas de remoção de fósforo	150
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	153
4.1. Caracterização e selecção dos meios de enchimento.....	155
4.1.1. Caracterização	155
4.1.2. Selecção de meios de enchimento - Estudos de adsorção	157
4.1.2.1. Isotérmica de Langmuir	160
4.1.2.2. Isotérmica de Freundlich	166
4.1.2.3. Isotérmica de Dubinin-Radushkevich (D-R)	169
4.1.3. Discussão de resultados e conclusões	173
4.2. Produção de mudas de cana-de-açúcar	182
4.3. Leitos à escala laboratorial com meios de enchimento não convencionais e canas-de-açúcar.....	183
4.3.1. Desenvolvimento das canas de açúcar e remoção de fósforo	183
4.3.2. Produtividade de cana, concentração de sacarose e percentagem de massa seca .	187
4.3.3. Percentagem e acumulação de fósforo nas raízes, caules e folhas	190
4.3.4. Discussão de resultados e conclusões	191

4.4. Leitos à escala piloto com meios de enchimento de argilas expandidas e cana-de-açúcar	193
4.4.1. Desenvolvimento e produtividade das canas-de-açúcar	193
4.4.2. Eficiência da remoção de fósforo	198
4.4.3. Acumulação e remoção de fósforo pelas canas-de-açúcar.....	199
4.4.4. Discussão de resultados e conclusões	200
4.5. Leitos à escala piloto com meios de enchimento de calcário e de tijolo e canas-de-açúcar.....	203
4.5.1. Primeiro ano : ciclo de cana-planta	203
4.5.1.1. Adaptação e desenvolvimento das canas-de-açúcar	204
4.5.1.2. Percentagem de massa seca e de fósforo nas partes aéreas da cana-planta ..	209
4.5.1.3. Produtividade de cana-de-açúcar e de sacarose	211
4.5.1.4. Monitorização e eficiência da remoção de fósforo	213
4.5.1.5. Acumulação e remoção de fósforo pela cana-planta.....	217
4.5.1.6. Discussão de resultados e conclusões	218
4.5.2. Segundo ano : ciclo de cana-soca (primeira soca)	220
4.5.2.1. Desenvolvimento das canas-de-açúcar após o primeiro corte	221
4.5.2.2. Percentagem de massa seca e de fósforo nas partes aéreas da cana-soca	224
4.5.2.3. Produtividade de cana-de-açúcar e de sacarose	226
4.5.2.4. Monitorização e eficiência da remoção de fósforo	228
4.5.2.5. Acumulação e remoção de fósforo pela cana-soca.....	232
4.5.2.6. Discussão de resultados e conclusões	234
4.6. Ensaio hidráulicos	236
4.6.1. Curvas de DTR e parâmetros de eficiência hidráulica	236
4.6.2. Discussão de resultados e conclusões	240
4.7. Modelos matemáticos e constantes cinéticas de remoção de fósforo	242
4.7.1. Modelos cinéticos de remoção de fósforo	243
4.7.2. Modelos empíricos	245
4.7.3. Discussão de resultados e conclusões	247

CAPÍTULO 5 – APLICAÇÃO PEDAGÓGICA	253
Projecto “Mini-ETAR de Plantas Macrófitas”	
5.1. Pertinência pedagógica e contexto curricular	255
5.2. Desenvolvimento do projecto	256
5.2.1-Introdução	256
5.2.2. Efluente sintético e detergentes	257
5.2.3. Mini-ETAR de Plantas	259
5.2.3.1. Materiais e métodos	259
5.2.3.2. Resultados obtidos	260
5.2.4. Horta vertical	261
5.2.4.1. Materiais e métodos	261
5.2.4.2. Resultados obtidos	263
5.2.5. Eutrofização das águas	264
5.2.5.1. Materiais e métodos	265
5.2.5.2. Resultados obtidos	267
5.3. Avaliação global do projecto	269
5.3.1. Relevância Pedagógica para os alunos e para a comunidade educativa	269
5.3.2. Envolvimento da comunidade educativa	270
5.3.3. Inovação didáctica e criatividade	271
CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS	273
6.1. Introdução	275
6.2. Síntese de conclusões	275
6.2.1. Capacidades de adsorção dos materiais de enchimento	275
6.2.2. Desenvolvimento das canas-de-açúcar em ZHC em clima não tropical	276
6.2.3. Eficiência global da remoção de fósforo e contributo das canas-de-açúcar para a remoção	278
6.2.4. Percentagem e acumulação de fósforo nos caules e folhas das canas-de-açúcar ...	278
6.2.5. Regime de escoamento e eficiência hidráulica	279
6.2.6. Modelos e constantes cinéticas de remoção de fósforo	280
6.2.7. Aplicação pedagógica	281
6.3. Sugestões para trabalho futuro	281

BIBLIOGRAFIA	283
ANEXOS	301
Anexo A - Dados experimentais relativos aos ensaios de adsorção de fósforo	303
Anexo B - Dados da monitorização dos vasos com canas-de-açúcar	306
Anexo C - Dados da monitorização dos tanques com Filtralite e canas-de-açúcar	308
Anexo D - Dados da monitorização dos tanques com enchimentos de tijolo e de calcário, e canas-de-açúcar	310
Anexo E - Dados relativos aos ensaios hidráulicos com traçador (NaCl)	315

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Esquema ilustrativo do transporte de gases através das estruturas vegetais das macrófitas (adaptado de Vymazal et al., 1998)	20
Figura 2.2 – Corte transversal num caule de Jacinto de Água (<i>Eichhornia crassipes</i>), mostrando as zonas lacunares (aerênquimas)	20
Figura 2.3 – Raízes de macrófita (<i>Lobelia dortmanna</i>) com cor avermelhada devido à deposição de hidróxido de ferro (Møller e Sand-Jensen, 2008)	20
Figura 2.4 - Plantas macrófitas emergentes, flutuantes e submersas	21
Figura 2.5 - Esquema de uma ZHC para tratamento de águas residuais, com escoamento sub-superficial (adaptado de Kadlec e Wallace, 2009)	25
Figura 2.6 – Esquema de um arranjo típico de um sistema de tratamento de águas residuais utilizando ZHC (adaptado de Kadlec e Wallace, 2009)	26
Figura 2.7 – Esquema de uma ZHC para tratamento de águas residuais, com escoamento superficial (adaptado de Kadlec e Wallace, 2009)	28
Figura 2.8 – Esquema de uma ZHC para tratamento de águas residuais, com escoamento sub-superficial vertical (adaptado de Kadlec e Wallace, 2009)	29
Figura 2.9 - Plantas ornamentais testadas em ZHC para tratamento de efluentes	34
Figura 2.10 – Valores de $K\tau$ na equação (2.20) em função da percentagem de poluente não removido, para vários números de dispersão (D_n ; $d=D_n$) e cinética de primeira ordem (Metcalf e Eddy, 2003)	68
Figura 2.11 - Perfis gráficos para as isotérmicas de adsorção mais comuns (adaptado de Pino, 2009)	84
Figura 2.12 - Classificação da IUPAC para isotérmicas de adsorção (adaptado de Thommes et al., 2015)	85
Figura 2.13 - Distribuição global de plantações de cana-de-açúcar (Mia, 2007)	115
Figura 2.14 - Pedacos de caules de canas-de-açúcar de diferentes variedades	116
(http://www.agencia.cnptia.embrapa.br , consultado em Julho de 2015)	
Figura 2.15 - Cana-de-açúcar em floração	118
(http://www.jornalcana.com.br , consultado em Julho de 2015)	
Figura 2.16 - Gema primordial e internó associado num caule de cana-de-açúcar	119
Figura 2.17 - Canas cruzadas “pé com ponta” e “nó com entre-nó”	119
Figura 2.18 - Fases de desenvolvimento da cana-de-açúcar (adaptado de FAO, 2013) ..	120
Figura 3.1 – Fragmentos de cascas de ovo antes e depois de calcinadas (à esquerda) e desperdícios de calcário Moleanos antes da sua fragmentação (à direita).....	134

Figura 3.2 – Toletes de cana-de-açúcar. Antes e após a colocação no solo para germinação	136
Figura 3.3 – Tanques das ZHC piloto montadas em 2013 (<i>Campus</i> do IPT)	140
Figura 3.4 – Pormenor do enchimento de tijolo na base dos tanques - ZHC piloto	140
Figura 3.5 - Amostras de caules de cana-de-açúcar grosseiramente cortados e depois de triturados no moinho de facas (à esquerda). Moinho de facas (à direita)	146
Figura 3.6 - Material vegetal a secar em estufa. Raízes das canas das unidades laboratoriais (à esquerda), caules triturados e folhas (à direita).....	146
Figura 3.7 - Cadinhos com amostras calcinadas na mufla (à esquerda) e na placa de aquecimento durante o processo de solubilização com HCl (à direita).....	147
Figura 3.8 - Internós do meio das canas para estimativa do teor de sacarose (°Brix).....	149
Figura 3.9 - Refractómetro de mão para determinação da % de sólidos solúveis (°Brix)....	149
Figura 4.1 - Isotérmicas de Langmuir para os meios de enchimento estudados	161
Figura 4.2 - Isotérmicas de Freundlich para os meios de enchimento estudados	167
Figura 4.3 - Isotérmicas de D-R para os meios de enchimento estudados	171
Figura 4.4 - Tabuleiros contendo canas-de-açúcar ao fim de dois meses (esquerda) e ao fim de três meses (direita) dos toletes terem sido colocados no solo	182
Figura 4.5 - Tolete da cana-de-açúcar ao fim um mês e meio (esquerda) e ao fim de três meses (direita) após terem sido colocados no solo	182
Figura 4.6 - ZHC laboratoriais, com canas-de-açúcar em diferentes fases de desenvolvimento (<i>Campus</i> do IPT). Da esquerda para a direita: vaso com tijolo; vaso com calcário; vaso com Filtralite®NR ; vaso com basalto.....	184
Figura 4.7 - Variação da altura dos caules	186
Figura 4.8 - Variação da área foliar total	186
Figura 4.9 - Variação da taxa de aumento da área foliar	186
Figura 4.10 - Variação da remoção de fósforo	186
Figura 4.11 - Canas-de-açúcar, nos tanques com enchimentos de Filtralite®NR (à esquerda) e de Filtralite®MR (à direita), em diferentes fases de desenvolvimento	194
Figura 4.12 - Canas-de-açúcar com 9 meses, no tanque com Filtralite®NR (à esquerda) e no tanque com Filtralite®MR (à direita). Novembro de 2012 (<i>Campus</i> do IPT)	195
Figura 4.13 - Variação da área foliar média, por cana, durante o período do estudo	195
Figura 4.14 - Variação da altura média dos caules, e da sua taxa de alongamento, durante o período do estudo	195
Figura 4.15 - Caules de cana-de-açúcar cortados no tanque com Filtralite®NR	197

Figura 4.16 - Caules de cana-de-açúcar produzidos no tanque com Filtralite®NR (à esquerda) e no tanque com Filtralite®MR (à direita)	197
Figura 4.17 - Variação da eficiência de remoção de fósforo nos tanques com Filtralite, em 2012	198
Figura 4.18 - Variação da eficiência de remoção de fósforo e da taxa de alongamento dos caules das canas-de-açúcar, para o tanque com Filtralite®NR, em 2012	198
Figura 4.19 - Canas-de-açúcar em diferentes fases de desenvolvimento, plantadas nas unidades piloto com enchimentos de tijolo e de calcário, em 2013	204
Figura 4.20 - Variação da altura média dos caules da cana-planta com a sua idade	205
Figura 4.21 - Variação da taxa média de alongamento dos caules (TEC) da cana-planta com a sua idade	205
Figura 4.22 - Variação do diâmetro médio dos caules da cana-planta com a sua idade	205
Figura 4.23 - Variação da área foliar média da cana-planta com a sua idade	205
Figura 4.24 - Variação da eficiência média de remoção de fósforo nos tanques com enchimentos de tijolo e de calcário, em 2013.....	216
Figura 4.25 - Desenvolvimento de novos rebentos de cana-de-açúcar, em ciclo de primeira soca, no tanque com enchimento de tijolo (em cima) e no tanque com enchimento de calcário (em baixo)	222
Figura 4.26 - Canas-de-açúcar de primeira soca, no tanque com tijolo (T1)	222
Figura 4.27 - Pormenores dos caules antes do corte, apresentando raízes adventícias e restos de caules da cana-planta cortada no ano anterior. Novembro de 2014	223
Figura 4.28 - Variação da eficiência média de remoção de fósforo em 2014	230
Figura 4.29 - Fotografia tirada em Abril de 2015, mostrando rebentos de cana-de-açúcar de terceiro ciclo (segunda soca) no tanque T1 e restos de caules cortados em Novembro de 2013 (primeiro ciclo) e em Novembro de 2014 (segundo ciclo)	235
Figura 4.30 - Curvas de DTR para os tanques com enchimentos de tijolo (T1/T2)	238
Figura 4.31 - Curvas de DTR para os tanques com enchimentos de calcário (T3/T4)	238
Figura 4.32 - Ajuste a uma equação de regressão linear para a remoção de fósforo na ZHC piloto com enchimento de tijolo e canas-de-açúcar (T1)	246
Figura 4.33 - Ajuste a uma equação de regressão linear para a remoção de fósforo na ZHC piloto com enchimento de tijolo (T2)	246
Figura 4.34 - Ajuste a uma equação de regressão linear para a remoção de fósforo na ZHC piloto com enchimento de calcário e canas-de-açúcar (T3)	246
Figura 4.35 - Ajuste a uma equação de regressão linear para a remoção de fósforo nas ZHC piloto com enchimento de calcário (T4)	246

Figura 5.1- Mini-ETAR de plantas. No período de adaptação das plantas (à esquerda) e as unidades com enchimento de calcário e conchas durante o período de monitorização da remoção de fósforo (à direita).....	259
Figura 5.2- Reposição de efluente por alimentação fresca e recolha de amostras para análise, realizadas pelos alunos	260
Figura 5.3 - Horta vertical. Em Abril (à esquerda) e em de Maio (à direita)	261
Figura 5.4 - Alfaces duas semanas após a plantação. Alfaces regadas com água das Mini-ETAR (à esquerda) e alfaces regadas com água da torneira (ao centro e direita)	262
Figura 5.5 - Colheita e pesagem das alfaces, a 6 de Maio	263
Figura 5.6 - Alfaca plantada no substrato de tijolo, apresentando orlas alaranjadas	263
Figura 5.7 - Limpeza e pesagem dos jacintos de água (à esquerda) e planta já limpa evidenciando as raízes novas formadas durante a quarentena (à direita), a 29 de Abril de 2014	265
Figura 5.8 - Preparação das tinas para o estudo da eutrofização, a 29 de Abril de 2014....	265
Figura 5.9 - Secagem das raízes e pesagem dos jacintos de água, a 6 de Maio (à esquerda) e a 27 de Maio (à direita)	266
Figura 5.10 - Monitorização e registo do estado da água e das plantas, a 20 de Maio (à esquerda) e a 6 de Junho (à direita). Rebento novo na tina com maior concentração de fósforo (à direita)	266
Figura 5.11 - Tinas com jacintos de água a 6 de Maio (à esquerda) e a 27 de Maio (à direita).	267
Figura 5.12 - Tinas com lentilhas de água e evidenciando a presença de microalgas (à esquerda) e com um jacinto de água em flor, em Junho de 2014	268

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 - Intervalos de concentração para vários poluentes em águas residuais urbanas e requisitos de descarga em águas naturais (Marecos do Monte e Albuquerque, 2010; Metcalf e Eddy, 2003)	8
Tabela 2.1 - Consumo de energia para diferentes tipos de sistemas de tratamento de águas residuais (Kadlec e Wallace, 2009)	27
Tabela 2.2 - Principais funções das macrófitas nas ZHC para tratamento de efluentes (adaptado de Brix, 1994, 1997; Leto et al., 2013)	31
Tabela 2.3 - Principais mecanismos de remoção de poluentes nas ZHC (adaptado de Brix, 1994, 1997; Vymazal et al., 1998)	36
Tabela 2.4 - Eficiência de remoção de SST em ZHC com escoamento sub-superficial	39
Tabela 2.5 - Eficiência de remoção de matéria carbonada em ZHC com escoamento sub-superficial	42
Tabela 2.6 - Eficiência de remoção de azoto total em ZHC com escoamento sub-superficial	48
Tabela 2.7 - Eficiência de remoção de fósforo total em ZHC com escoamento sub-superficial	55
Tabela 2.8 - Critérios de qualidade microbiológica da água reutilizada na rega para diferentes classes de culturas e linhas de tratamento adequadas	58
Tabela 2.9 - Contributo das macrófitas para a remoção de nutrientes em ZHC por assimilação na biomassa vegetal.....	60
Tabela 2.10 - Eficiência de remoção de poluentes em ZHC com e sem macrófitas	60
Tabela 2.11 - Recomendações para dimensionamento e operação de ZHC para tratamento de efluentes (Wood, 1995; Wu et al., 2015)	62
Tabela 2.12 - Equações de regressão relativas à remoção de fósforo e de azoto totais, em ZHC com escoamento sub-superficial (Rousseau et al.,2004)	63
Tabela 2.13 - Equações de regressão relativas à remoção de SST, CBO ₅ e CQO, em ZHC com escoamento sub-superficial (Rousseau et al.,2004)	64
Tabela 2.14 - Valores de concentração residual para diversos poluentes (Kadlec e Wallace, 2009)	67
Tabela 2.15 - Factores de correcção da temperatura e constantes cinéticas de degradação para vários poluentes (Kadlec e Wallace, 2009; Rousseau et al., 2004; Zurita et al., 2009)	70
Tabela 2.16 - Substâncias utilizadas como traçadores em ensaios hidráulicos (Kadlec e Wallace, 2009; Metcalf e Eddy, 2003)	77
Tabela 2.17 – Capacidades de remoção de fósforo previstas para diversos materiais naturais utilizados em bruto (sem tratamento)	98

Tabela 2.18 – Capacidades de remoção de fósforo previstas para diversos materiais naturais sujeitos a transformações	103
Tabela 2.19 – Capacidade remoção de fósforo previstas para materiais produzidos pelo Homem, resíduos e desperdícios diversos	107
Tabela 2.20 – Área cultivada e produtividade média de cana-de-açúcar para os dez maiores produtores mundiais, entre 2007 e 2012 (FAO, 2013; Landes, 2010; Mia, 2007, USDA, 2012a)	117
Tabela 2.21 – Índices e estados de maturação da cana-de-açúcar	122
Tabela 3.1 – Plano de trabalho experimental e objectivos	127
Tabela 3.2 – Calendarização anual do plano de trabalho experimental	128
Tabela 3.3 – Características das ZHC à escala laboratorial	138
Tabela 3.4 - Características das ZHC à escala piloto com enchimentos de tijolo e de calcário	141
Tabela 4.1 - Algumas características dos meios de enchimento testados.....	155
Tabela 4.2 - Composição química média dos meios de enchimento estudados.....	157
Tabela 4.3 - Valores relativos aos ensaios de adsorção com basalto, calcário e tijolo	158
Tabela 4.4 – Valores relativos aos ensaios de adsorção com casca de ovo (natural e calcinada)	159
Tabela 4.5 – Valores relativos aos ensaios de adsorção com Filtralite [®] MR e Filtralite [®] NR	159
Tabela 4.6 -Valores de pH das soluções aquosas registados no início e no final dos ensaios adsorção de fósforo.....	159
Tabela 4.7 - Parâmetros de Langmuir e termodinâmicos para os materiais testados	162
Tabela 4.8 - Parâmetros de Freundlich para os materiais testados	168
Tabela 4.9 - Parâmetros de Dubinin-Radushkevich (D-R) para os materiais testados	172
Tabela 4.10 - Produção de canas-de-açúcar nos vasos (biomassa fresca)	188
Tabela 4.11 - Percentagem de massa seca nas diversas parte das canas-de-açúcar	188
Tabela 4.12 - Produtividade de caules de canas-de-açúcar e de sacarose	189
Tabela 4.13 - Percentagem de fósforo, base seca, nas diversas parte das canas, produzidas nos vasos	190
Tabela 4.14 – Acumulação fósforo nas canas-de-açúcar produzidas nos vasos.....	191
Tabela 4.15 – Valores médios da última monitorização das canas-de-açúcar, antes do corte em Dezembro de 2012.....	196

Tabela 4.16 – Produtividade de cana-de-açúcar e de sacarose nos tanques com Filtralite.....	197
Tabela 4.17 - Quantidade (g) de fósforo removido nas ZHC com enchimento de Filtralite, em 2012.....	199
Tabela 4.18 – Eficiência média de remoção de fósforo e contributo das canas-de-açúcar, nos tanques com enchimentos de Filtralite, em 2012.	199
Tabela 4.19 – Valores médios da última monitorização da cana-planta antes do corte, em Nov. de 2013.....	207
Tabela 4.20- Percentagens de massa seca e de fósforo nas partes aéreas da cana-planta com 9 meses.....	209
Tabela 4.21 – Produtividade de cana-de-açúcar e de sacarose na cana-planta com 9 meses.	211
Tabela 4.22- Características médias das correntes de entrada e de saída nos tanques com enchimentos de tijolo e de calcário, em 2013.....	214
Tabela 4.23 – Eficiências médias de remoção de fósforo para os tanques com enchimentos de tijolo e de calcário, em 2013.....	215
Tabela 4.24 - Eficiências médias de remoção de fósforo nos tanques T1 e T3 e contributo das canas-de-açúcar, em 2013.....	217
Tabela 4.25 – Valores médios da última monitorização da cana-soca antes do corte, em Nov. de 2014.....	223
Tabela 4.26 - Percentagens de massa seca e de fósforo nas partes aéreas da cana-soca com 9 meses.....	224
Tabela 4.27 – Produtividade de cana-de-açúcar e de sacarose na cana-soca com 9 meses.....	226
Tabela 4.28 - Características médias das correntes de entrada e de saída nos tanques com enchimentos de tijolo e de calcário, em 2014.....	229
Tabela 4.29 - Eficiências médias de remoção de fósforo para os tanques com enchimentos de tijolo e de calcário, em 2014.....	229
Tabela 4.30 - Eficiências médias de remoção de fósforo nos tanques T1 e T3, e contributo das canas-de-açúcar, em 2014.....	233
Tabela 4.31 - Resultados dos ensaios hidráulicos com traçador.....	239
Tabela 4.32 - Constantes cinéticas médias de remoção de fósforo para as ZHC piloto.....	244
Tabela 4.33 – Equações de regressão para a remoção de fósforo nas ZHC piloto estudadas.....	247
Tabela 5.1 - Remoção média de P nas Mini-ETAR, durante os meses de Abril e Maio	261
Tabela 5.2 - Massa das alfaces colhidas na horta vertical, a 6 de Maio	264

Tabela 5.3 - Produção de biomassa de jacintos de água nas três tinas	268
Tabela A1 – Valores relativos aos ensaios de adsorção com fragmentos de basalto.	303
Tabela A2 – Valores relativos aos ensaios de adsorção com fragmentos de calcário.	303
Tabela A3 – Valores relativos aos ensaios de adsorção com fragmentos de tijolo.	303
Tabela A4 – Valores relativos aos ensaios de adsorção com fragmentos de casca de ovo ao natural.	304
Tabela A5 – Valores relativos aos ensaios de adsorção com fragmentos de casca de ovo calcificada.	304
Tabela A6 – Valores relativos aos ensaios de adsorção com Filtralite®MR.	304
Tabela A7 – Valores relativos aos ensaios de adsorção com Filtralite®NR.	305
Tabela B1 – Dados da monitorização da remoção de fósforo total no vaso com enchimento de basalto.	306
Tabela B2 – Dados da monitorização da remoção de fósforo total no vaso com enchimento de calcário.	306
Tabela B3 – Dados da monitorização da remoção de fósforo total no vaso com enchimento de Filtralite®NR.	307
Tabela B4 – Dados da monitorização da remoção de fósforo total no vaso com enchimento de tijolo.	307
Tabela C1 – Valores médios relativos ao desenvolvimento das canas-de-açúcar (ano 2012).	308
Tabela C2 – Dados relativos à remoção de fósforo na ZHC piloto com enchimento de Filtralite®NR (ano 2012).	308
Tabela C3 – Dados relativos à remoção de fósforo na ZHC piloto com enchimento de Filtralite®MR (ano 2012).	309
Tabela D1 - Dados do desenvolvimento das canas-de-açúcar no tanque com tijolo – T1 (ano 2013).	310
Tabela D2 - Dados do desenvolvimento das canas-de-açúcar no tanque com calcário – T3 (ano 2013).	310
Tabela D3 – Dados da remoção de fósforo na ZHC piloto com tijolo e canas-de-açúcar – T1 (ano 2013).	311
Tabela D4 – Dados da remoção de fósforo na ZHC piloto com enchimento de tijolo – T2 (ano 2013).	311
Tabela D5 – Dados da remoção de fósforo na ZHC piloto com calcário e canas-de-açúcar – T3 (ano 2013).	312

Tabela D6 – Dados da remoção de fósforo na ZHC piloto com enchimento de calcário – T4 (ano 2013).	312
Tabela D7 – Dados da remoção de fósforo na ZHC piloto com tijolo e canas-de-açúcar – T1 (ano 2014).	313
Tabela D8 – Dados da remoção de fósforo na ZHC piloto com tijolo – T2 (ano 2014).	313
Tabela D9 – Dados da remoção de fósforo na ZHC piloto com calcário e canas-de-açúcar – T3 (ano 2014).	314
Tabela D10 – Dados da remoção de fósforo na ZHC piloto com calcário – T4 (ano 2014).	314
Tabela E1 – Valores relativos ao ensaio com traçador, no tanque com enchimento de tijolo, sem canas (T1/T2).	315
Tabela E2 – Valores relativos aos ensaios hidráulicos no tanque com enchimento de calcário, sem canas (T3/T4).	316

NOMENCLATURA

Símbolo	Descrição	Dimensões
A	Área superficial do leito	L^2
Ac(ti)	Altura do caule no mento d amostragem ti	L
Ac(ti+1)	Altura do caule no mento d amostragem ti+1	L
B	Parâmetro da isotérmica de Dubinin-Radushkevich	$\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$
°Brix	Percentagem de sólidos dissolvidos no caldo da cana	%
C	Concentração	M L^{-3}
C*	Concentração residual de poluente	M L^{-3}
CBO	Carência bioquímica de oxigénio	M L^{-3}
C _e	Concentração de soluto em equilíbrio na fase líquida	M L^{-3}
C _{in} (ou C1)	Concentração na corrente de entrada	M L^{-3}
C _{out} (ou C2)	Concentração na corrente de saída	M L^{-3}
C _p	Concentração de fósforo na amostra de cinzas solubilizada	M L^{-3}
CQO	Carência química de oxigénio	M L^{-3}
D	Coefficiente de dispersão	$L^2 T^{-1}$
D _n	Número de dispersão	---
DTR	Distribuição de tempos de residência	---
E	Energia de adsorção (isotérmica de Dubinin-Radushkevich)	kJ mol^{-1}
e _{DTR}	Eficiência da distribuição de tempos de residência	---
EP	Equivalente populacional	$\text{g O}_2 \text{ dia}^{-1}$
ETAR	Estação de tratamento de águas residuais	---
e _v	Eficiência volumétrica	---
FAO	Food and Agriculture Organization of the United Nations	---
h	Altura da coluna de água no interior do leito	L
IAF	Índice de área foliar	$L^2 L^{-2}$
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change	---
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry	---
IVBAM	Instituto do Vinho, do Bordado e do Artesanato da Madeira	---
K ₂₀	Constante de degradação à temperatura de 20°C	T^{-1}

K_A	Constante de remoção de 1ª ordem, relativa à área	$L T^{-1}$
$K_{A \text{ média}}$	Constante de remoção de 1ª ordem média, relativa à área	$L T^{-1}$
K_{eq}	Constante de equilíbrio termodinâmico	---
K_F	Constante de Freundlich	$M M^{-1} \cdot (M/L^3)^{1/n}$
K_L	Constante de Langmuir	$L^3 M^{-1}$
K_T (ou K)	Constante de degradação à temperatura T	T^{-1}
K_V	Constante de remoção de 1ª ordem, relativa ao volume	T^{-1}
L	Comprimento da ZHC (ou comprimento da folha +3)	L
L_A	Área foliar total da cana de açúcar	L^2
$L_A(t_i)$	Área foliar da cana no momento de amostragem t_i	L^2
$L_A(t_{i+1})$	Área foliar da cana no momento de amostragem t_{i+1}	L^2
Lab.IPT	Laboratórios do Instituto Politécnico de Tomar	---
M_B	Massa de sólidos (no balão de ensaio de adsorção)	M
L_W	Largura da folha +3, na zona mais larga	L
M_F	Massa de amostra vegetal fresca	M
M_i	Massa total de traçador à entrada do leito	M
M_o	Massa total de traçador à saída do leito	M
M_P	Massa de fósforo na amostra de material vegetal calcinado	M
M_s	Massa de amostra vegetal seca em estufa	M
n	Parâmetro da isotérmica de Freundlich	---
N (ou P)	Número de tanques em série ou Número de folhas verdes da cana-de-açúcar	--- ---
Pe	Número de Peclet	---
PEAASAR	Plano Estratégico de Abastecimento de Água e de Saneamento de Águas Residuais 2000-2006	---
PEAASAR II	Plano Estratégico de Abastecimento de Água e de Saneamento de Águas Residuais 2007-2013	---
PENSAAR 2020	Plano Estratégico de Abastecimento de Água e de Saneamento de Águas Residuais 2014-2020	---
PNGR	Plano Nacional de Gestão de Resíduos	---
Q_H (ou q)	Carga hidráulica	$L T^{-1}$
Q	Caudal	$L^3 T^{-1}$
Q_{in} (Q_1 ou Q_i)	Caudais das correntes de entrada	$L^3 T^{-1}$

Q_{out} (Q_2 ou Q_o)	Caudais das correntes de saída	$L^3 T^{-1}$
R	Constante dos gases perfeitos	$KJ mol^{-1} K^{-1}$
R_L	Parâmetro de equilíbrio (isotérmica de Langmuir)	---
SST	Sólidos totais em suspensão	$L^3 T^{-1}$
t	Tempo	T
T	Temperatura absoluta	K
TAAF	Taxa de aumento da área foliar	$L^2 T^{-1}$
TEC	Taxa de alongamento dos caules	$L T^{-1}$
u	Velocidade superficial de escoamento	$L T^{-1}$
UFC	Unidades formadoras de colónias	---
USDA	United States Department of Agriculture	---
W	Largura da ZHC ou Massa de poluente retido ou Quantidade de soluto adsorvido por massa de sólido	L M $M M^{-1}$
WHO	World Health Organization	---
$W_{máx}$	Quantidade máxima de soluto adsorvido por massa de sólido (isotérmica de Langmuir)	$M M^{-1}$
W_s	Capacidade teórica de saturação do sólido (isotérmica de Dubinin-Radushkevich)	$M M^{-1}$
V	Volume total do leito ou Velocidade real de escoamento	L^3 $L T^{-1}$
V_A	Volume de amostra	L^3
V_{act}	Volume activo do leito	L^3
V_B	Volume de solução (balão de ensaio de adsorção)	L^3
ZHC	Zonas húmidas construídas	---
$\%M_s$	Percentagem de massa seca no material vegetal	%
$\%P$	Percentagem de fósforo no material vegetal, base seca	%
$\%Rem P$	Percentagem de remoção de fósforo	%
ΔG	Variação de energia livre de Gibbs	$kJ mol^{-1}$
Δt	Intervalo de tempo de recolha de amostra	T
Δt_i	Intervalo de tempo entre dois momentos de amostragem	T
ε	Porosidade do leito (ou potencial de Polanyi)	--- ($kJ mol^{-1}$)

λ	Eficiência hidráulica	---
σ^2	Variância da distribuição de tempos de residência	T ²
σ_θ^2	Variância adimensional da distribuição de tempos de residência	---
τ	Tempo de retenção hidráulico real	T
τ_n	Tempo de retenção hidráulico nominal (teórico)	T
θ	Factor de correcção da temperatura ou Tempo adimensional	---

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO GERAL

1.1. Enquadramento e pertinência do tema

A água é um recurso essencial à vida e ao desenvolvimento de diversas actividades e cuja exploração e consumo tem aumentado bastante nos últimos anos, como consequência do aumento da população mundial e da necessidade de produção de diversos bens e serviços, dos quais se destaca a produção de alimentos. A rega agrícola é responsável pelo consumo de cerca de 70% do total de água doce gasta em todo o mundo, podendo atingir os 90% em alguns países (Bdour et al., 2009; Palese et al., 2009). Em Portugal, a agricultura é responsável por cerca de 87% do consumo de água (Marecos do Monte e Albuquerque, 2010).

Os elevados consumos estão muitas vezes associados a utilizações pouco eficientes e a desperdícios. Em Portugal, por exemplo, o desperdício de água estima-se em 40% no sector agrícola, em 30% no sector industrial e em 40% no sector urbano (INE, 2011). Enquanto isto, cerca de 40% da população mundial vive com escassez de água, em alguns casos durante a maior parte do ano, esperando-se que este número aumente nos próximos anos (Adewumi et al., 2010; Ghermandi et al., 2007).

Neste contexto, e sendo garantidos os níveis sanitários adequados, a reciclagem e reutilização de água residuais tratadas na rega agrícola poderá ser uma forma de rentabilizar os recursos hídricos existentes (Bdour et al., 2009; Palese, 2009; WHO, 2006). A recomendação da reutilização de águas residuais tratadas já consta no Decreto-Lei nº152/97, de 19 de Junho. No entanto, esta prática, particularmente na irrigação, ainda é pouco frequente e aceite com alguma relutância. Salientam-se alguns projectos desenvolvidos na região do Algarve com a reutilização de águas residuais tratadas na rega de campos de golfe (Marecos do Monte e Albuquerque, 2010).

No contexto global, Portugal pode considerar-se numa situação privilegiada e algo irresponsável, não só quanto ao consumo de água, tanto em quantidade como em qualidade, utilizando-se água potável para fins menos nobres, mas também em relação à pouca preocupação e falta de consciência de muitos cidadãos em respeitar esse recurso tão valioso que é a água, e o ambiente em geral.

Ainda assim, a situação tem vindo a alterar-se, e mais à custa da imposição de normas e regulamentos do que pela mudança de mentalidades. O número de ETAR em Portugal quase que triplicou nos últimos 40 anos (Galvão, 2009). A necessidade de preservação da qualidade das águas superficiais e subterrâneas motivou a elaboração de directrizes e legislação

comunitária, transpostas para a lei nacional, que impõe limites máximos nas concentrações de poluentes e níveis mínimos de remoção à saída dos sistemas de tratamento. A imposição de limites legais deu origem ao desenvolvimento de diversos projectos com vista à melhoria dos sistemas de recolha e tratamento de águas residuais já existentes e à construção de sistemas novos.

No final dos anos 90 foi desenvolvido, pelo Ministério do Ambiente e Ordenamento do Território, o Plano Estratégico de Abastecimento de Água e de Saneamento de Águas Residuais, PEAASAR (2000-2006). Este plano visou a estruturação do sector de abastecimento de água e de saneamento de águas residuais e fixou para o ano de 2006 a cobertura de 95% da população servida com água potável no domicílio e de 90% da população servida por sistemas públicos de drenagem e tratamento de águas residuais urbanas, em Portugal continental. Em 1999, os níveis de cobertura da população servida situavam-se nos 88% para o abastecimento de água potável, nos 72% para a recolha de águas residuais e nos 55% para o tratamento de águas residuais.

O PEAASAR (2000-2006) deu origem à construção de um grande número de ETAR destinadas a servir pequenas comunidades e populações rurais. Neste contexto, a tecnologia das ETAR de macrófitas apresentou-se como uma opção adequada e este tipo de sistemas teve algum desenvolvimento. Entre 2001 e 2004, o grupo Águas de Portugal foi responsável pela adjudicação de 155 ETAR, sendo 64 baseadas nesta tecnologia (Galvão, 2009).

A tecnologia dos leitos de macrófitas para tratamento de efluentes é relativamente recente. Estes sistemas são também designados por ETAR de plantas, ou ETAR de macrófitas, e também por zonas húmidas construídas (ZHC) para tratamento de efluentes. As primeiras unidades de tratamento de águas residuais baseadas nesta tecnologia, e não apenas destinados à investigação científica, datam dos anos 70 (Galvão, 2009).

Em Portugal, a primeira ETAR de macrófitas foi construída em Viseu, em meados dos anos 70, sendo depois construído outro sistema nas instalações do antigo Instituto Politécnico de Faro, no Algarve. Actualmente este tipo de ETAR está espalhada por todo o país, embora a maior parte se situe na zona centro. Na sua maioria operam com escoamento sub-superficial horizontal e destinam-se a tratamento secundário (Galvão, 2009).

As ZHC constituem uma alternativa aos sistemas convencionais de tratamento de águas residuais. Na maior parte das situações, e quando bem dimensionadas, constituem uma tecnologia mais ecológica e sustentável do que os sistemas convencionais de tratamento,

particularmente para a remoção de fósforo em efluentes domésticos, embora também existam sistemas deste tipo a realizar tratamento primário e secundário e de tratamento de efluentes industriais, nomeadamente para remoção de metais pesados (Calheiros et al., 2007; Kadlec e Wallace, 2009; Oliveira, 1995).

As ZHC são constituídas por leitos, normalmente escavados no solo, que são impermeabilizados e preenchidos com materiais de enchimento, podendo ser plantados, ou não, com macrófitas. O caniço (*Phragmites australis*) é uma das macrófitas mais utilizadas em ZHC, devido à sua grande capacidade de remoção de poluentes e elevada resistência a condições ambientais extremas. Para além do caniço, as tabúas (*Typha sp.*) e os juncos (*Scirpus sp.*) também são plantas bastante utilizadas. O tratamento dos efluentes ocorre à medida que estes atravessam os leitos de plantas. O escoamento pode fazer-se de forma superficial ou sub-superficial. Este último é o mais utilizado por questões sanitárias e de optimização do desempenho da ZHC (Galvão, 2009)

Em 2007, o PEAASAR foi avaliado e revisto, verificando-se que os níveis de atendimento proposto não tinham sido atingidos, situando-se nos 93% para a população com abastecimento de água potável, nos 76% para a população servida por sistemas públicos de recolha de águas residuais e nos 80% para a população servida com sistemas de tratamento.

A partir da revisão do primeiro plano foram definidos os objectivos para o período entre 2007 e 2013, e elaborou-se o PEAASAR II. Neste novo plano, do Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional, mantiveram-se os objectivos nos níveis de atendimento às populações, sublinhando-se a importância da eficácia e rentabilização dos sistemas, e fixou-se um mínimo de 10% para a percentagem de reutilização das águas residuais tratadas.

Neste novo plano deu-se especial relevo à problemática do saneamento básico das pequenas comunidades, frisando-se a necessidade de se adoptarem estratégias e tecnologias sustentáveis e inovadoras que permitam servir as populações, aliando a eficácia ao baixo custo de manutenção e de consumo energético. Nestas comunidades, afastadas dos grandes centros urbanos e dos sistemas centralizados de tratamento de águas residuais, e sem sistemas colectores, a solução mais sustentável para o tratamento de efluentes passaria pela construção de pequenos sistemas locais de tratamento, prevendo-se assim a construção de um número elevado de ETAR baseadas na tecnologia dos leitos de macrófitas (Galvão, 2009).

No documento relativo ao PEAASAR II considera-se também como estratégica a investigação e o desenvolvimento de tecnologias de tratamento avançado que promovam a recuperação de materiais. Incentiva-se o desenvolvimento de tecnologias para a produção de água segura, em particular a partir de fontes não convencionais, como água salgada e águas residuais; o tratamento de águas residuais de acordo com os limites legais estabelecidos; e a recuperação de substâncias com valor acrescentado, para posterior utilização, a partir das águas residuais.

Em 2015 ficou concluído o documento relativo a um novo plano estratégico, o PENSAAR 2020, para o horizonte 2014-2020. Neste documento consta a avaliação feita ao plano anterior, verificando-se que tinha sido atingido o objectivo do abastecimento de água potável às populações, mas não o objectivo relativo ao saneamento de águas residuais, que ficou apenas pelos 81%, em que a maior parte da população não servida por sistemas de drenagem e tratamento de águas residuais situava-se em regiões com pequenos aglomerados de baixa densidade populacional. Relativamente à reutilização de águas residuais, o objectivo também não tinha sido atingido, ficando-se pelos 0,1%.

Neste contexto, as ETAR de macrófitas assumem um papel relevante no âmbito dos objectivos operacionais definidos no PENSAAR 2020, particularmente no que diz respeito ao aumento da acessibilidade física ao serviço de saneamento de águas residuais, indicando-se a construção de sistemas simplificados, como leitos de macrófitas, como uma forma de viabilizar economicamente a construção de sistemas de tratamento nas pequenas comunidades mais isoladas.

Também o Plano Nacional de Gestão de Resíduos (PNGR) para o horizonte 2014-2020, publicado em Março de 2015, sublinha a necessidade de o desenvolvimento económico, social e ambiental seguir o caminho de uma Economia Verde, designadamente assente em tecnologias mais limpas, em energias renováveis e gestão de resíduos preferencialmente em ciclo fechado e com valorização e/ou reutilização dos mesmos, e práticas agrícolas e florestais sustentáveis.

As ZHC para tratamento de efluentes vão ao encontro das directrizes referidas anteriormente, pois são bastante competitivas relativamente aos sistemas convencionais de tratamento, exigindo menos materiais, menos reagentes químicos e menos consumo energético. Para além disso, têm encargos reduzidos de operação e de manutenção, não sendo necessária mão-de-obra especializada, ao contrário do que acontece com outros sistemas de

tratamento. A sua construção também é relativamente simples. A estes aspectos junta-se ainda a baixa produção de lamas.

A utilização de tecnologias que minimizem a produção de lamas são apontadas no PEAASAR II como soluções a privilegiar, uma vez que a quantidade de lamas produzidas actualmente em ETARs em Portugal continental ronda as 200 mil toneladas por ano.

O excesso de produção de lamas com elevada carga química é uma das desvantagens apontadas aos métodos convencionais de remoção de fósforo, que recorrem à adição de sais de ferro e de alumínio (De-Bashan e Bashan, 2004; Karageorgiou et al., 2007). Em contrapartida, quando são bem dimensionadas e utilizando um adequado material de enchimento dos leitos, as ZHC para tratamento de efluentes são eficazes na remoção de nutrientes, como azoto e fósforo, sem a elevada produção de lamas.

O fósforo e o azoto são nutrientes fundamentais ao desenvolvimento dos ecossistemas aquáticos mas em excesso são a principal causa de eutrofização (Vohla et al., 2011). A maior parte do fósforo presente nas águas residuais tem origem nas escorrências de efluentes agrícolas, devido ao uso de fertilizantes, e também nos efluentes domésticos, devido à utilização de detergentes.

Em Portugal tem sido feito um esforço no sentido de se diminuir a utilização de fertilizantes agrícolas, tendo-se verificado nos últimos anos um decréscimo significativo no balanço de nutrientes. Este balanço é dado pela diferença entre a quantidade de nutrientes incorporados no solo e a quantidade removida pelas plantas, tendo-se registado entre os anos de 2000 e de 2012 uma diminuição de 81,9% relativamente ao azoto e uma diminuição de 75,8% relativamente ao fósforo (REA, 2014). No entanto, em 2012 este balanço ainda registou um excesso de 6 kg de azoto e de 2 kg de fósforo por hectare de superfície agrícola utilizada (REA, 2014).

A remoção de fósforo de águas residuais é uma preocupação cada vez maior tanto ao nível ambiental, com vista à protecção das águas naturais, como ao nível da sua recuperação, dado ser um recurso finito e fundamental na produção de fertilizantes agrícolas.

A preocupação crescente com as questões ambientais e a necessidade de preservar os recursos naturais tem conduzido a legislação cada vez mais exigente. O Decreto-Lei nº152/97, de 19 de Junho, transpõe para a lei nacional a Directiva 91/271/EEC, de 21 de Maio. Neste decreto faz-se a distinção entre águas naturais sensíveis e em risco de eutrofização e águas menos sensíveis e definem-se dois tipos de requisitos de descarga: o requisito da percentagem

mínima de remoção de poluente, relativamente à sua carga à entrada da estação de tratamento, e o requisito da concentração máxima de poluente permitida na descarga dos efluentes tratados. O cumprimento do Decreto-Lei nº152/97 far-se-á através do critério da percentagem mínima de remoção ou através do critério da concentração máxima permitida (tabela 1.1).

No caso de águas sensíveis que recebem efluentes tratados provenientes de aglomerados populacionais superiores a 10.000 equivalentes populacionais (EP), é exigido um controlo e tratamento mais rigoroso, incluindo azoto ou fósforo, ou ambos, consoante a situação local, antes da descarga em águas naturais, o que não é exigido em caso de descargas em águas receptoras menos sensíveis.

As directrizes comunitárias tem vindo a tornar-se cada vez mais exigentes, assim como a lei nacional. Com o Decreto-Lei nº147/2004, de 22 de Junho, e seguindo o princípio da precaução, as exigências de remoção de fósforo e/ou azoto passaram a incluir também as águas residuais de dimensão inferior a 10.000 EP, quando a descarga é feita directamente em zonas sensíveis ou na respectiva área de influência, dependendo do contexto e exigências ambientais locais. Neste decreto também é feita uma actualização da lista de zonas sensíveis e de zonas menos sensíveis que constava do Decreto-Lei nº152/97.

Tabela 1.1 - Intervalos de concentração para vários poluentes em águas residuais urbanas e requisitos de descarga em águas naturais (Marecos do Monte e Albuquerque, 2010; Metcalf e Eddy, 2003).

Tipo de poluentes (parâmetros)	Concentração de poluentes (mg L ⁻¹)				Requisitos de descarga ^[1]	
	Águas residuais não tratadas		Após tratamento		Remoção mínima ^[2] (%)	Conc. máxima permitida (mg L ⁻¹)
	Intervalo de ocorrência	Valor típico em Portugal	primário	secundário		
SST	90-430	190	80-140	10-50	90	35
CBO ₅ (20°C)	220-400	290	100-250	20-40	70 - 90	25
CQO	500-1000	608	200-500	80-140	75	125
Azoto total	40-85	60	30-50	5-15	70 - 80	15 ^[3] 10 ^[4]
Fósforo total	4-32	8,5	10-15	5-10	80	2 ^[3] 1 ^[4]

^[1] Decreto-Lei nº152/97, de 19 de Junho e Decreto-Lei nº 198/2008 de 8 de Outubro. Serão aplicados os valores da concentração ou da percentagem de remoção; ^[2] Em relação à carga do efluente; ^[3] Limite máximo de descarga para águas residuais provenientes de aglomerados populacionais com 10.000-100.000 EP, em águas naturais sensíveis e sujeitas a eutrofização; ^[4] Limite máximo de descarga para águas residuais provenientes de aglomerados populacionais com mais de 100.000 EP, em águas naturais sensíveis sujeitas a eutrofização.

EP: Equivalente populacional; corresponde à carga orgânica biodegradável com uma CBO₅ de 60 g de oxigénio por dia

Com o Decreto-Lei nº198/2008, de 8 de Outubro, impôs-se a obrigatoriedade de aplicar simultaneamente para o fósforo e para o azoto os requisitos a que devem obedecer as descargas de água residuais urbanas provenientes de aglomerações de dimensão superior a 10.000 EP, quando localizadas em zonas sensíveis sujeitas a eutrofização.

A sustentabilidade das ZHC para tratamento de efluentes é reforçada se forem utilizados materiais de baixo custo para o enchimento dos leitos. A escolha destes materiais é fundamental para a eficácia da ZHC, especialmente em relação à remoção de fósforo, e para a sua viabilidade económica, pois o custo do enchimento constitui a parcela mais significativa do investimento de capital na construção de um leito de macrófitas e um dos entraves ao desenvolvimento desta tecnologia. As grandes áreas necessárias à instalação das ZHC é outro constrangimento (Guan et al., 2009), que normalmente não se coloca no caso de zonas rurais, onde há mais terreno disponível.

Assim, a selecção do material de enchimento é crucial para a viabilidade das ZHC e deve seguir critérios de desempenho, acessibilidade e preço. Os resíduos e desperdícios de diversas actividades industriais, assim como os materiais naturais, são aqueles que oferecem um melhor compromisso entre eficácia e preço e constituem uma opção mais económica do que a utilização de materiais produzidos especialmente para o efeito, tais como argilas expandidas e outros.

As plantas macrófitas constituem um dos componentes fundamentais das ZHC, contribuindo directa e indirectamente para a remoção de poluentes. Para além disto, a biomassa vegetal produzida poderá ser ainda uma mais-valia proporcionada por estes sistemas de tratamento, caso sejam seleccionadas plantas de maior valor económico do que as tradicionais macrófitas e que sejam também eficazes na remoção de poluentes, para além de se adaptarem a leitos inundados.

Neste contexto, são diversos os trabalhos desenvolvidos com plantas ornamentais, existindo algumas ZHC reais com este tipo de plantas, inclusivamente em Portugal (Calheiros et al., 2015). Para além do valor estético, a produção e comercialização de plantas e flores em harmonia com o tratamento terciário de efluentes poderá proporcionar alguma fonte de rendimento.

A conversão energética da biomassa produzida é outra das opções, em particular no caso de macrófitas tradicionais como o caniço. Neste caso, a queima directa ou a

transformação prévia da biomassa vegetal em material prensado (briquetes e pelets) são ainda as opções mais frequentes (Fengmin e Mingquan, 2011; Thabout et al., 2015).

A transformação da biomassa celulósica em biocombustíveis líquidos, como o bioetanol de segunda geração ainda não é uma opção economicamente viável para a conversão em grande escala (FAO, 2008; WWDR, 2014). No entanto, com a utilização de uma cultura energética, como a cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*), seria possível aliar o tratamento de efluentes à produção de matéria-prima para a produção de bioetanol de primeira geração, assente em tecnologia já bem amadurecida.

O bioetanol de primeira geração pode produzir-se a partir da fermentação de materiais ricos em amido ou em sacarose. Sendo o amido obtido a partir de grãos de diversos cereais, esta é a matéria prima mais utilizada nos Estados Unidos da América, na Europa e na China. O Brasil, a Índia e a Colômbia utilizam essencialmente a cana-de-açúcar (FAO, 2008; Vohra, 2013).

Do bioetanol produzido mundialmente, cerca de 70% é utilizado nos transportes. No entanto, esta quantidade corresponde a uma fracção muito pequena do consumo de combustíveis líquidos no sector dos transportes. Em 2005, o consumo de biocombustíveis (bioetanol e biodiesel) no sector dos transportes foi de 0,9% do consumo total, projectando-se um consumo entre 3 a 3,5% em 2030 (FAO, 2008).

A maior parte das necessidades energéticas, tanto nos transportes como noutros ramos de actividade, são actualmente supridas à custa de combustíveis fósseis. Estes contribuem para cerca de 80% do consumo energético total, prevendo-se um aumento para os 82% até ao ano de 2030. Este aumento dever-se-á essencialmente à custa do consumo de carvão em detrimento do consumo de petróleo (FAO, 2008; IPCC, 2014; WWDR, 2014). O carvão é o combustível fóssil cuja queima produz maior quantidade de CO₂, pelo que esta tendência no aumento do seu consumo representa um retrocesso rumo à descarbonização gradual da economia, que se tinha vindo a fomentar nos últimos anos (IPCC, 2014).

Os maiores consumidores de energia e os responsáveis pela maior parte das emissões de gases com efeito de estufa são os países mais desenvolvidos e com estilos de vida assentes num grande consumismo. Em 2010, um grupo de apenas dez países foi responsável por 70% das emissões globais de CO₂ (IPCC, 2014).

A concentração de CO₂ na atmosfera depende essencialmente da sua taxa de emissão. Devido ao seu elevado tempo de vida (entre 50 a 200 anos), os efeitos das emissões de CO₂

fazem-se sentir durante muitos anos após a sua produção. Isto significa que a temperatura média do planeta e o nível do mar continuarão a subir, mesmo após a eliminação das fontes emissoras de CO₂ (Baird e Cann, 2005).

O IPCC tem apontado vários cenários possíveis relativamente à emissão de gases com efeito de estufa e à concentração de carbono na atmosfera, para o final do Séc. XXI, tendo em conta vários factores, como o desenvolvimento económico e social, a maior ou menor utilização de energias renováveis e o aparecimento de novas tecnologias que, entre outros aspectos, possam melhorar o controlo das emissões de CO₂. Os vários cenários consideram emissões entre 0,6 e 3,4 vezes superiores às actuais, conduzindo a concentrações atmosféricas equivalentes de CO₂ entre 450 e 1000 ppm, e um aumento global da temperatura entre 2,0 e 4,5°C, relativamente a 1990 (IPCC, 2001, 2014).

Aumentos da temperatura global do planeta superiores a 2,0°C poderão causar impactes severos imprevisíveis e irreversíveis nos ecossistemas e nas pessoas. No entanto, mesmo aumentos abaixo dos 2,0°C até 2100, relativamente à época pré-industrial, exigem acções urgentes e, quanto mais tarde forem tomadas medidas, maiores serão os riscos, os custos e os desafios tecnológicos, económicos e sociais (IPCC, 2014). Actualmente as emissões são de $49 \pm 4,5$ Gton de CO₂ equivalente e deverão baixar entre 41 a 72% até 2050 e entre 78 a 118% até 2100, caso contrário é provável que o aumento global da temperatura da Terra seja superior a 2,0°C até 2100 (IPCC, 2014).

As emissões globais de gases com efeito de estufa e a sua concentração na atmosfera tem vindo a aumentar desde a época pré-industrial (anos 1750-1800) até aos dias de hoje. Relativamente ao CO₂, a concentração situava-se nos 280 ppm e actualmente é cerca de 391 ppm, o que corresponde a um aumento de 40%. Para além do CO₂ também a concentração na atmosfera de outros gases com efeito de estufa, como o CH₄ e o N₂O, tem vindo a aumentar. No entanto, a maior parte das emissões dizem respeito ao CO₂, que é responsável por 76% da totalidade das emissões, seguido do CH₄, que é responsável por 16% (IPCC, 2014).

Da totalidade das emissões de gases com efeito de estufa, cerca de 78% deve-se à queima de combustíveis fósseis e a processos industriais, como a produção de cimento, e cerca de 24% deve-se a alterações no uso do solo, como a desflorestação, a utilização de fertilizantes e emissões provenientes de explorações agro-pecuárias (IPCC, 2014).

Como resultado do aumento da concentração na atmosfera de gases com efeito de estufa, que actualmente é de 2,0 ppm por ano, a temperatura média do planeta já aumentou,

em média, 0,85°C relativamente a 1880; o nível médio do mar já subiu cerca de 19 cm e as suas águas tornaram-se 26% mais ácidas, como consequência da absorção de CO₂ pelos oceanos. Estes absorvem cerca de 50% das emissões antropogénicas de CO₂, permanecendo cerca de 40% na atmosfera. O restante CO₂ é captado pelos solos e pelas plantas (IPCC, 2001, 2014).

A utilização de biocombustíveis, em alternativa aos combustíveis fósseis representa um forte contributo para a diminuição das emissões de gases com efeito de estufa. Esta diminuição pode situar-se entre diversos valores consoante as práticas adoptadas na produção e processamento da matéria-prima até à obtenção do biocombustível final. Com um ciclo de vida optimizado, a utilização de bioetanol em vez de gasolina poderá reduzir as emissões entre 70 a 90%, no caso de a matéria-prima ser a cana-de-açúcar; entre 40 a 60% no caso de ser beterraba sacarina e entre 20 a 35% no caso de se utilizar milho. A utilização de biodiesel produzido a partir de óleo de palma poderá reduzir as emissões entre 60 a 83% e utilizando a canola como matéria-prima, as reduções estarão entre 40 e 60% (FAO, 2008; IPCC, 2014).

No entanto, a utilização de terrenos para a produção de culturas energéticas nunca deverá inviabilizar a produção de alimentos, nem será admissível a utilização de cereais como matéria-prima para os biocombustíveis, colocando em risco a segurança alimentar das populações mais desfavorecidas (FAO, 2008; IPCC, 2014; WWDR, 2014).

Com o trabalho que agora se apresenta pretende dar-se um contributo para o estudo e desenvolvimento de soluções integradas, mais sustentáveis e ecológicas, aliando a tecnologia dos leitos de macrófitas à produção de cana-de-açúcar, uma cultura energética de grande importância, que é actualmente a principal fonte de matéria-prima do bioetanol e que poderá ser um forte aliado na diminuição das emissões de CO₂ e no combate às alterações climáticas.

1.2. Objectivos

O objecto principal desta tese é a utilização de ZHC para a remoção de fósforo, em que é dado especial destaque à utilização de materiais de baixo custo para o enchimento dos leitos, assim como à plantação de cana-de-açúcar em substituição das macrófitas tradicionais, numa perspectiva de valorização da biomassa vegetal produzida, particularmente a sua conversão em bioetanol.

Os objectivos específicos consistiram na determinação das capacidades de remoção de fósforo de alguns resíduos e desperdícios industriais, com vista à sua potencial utilização como materiais de enchimento, e na avaliação da adaptação e desenvolvimento das canas-de-açúcar em leitos inundados, assim como o seu contributo para a eficácia de sistemas vocacionados para remoção de fósforo, tendo em vista a sua utilização nas ZHC.

Para além da pesquisa bibliográfica sobre os temas de interesse para a investigação, o trabalho desenvolveu-se em diversas fases e objectivos intermédios que a seguir se enumeram:

1. Realização de ensaios de adsorção de fósforo para os materiais seleccionados: fragmentos de calcário, de tijolo, e de basalto; cascas de ovo naturais e calcinadas; Filtralite[®]MR; e Filtralite[®]NR.
2. Ajuste dos valores experimentais obtidos para os diversos materiais às isotérmicas de Langmuir, de Freundlich e de Dubinin-Radushkevich e determinação das capacidades teóricas de remoção de fósforo e das respectivas energias de adsorção.
3. Plantação de pedaços de caules de canas-de-açúcar para produção de plantas novas para utilização nas diversas fases da investigação.
4. Montagem de ZHC à escala laboratorial, com enchimentos constituídos por alguns dos materiais testados e plantados com canas-de-açúcar. Monitorização da remoção de fósforo e do desenvolvimento das canas-de-açúcar.
5. Avaliação da resistência das canas-de-açúcar à passagem do Inverno.
6. Avaliação da adaptação e desenvolvimento das canas-de-açúcar em ZHC piloto com meios de enchimento de argilas expandidas reutilizadas.
7. Montagem de ZHC à escala piloto (tanques de PVC) com enchimentos de fragmentos de calcário e fragmentos de tijolo e plantadas com canas-de-açúcar. Monitorização da remoção de fósforo e do desenvolvimento das canas-de-açúcar.
8. Corte das canas-de-açúcar e avaliação da sua produtividade e do teor de sacarose presente no caldo dos caules (°Brix).
9. Determinação da percentagem de massa seca e da percentagem de fósforo nas raízes, nos caules e nas folhas das canas-de-açúcar.
10. Determinação da quantidade de fósforo acumulado nas canas-de-açúcar e avaliação do seu contributo para a remoção total de fósforo do efluente tratado.

11. Realização de ensaios hidráulicos nos tanques com enchimentos de fragmentos de tijolo e de fragmentos de calcário e determinação das curvas de DTR. Determinação dos tempos de residência médios e de parâmetros de eficiência hidráulica. Avaliação do regime de escoamento hidráulico.
12. Ajuste dos valores experimentais da monitorização da remoção de fósforo a modelos empíricos (equações empíricas de regressão), a modelos cinéticos de primeira ordem e ao modelo dos N tanques em série (N-TIS). Determinação das constantes cinéticas de remoção e do valor de N (número de tanques em série).
13. Realização de actividades pedagógicas com alunos do Ensino Básico no âmbito dos temas: eutrofização das águas naturais; tratamento de águas residuais utilizando a tecnologia dos leitos de macrófitas; e reutilização das águas residuais tratadas na rega agrícola (Projecto Mini-ETAR de Plantas Macrófitas).
14. Escrita de artigos e comunicações para divulgação de resultados da investigação.

1.3. Estrutura da tese

Esta tese é composta por sete capítulos (incluindo a bibliografia) e cinco anexos.

No Capítulo 1 faz-se um enquadramento do tema, salientando-se a sua pertinência nos contextos sociais, económicos e ambientais actuais.

No Capítulo 2 faz-se uma revisão de bibliografia relacionada com os diversos tópicos de interesse nesta investigação, com especial destaque para os vários componentes das ZHC assim como para as várias tipologias destes sistemas, mecanismos e eficiências de remoção de poluentes.

Uma parte considerável deste capítulo aborda também a questão dos estudos de adsorção e da determinação das isotérmicas, como ferramenta importante para a selecção dos materiais mais indicados para enchimento dos leitos. Apresentam-se valores obtidos em vários estudos para a remoção de fósforo, utilizando diversos tipos de materiais de enchimento. Relativamente à fundamentação teórica é dada especial atenção aos modelos das isotérmicas de Langmuir, de Freundlich e de Dubinin-Radushkevich (D-R).

O Capítulo 2 termina com alguns aspectos históricos e culturais da produção e transformação da cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*) e refere-se a importância dos portugueses e da Ilha da Madeira na disseminação desta cultura no mundo ocidental.

No Capítulo 3 apresentam-se os materiais, procedimentos e métodos analíticos aplicados na realização do trabalho e no Capítulo 4 encontram-se os resultados obtidos e a respectiva discussão. Em primeiro lugar são apresentados os resultados obtidos na caracterização dos meios de enchimento estudados e dos respectivos estudos de adsorção, seguindo-se depois os resultados das monitorizações das ZHC. Por fim apresentam-se os resultados dos ensaios hidráulicos e a determinação das constantes específicas dos modelos de remoção de fósforo.

Para cada secção de resultados, os valores obtidos são analisados e comparados com valores encontrados na bibliografia consultada, fazendo-se no final uma discussão, onde se tiram as conclusões sobre os resultados obtidos.

O Capítulo 5 é dedicado ao desenvolvimento do projecto escolar “Mini-ETAR de Plantas Macrófitas”, que foi realizado com alunos do Ensino Básico. Neste capítulo descrevem-se as actividades que foram realizadas com alunos, assim como o contexto da sua realização. São também apresentados os resultados obtidos nas diversas actividades e um balanço global feito ao projecto.

No Capítulo 6 apresenta-se uma síntese crítica das principais conclusões retiradas deste trabalho e fazem-se algumas sugestões para possíveis investigações a desenvolver futuramente.

O capítulo 7 é dedicado à bibliografia necessária para o desenvolvimento do projecto de doutoramento.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DA BIBLIOGRAFIA

2.1. Zonas húmidas naturais e zonas húmidas construídas (ZHC)

2.1.1. Introdução

As zonas húmidas podem dividir-se em naturais e artificiais, ou construídas. São constituídas por sistemas em que a matriz sólida se encontra inundada ou saturada de água durante a maior parte do ano. As zonas húmidas naturais localizam-se normalmente em terrenos baixos, perto de fontes, rios e leitos de cheia. A saturação dos solos pode ocorrer por águas superficiais ou subterrâneas.

Os poros dos solos alagados estão preenchidos com água, em vez do ar que preenche os interstícios dos terrenos não alagados. O oxigénio é pouco solúvel em água e a sua difusão através do solo saturado não é suficientemente rápida para repor o gás consumido pelos microrganismos existentes no solo e para suprir as necessidades respiratórias das raízes da maior parte das plantas. Criam-se assim condições anaeróbias ou anóxicas (Brix, 1997), com excepção para uma pequena camada à superficial, em contacto directo com a atmosfera.

A generalidade das plantas terrestres não sobrevive muito tempo em terrenos alagados, nos quais existe uma vegetação típica dominante constituída por plantas bem adaptadas a solos saturados e com pouco oxigénio, designadas por macrófitas. As macrófitas têm caules e raízes com estruturas porosas, os aerênquimas, através dos quais a resistência ao transporte de gases é baixa e que permitem o fluxo de oxigénio desde as folhas até à ponta das raízes (figuras 2.1 e 2.2) (Deng et al., 2009; Møller e Sand-Jensen, 2008; Vymazal et al., 1998).

Através dos aerênquimas é transportado oxigénio desde as partes aéreas até às raízes da plantas e no sentido inverso são transportados e libertados na atmosfera subprodutos da respiração, metano e outros gases gerados no solo, que seriam tóxicos e prejudiciais ao desenvolvimento das plantas (figura 2.1) (Brix, 1997; Colmer, 2003; Vymazal et al., 1998).

Com este sistema de transporte especializado, as macrófitas conseguem oxigenar a zona das raízes, criando pequenas regiões aeróbias na rizosfera, num ambiente que é globalmente anaeróbio. Isto origina ambientes físico-químicos diferenciados que permitem a instalação e desenvolvimento de uma grande variedade de microrganismos, em relação simbiótica com as plantas, que alteram os constituintes das águas poluídas utilizando-os para o seu crescimento e reprodução (Brix, 1997).

A libertação de oxigénio pelas raízes das macrófitas também permite a oxidação de espécies que, de outro modo, seriam tóxicas para as plantas, como é o caso do Fe^{2+} . A

oxidação deste íão produz a formação de crostas avermelhadas (de ferro oxidado) sobre as raízes das macrófitas (figura 2.3), evitando a sua absorção por parte das plantas.

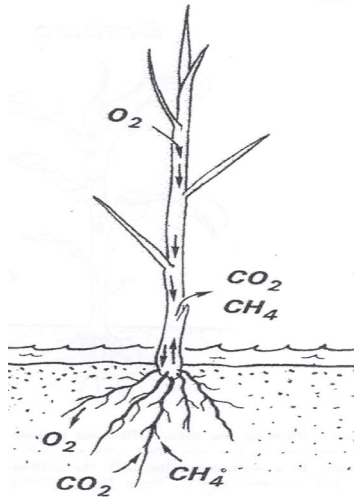


Figura 2.1 – Esquema ilustrativo do transporte de gases através das estruturas vegetais das macrófitas (adaptado de Vymazal et al., 1998).



Figura 2.2 – Corte transversal num caule de jacinto de água (*Eichhornia crassipes*), mostrando as zonas lacunares (aerênquimas).

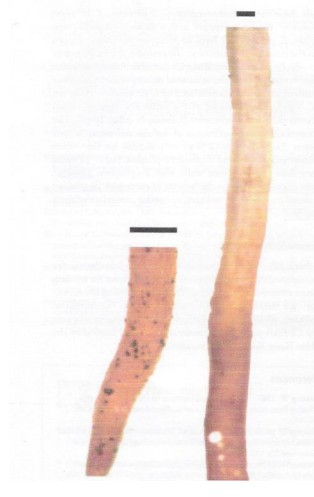


Figura 2.3 – Raízes de macrófita (*Lobelia dortmanna*) com cor avermelhada devido à deposição de hidróxido de ferro (barra=300 μm) (Møller e Sand-Jensen, 2008).

A criação de ambientes diferenciados na rizosfera e no substrato sólido, assim como o desenvolvimento de microrganismos, que aderem à matriz sólida e às raízes das macrófitas, promovem a ocorrência de transformações químicas, físicas e biológicas nos poluentes da água, que é naturalmente depurada. Algumas macrófitas, como o junco *Schoenoplectus*, libertam substâncias com propriedades antibióticas, através das raízes (Brix, 1997), o que representa um contributo adicional para a eliminação de microrganismos patogénico e para o tratamento de água poluídas.

Nas zonas húmidas construídas (ZHC) para tratamento de efluentes procura tirar-se partido da capacidade auto-depurativa das zonas alagadas naturais, de forma optimizada e controlada, nomeadamente através da selecção de plantas macrófitas e de materiais adequados para a matriz sólida.

As macrófitas, podem, de acordo com a sua morfologia e fisiologia, dividir-se em macrófitas emergentes, macrófitas flutuantes e macrófitas submersas. Na figura 2.4 encontram-se fotografias de algumas macrófitas. Algumas das suas características são as seguintes (Kadlec e Wallace, 2009; Oliveira, 1995):

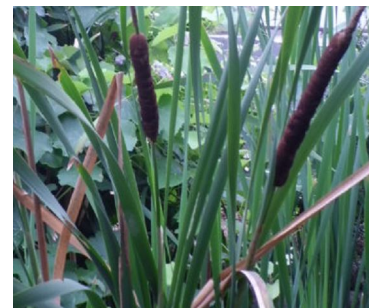
- **Macrófitas emergentes** – Encontram-se normalmente nas margens de lagos, lagoas e linhas de água. Estão enraizadas no solo, ficando as raízes e uma porção dos caules submersos, no entanto as folhas e a maior parte dos caules estão fora de água. As canas (*Arundo donax L.*) e caniços (*Phragmite sp.*), as tabúas (*Thypha sp.*), os juncos (*Scirpus sp.*) e o lírio dos pântano (*Ísis pseudocorus*) são exemplos de macrófitas emergentes.
- **Macrófitas flutuantes** – Estas plantas flutuam à superfície da água e têm a maior parte dos caules e folhas fora dela. Podem estar enraizadas no solo, como no caso dos nenúfares (*Nymphaea sp.*) ou não, como caso do jacinto de água (*Eichhornia crassipes*).
- **Macrófitas submersas** – Como a própria designação indica, estas plantas encontram-se abaixo da linha de água, embora os órgãos reprodutores estejam muitas vezes à superfície ou acima da água. Encontram-se na zona fótica a diversas profundidades, consoante a espécie, e podem ou não estar fixas ao leito. Exemplos de macrófitas submersas bastante conhecidas são a elódea (*Elodea canadensis*), fixa ao leito, e os limos (*Potamogeton sp.*), que flutua livremente.



Junco



Canas



Tabúa



Lírio dos pântanos



Jacinto de água



Elódea

Figura 2.4 - Plantas macrófitas emergentes, flutuantes e submersas.

Algumas macrófitas adaptam-se às condições de alagamento do solo, podendo ocorrer como macrófitas emergentes, flutuantes ou submersas. No entanto, há sempre uma ocorrência que é dominante, e é com base nessa que se classifica a planta (Kadlec e Wallace, 2009).

A ocorrência de plantas macrófitas, é o melhor indicador visual para a identificação de terrenos alagados (Brix, 1997; Kadlec e Wallace, 2009; Verhoeven e Meuleman, 1999). No nosso país as mais vulgares são as canas e caniços, os juncos e as tabúas, também conhecidas por espadanas ou foguetes. As tabúas e o lírio dos pântanos são muito frequentes junto de linhas de água.

2.1.2. Mecanismos de adaptação das plantas a solos alagados

As plantas têm diversos mecanismos de adaptação e sobrevivência em solos alagados e sem oxigénio. O desenvolvimento de aerênquimas constitui uma das estratégias mais importantes (Colmer, 2003; Deng et al., 2009), tal como já foi referido anteriormente. Por outro lado, as raízes das macrófitas também consomem menos oxigénio na respiração do que as raízes das plantas terrestres, o que constitui também uma estratégia de sobrevivência em ambientes pouco oxigenados (Colmer, 2003; Gries et al., 1990).

Para além disto, a libertação de oxigénio para os sedimentos circundantes é feita essencialmente nas pontas das raízes, ou seja, nas zonas mais jovens e que vão perfurando o solo (Deng et al., 2009; Møller e Sand-Jensen, 2008). Este mecanismo permite às plantas levarem oxigénio a toda a raiz, sem o perderem ao longo do percurso, o que é possível devido a uma adaptação das plantas que se traduz no aumento da densidade das células que revestem as raízes, contribuindo para uma espécie de impermeabilização das mesmas (Smolders e Roelofs, 1996). Esta impermeabilização não ocorre nas pontas das raízes, permitindo as trocas gasosas e a absorção água e de nutrientes do meio circundante (Deng et al., 2009).

Nas raízes das plantas terrestres não existe uma barreira tão desenvolvida à perda radial de oxigénio e o gás acaba por se perder precocemente para o meio envolvente. No caso do meio ser pobre em oxigénio, como se verifica nos solos alagados, as raízes das plantas terrestres não sobrevivem muito tempo (Colmer, 2003; Deng et al., 2009).

Assim, as plantas macrófitas libertam oxigénio essencialmente através das pontas das raízes permitindo a sua respiração e desenvolvimento até zonas mais profundas dos solos e sedimentos alagados, nos quais não existe oxigénio e onde as raízes das plantas terrestres não

se conseguem desenvolver (Brix, 1997; Colmer, 2003; Deng et al., 2009; Smolders e Roelofs, 1996; Vymazal et al., 1998).

Para além da resistência à perda radial de oxigénio, a percentagem de vazios existentes nas raízes e nos caules das plantas macrófitas (figura 2.2) é superior àquela que existe nas plantas terrestres, embora tanto em plantas terrestres como em macrófitas, a percentagem de vazios aumente quando as plantas são sujeitas a ambientes pobres em oxigénio, o que revela alguma capacidade de adaptação, tanto das macrófitas como das plantas terrestres (Colmer, 2003; Møller e Sand-Jensen, 2008). Em plantas terrestres a percentagem de vazios das raízes varia entre 1 e 7%. Quanto as raízes se desenvolvem em meios pobres em oxigénio a percentagem de vazios aumenta e situa-se entre 2 a 22%. O milho (*Zea mays*) é das plantas que apresenta um maior aumento (Colmer, 2003).

As próprias macrófitas também se adaptam e aumentam a percentagem de vazios dos seus tecido quando são sujeitas a ambientes mais redutores. Em situação de solos arejados a percentagem de vazios das suas raízes varia entre 8 a 43% e quando sujeitas a falta de oxigénio varia entre 15 a 52% (Colmer, 2003).

O caniço (*Phragmites australis*) é das macrófitas que tem mecanismos de adaptação a solos alagados mais desenvolvidos. Apresenta as maiores percentagens de vazios nas raízes, tanto em solos arejados (43%) como em solos alagados (52%) (Colmer, 2003) e é também aquela que consome menos oxigénio na respiração (Gries et al., 1990). Para além disto, a *Phragmites australis* é das macrófitas que maior capacidade fotossintética apresenta, captando mais CO₂ atmosférico e libertando mais O₂ na rizosfera do que a maior parte das macrófitas (Huang et al., 2010). Isto explica a sua grande resistência e adaptação a terrenos alagados, assim como a sua predominância em ZHC para tratamento de efluentes.

Através dos aerênquimas é transportado oxigénio desde as partes aéreas até às raízes das plantas e no sentido inverso são transportados, e libertados na atmosfera, subprodutos da respiração, metano e outros gases gerados no solo, que seriam tóxicos e prejudiciais ao desenvolvimento das plantas (figura 2.1) (Brix, 1997; Colmer, 2003; Vymazal et al., 1998).

Através do oxigénio libertado pelas raízes das macrófitas, e também pelas acção oxidativa de microrganismos existentes na rizosfera, oxidam-se espécies químicas que seriam tóxicas. É o caso do Fe²⁺, do Mn²⁺ e do S²⁻ que são tóxicos para as plantas (Otte et al., 1989; Smolders e Roelofs, 1996; Ye et al., 1997).

No caso da existência de F^{2+} , que é solúvel em água, a libertação de oxigénio pelas raízes leva à formação de precipitados de $FeOOH$, o que funciona como um mecanismo de defesa das plantas, impedindo-as de assimilar o Fe^{2+} . A formação de compostos de ferro sobre as raízes é um fenómeno facilmente detectável, pelo seu aspecto avermelhado, devido ao aparecimento de ferro oxidado, enquanto que as raízes sem crostas de ferro são brancas (figura 2.3) (Batty et al., 2002; Brix, 1997; Møller e Sand-Jensen, 2008; Otte et al., 1989).

A formação de crostas de ferro oxidado verifica-se com maior intensidade próximo das extremidades das raízes, local onde se liberta maior quantidade de oxigénio (Møller e Sand-Jensen, 2008), e durante a época de maior desenvolvimento das plantas, particularmente ao nível foliar, que normalmente ocorre durante o Verão. O desenvolvimento das folhas favorece a realização da fotossíntese e a produção de oxigénio, que será levado a todas as partes das plantas, incluindo as pontas das raízes.

À medida que as raízes vão crescendo vão ficando cobertas pela crosta de compostos de ferro que se vão depositando. Alguns investigadores são de opinião que esta crosta contribui para diminuir as perdas radiais de oxigénio das raízes (Møller e Sand-Jensen, 2008; Smolders e Roelofs, 1996), mas também pode criar dificuldades à absorção de nutrientes pelas raízes das plantas (Otte et al., 1989).

Estes compostos de ferro, que se formam e depositam sobre as raízes das macrófitas, constituem superfícies adicionais para adsorção e precipitação de fósforo e de outros poluentes, como metais pesados. Juntamente com os compostos de ferro podem formar-se precipitados de alumínio, podendo formar-se posteriormente fosfatos de ferro e de alumínio (Batty et al., 2002; Otte et al., 1989), contribuindo para a remoção de fósforo das águas.

Otte et al. (1989) estudaram a influencia da presença de compostos de ferro nas raízes das macrófitas na sua capacidade de assimilação de Zn e de Cu. Verificaram que as raízes da macrófita *Aster tripolium L.* que tinham desenvolvido crostas de $FeOOH$ adsorviam maiores quantidades de Zn, do que as raízes onde não se tinham formado compostos de ferro. Verificaram ainda que a quantidade de Zn adsorvido estava directamente relacionado com a quantidade de compostos de ferro depositados sobre as raízes, o que não se verificou para o caso do cobre. A crosta de compostos de ferro não funcionou como um barreira à assimilação de cobre pela planta nem se verificou correlação entre a quantidade de $FeOOH$ e a quantidade de cobre presente nas raízes.

2.2. Zonas húmidas construídas para tratamento de efluentes

2.2.1. Introdução

As ZHC para tratamento de efluentes são também conhecidas como fito-ETAR, leitos de macrófitas ou ETAR de plantas. São sistemas constituídos genericamente por tanques ou lagoas impermeabilizadas, designados por leitos, total ou parcialmente preenchidos com um material de enchimento, no qual se podem plantar macrófitas que participam activamente no processo de tratamento das águas residuais que fluem através do leito (Kadlec e Wallace, 2009). Na figura 2.5 encontra-se um esquema que ilustra este tipo de sistemas.

Nestes sistemas de tratamento tira-se partido, de forma controlada e optimizada, dos processos e transformações que ocorrem nas zonas húmidas naturais. As ZHC são particularmente indicadas para o tratamento de águas residuais de comunidades pequenas, especialmente em zonas rurais e/ou de difícil acesso, afastadas das grandes ETAR, para onde o encaminhamento dos efluentes a tratar seria dispendioso e pouco prático (Brix et al., 2001; Galvão, 2009; Silvestre et al., 2003). No entanto, nos últimos anos a utilização deste tipo de sistemas em tratamento secundário e/ou terciário de águas residuais urbanas e de efluentes industriais, nomeadamente para a remoção de metais pesados, tem vindo a aumentar (Calheiros et al., 2009; Oliveira, 1995; Wu et al., 2015).

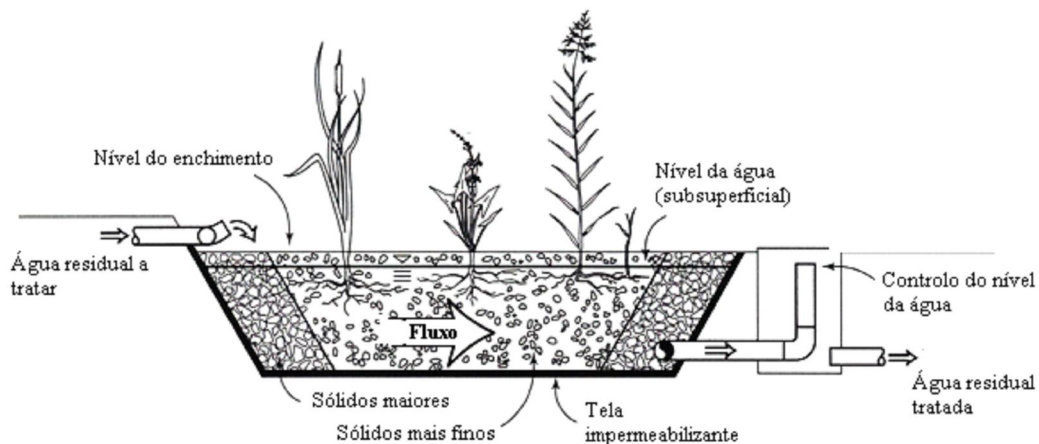


Figura 2.5 – Esquema de uma ZHC para tratamento de águas residuais, com escoamento sub-superficial (adaptado de Kadlec e Wallace, 2009).

Embora sejam também utilizadas em tratamentos primários e secundários, as ZHC utilizam-se com mais frequência em tratamentos terciários de efluentes e integradas em

unidades de tratamento que utilizam também outras tecnologias de tratamento, tal como ilustrado na figura 2.6 (Kadlec e Wallace, 2009).

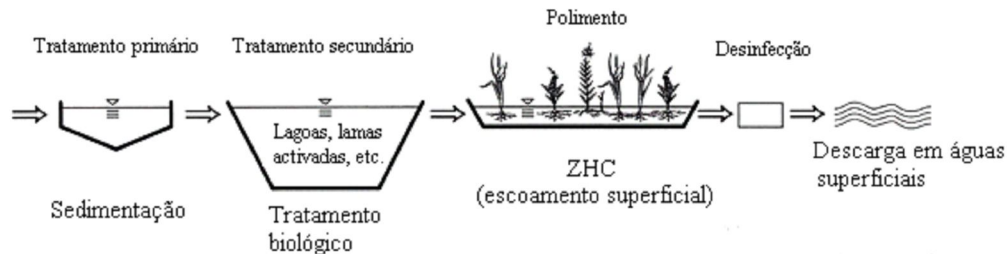


Figura 2.6 – Esquema de um arranjo típico de um sistema de tratamento de águas residuais utilizando ZHC (adaptado de Kadlec e Wallace, 2009).

O tratamento de águas residuais através de ZHC é uma tecnologia relativamente recente, iniciada na Europa e nos Estados Unidos da América há cerca de quarenta anos e apresenta-se como uma alternativa aos sistemas convencionais de tratamento. Nas ZHC os poluentes são removidos através de processos naturais, sendo esta tecnologia designada frequentemente como “não convencional” (Galvão, 2009).

Os processos físicos, químicos e biológicos que ocorrem nas ZHC e nas zonas húmidas naturais são semelhantes. Relativamente à remoção de poluentes estes processos incluem filtração e sedimentação de matéria em suspensão, fixação pelos materiais do enchimento e remoção pelas plantas e microrganismos que se desenvolvem nestes sistemas. A fixação de poluentes pelos materiais de enchimento pode envolver adsorção, precipitação química e permuta iónica (Kadlec e Wallace, 2009; Vohla et al., 2011; Vymazal et al., 1998).

Nos sistemas convencionais de tratamento os poluentes sofrem transformações facilitadas pela adição de produtos químicos diversos, agitação mecânica e arejamento forçado (Kadlec e Wallace, 2009). A agitação e arejamento consomem energia e a adição de produtos químicos, além de encarecer o processo, resulta geralmente na formação de grandes quantidades de lamas e sub-produtos com elevada carga química, o que pode apresentar-se como um novo problema a resolver, após o tratamento das águas residuais.

No caso particular do fósforo, a remoção faz-se convencionalmente através de precipitação química mediante a adição sais de cálcio, de magnésio, de ferro e de alumínio. Formam-se fosfatos insolúveis que aumentam a quantidade de lamas e dificultam a eventual recuperação e reciclagem do fósforo, para reutilização como fertilizante agrícola, por exemplo (De-Bashan e Bashan, 2004; Karageorgiou et al., 2007; Oladoja et al., 2013).

No caso da precipitação com ferro ou com alumínio a recuperação e reciclagem do fósforo é mais difícil, e a utilização directa dos materiais de enchimento como substrato para cultivo é pouco viável, pois o alumínio é tóxico para muitas plantas e organismos existentes no solo e os fosfatos de ferro são normalmente inacessíveis às plantas (Oladoja et al., 2013). No caso da precipitação com cálcio e com magnésio, a recuperação do fósforo é mais viável e com a utilização simultânea de cálcio e magnésio, o fósforo precipita conjuntamente com o azoto, dando origem à estruvite ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$), um composto que pode ser utilizado directamente como fertilizante agrícola (Oladoja et al., 2013).

As ZHC são uma opção menos consumidora de energia, tal como ilustram os valores da tabela 2.1, e menos geradora de subprodutos indesejáveis do que os sistemas convencionais de tratamento, tanto químicos como biológicos.

Nas zonas húmidas, tanto naturais como artificiais, as transformações sofridas pelos poluentes são semelhantes àquelas que ocorrem nos sistemas convencionais de tratamento. No entanto, as fontes de energia utilizadas nas zonas húmidas são naturais e renováveis, tais como energia solar, eólica e energia das águas (Kadlec e Wallace, 2009). Embora na bombagem dos efluentes seja por vezes necessária alguma energia não renovável. Mas ainda assim, os consumos serão inferiores àqueles verificados noutros sistemas de tratamento.

Tabela 2.1 - Consumo de energia para diferentes tipos de sistemas de tratamento de águas residuais (Kadlec e Wallace, 2009).

Tipo de sistema	Caudal tratado (m ³ /dia)	Consumo energético (kwh/m ³).
ZHC; escoamento superficial ou sub-superficial	-----	< 0,1
Lagoas facultativas	3786	0,11 - 0,16
ZHC; escoamento sub-superficial e arejamento	5500	0,16
ZHC com fluxo de maré (ciclos cheio/vazio)	1000	0,18
Filtro de percolação + remoção de azoto	3786	0,61
Lamas activadas + nitrificação	3786	0,76

Embora económicas em termos energéticos, e pouco exigentes em técnicas de manutenção, as ZHC exigem áreas de instalação consideráveis e maiores tempos de residência quando comparadas com outros sistemas de tratamento, o que tem sido um entrave ao desenvolvimento desta tecnologia e à sua aplicação em comunidades com elevado número de habitantes (Guan et al., 2009; Wu et al., 2015; Valipour et al., 2009).

Neste contexto, é essencial uma selecção adequada do material de enchimento e das plantas macrófitas a utilizar, de modo a otimizar a remoção de poluentes e o desempenho das ZHC (Guan et al., 2009; Valipour et al., 2009). Estes factores, assim como o correcto dimensionamento dos leitos e a carga hidráulica aplicada ao leito são determinantes na eficácia da ZHC e na sua viabilidade económica (Kadlec e Wallace, 2009; Vohla et al., 2005).

2.2.2. Caracterização dos leitos e tipos de escoamento

As ZHC para tratamento de efluentes apresentam duas tipologias base quanto ao tipo de escoamento das águas residuais, que se podem classificar como superficial ou sub-superficial (Kadlec e Wallace, 2009; Wu et al., 2015) (figura 2.5 e figura 2.7).

No escoamento superficial (figura 2.7), a água encontra-se acima do nível do solo, ou de outro material de enchimento, em contacto directo com a atmosfera. O percurso da água faz-se com pouco contacto com as zonas mais profundas do leito, exigindo-se maiores tempos de retenção para o grau de depuração pretendido. Deste modo, os leitos construídos com escoamento superficial são normalmente longos e estreitos, por forma a evitar-se a passagem do efluente pelo leito sem ser depurado no grau desejado (Crites, 1994; Kadlec e Wallace, 2009).

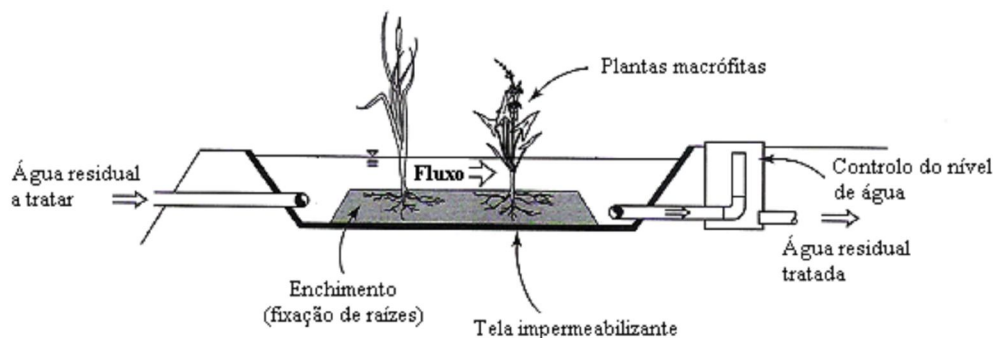


Figura 2.7 – Esquema de uma ZHC para tratamento de águas residuais, com escoamento superficial (adaptado de Kadlec e Wallace, 2009).

No escoamento sub-superficial, as águas residuais circulam num nível abaixo àquele dos materiais de enchimento. Entram no leito pela parte superior e saem pela parte inferior, na extremidade oposta (figura 2.5). Isto promove um maior contacto com os sólidos de enchimento, com as plantas e com os microrganismos instalados. Aumenta-se assim a eficácia

do sistema e diminuem-se as áreas de ocupação necessárias, relativamente aos sistemas com escoamento superficial. Com um sistema de escoamento sub-superficial, em caso de necessidade, o tempo de retenção pode ser aumentado através da profundidade do leito ao invés de se aumentar área superficial da ZHC (Kadlec e Wallace, 2009).

O escoamento sub-superficial pode ser vertical ou horizontal. No escoamento vertical (figura 2.8), a alimentação do leito faz-se em vários pontos à superfície. O efluente escorre verticalmente através do leito, sendo recolhido na base do mesmo através de um sistema de tubagens perfuradas. Estas tubagens podem ser colocadas apenas na extremidade de saída da ZHC, como normalmente se verifica com os sistemas de escoamento sub-superficial, ou podem ser colocadas em toda a base da ZHC até à saída (Kadlec e Wallace, 2009).

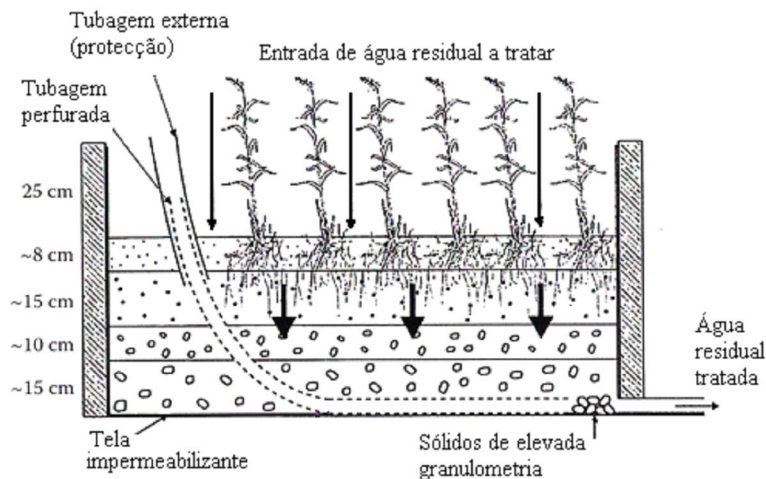


Figura 2.8 – Esquema de uma ZHC para tratamento de águas residuais, com escoamento sub-superficial vertical (adaptado de Kadlec e Wallace, 2009).

No escoamento horizontal a alimentação é feita numa extremidade do leito e depois escorre até à outra extremidade saindo pela parte inferior. Neste tipo de escoamento utilizam-se sistemas de drenagem para amortecer a entrada e a saída do efluente. Os sistemas de drenagem são normalmente constituídos por sólidos de maiores dimensões do que aqueles utilizados no resto do enchimento, e/ou por tubagens perfuradas (Kadlec e Wallace, 2009; Oliveira, 1995; Pozo-Morales et al., 2013).

O escoamento sub-superficial é mais utilizado em ZHC para tratamento de efluentes (Galvão, 2009), pois para além de exigir menor área de ocupação de solo do que os sistemas com escoamento superficial, oferece melhores condições sanitárias. As águas residuais não contactam directamente com a atmosfera e normalmente não há necessidade de controlo de

mosquitos e de outros insectos associados às águas poluídas e paradas. Isto poderá ser feito, por exemplo, criando condições para a instalação e desenvolvimento de pequenos vertebrados que se alimentem de insectos, como aves, peixes e anfíbios (Crites, 1994; Kadlec e Wallace, 2009; Oliveira, 1995).

O corte regular da vegetação de forma a mantê-la saudável e a impedir que partes velhas e mortas caiam na água e aí apodreçam, também é uma medida que minimiza o desenvolvimento de mosquitos, para além de manter uma melhor capacidade hidráulica do leito (Brix, 1997; Crites, 1994; Kadlec e Wallace, 2009; Wu et al., 2015). Outro problema poderá ser o mau cheiro, que é característico das ETAR mal concebidas e/ou com problemas de funcionamento e de manutenção.

As configurações de escoamentos descritas anteriormente podem ser combinadas na mesma ZHC, originando leitos mistos ou combinados, também designados por sistemas híbridos (Wu et al., 2015). Esta combinação destina-se a aumentar a eficácia na remoção de poluentes, particularmente no que diz respeito ao azoto.

Os principais mecanismos de remoção de azoto nas ZHC são a nitrificação à qual se segue a desnitrificação. O processo de nitrificação necessita de oxigénio e os sistemas com escoamento superficial ou com escoamento sub-superficial vertical promovem uma maior oxigenação das águas e favorecem a remoção de azoto. Uma outra solução, mas mais dispendiosa, é a utilização de sistemas com arejamento forçado (Maltais- Landry et al., 2009).

Na fase de desnitrificação não é necessária a presença de oxigénio e normalmente utilizam-se unidades com escoamento sub-superficial horizontal.

2.2.3. Plantas utilizadas em ZHC para tratamento de efluentes

As plantas macrófitas são um componente determinante na eficácia e sustentabilidade das ZHC para tratamento de águas residuais (Wu et al., 2015). Estas plantas têm diversas funções no processo de tratamento das águas e intervêm directa e indirectamente na remoção de poluentes e promovendo sinergias entre os diversos processos físicos, químicos e biológicos responsáveis pelo tratamento das águas (Brix, 1994, 1997; Kadlec e Wallace, 2009). As principais funções das macrófitas nas ZHC para tratamento de efluentes encontram-se indicadas na tabela 2.2.

Tabela 2.2 - Principais funções das macrófitas nas ZHC para tratamento de efluentes (adaptado de Brix, 1994, 1997; Leto et al., 2013).

Componentes das plantas	Funções no processo de tratamento nas ZHC
Tecidos das partes aéreas	<ul style="list-style-type: none"> • Atenuação da luz; proporciona sombra e diminui o crescimento de fitoplankton • Influencia no microclima; proporciona isolamento térmico durante o inverno • Redução da velocidade do vento; evita a ressuspensão de sólidos já sedimentados • Melhoria do aspecto estético • Acumulação de nutrientes
Tecidos das partes submersas	<ul style="list-style-type: none"> • Filtração de sólidos/detritos de maiores dimensões • Redução da velocidade de escoamento; facilita a sedimentação e evita a ressuspensão de sólidos já sedimentados • Aumento da área superficial para fixação de microrganismos e desenvolvimento de biofilmes • Libertação de oxigénio fotossintético e consequente promoção de degradação aeróbia • Absorção de nutrientes
Raízes e rizomas no sedimento/substrato	<ul style="list-style-type: none"> • Estabilização da superfície dos sedimentos, diminuindo a erosão • Libertação de oxigénio; promove a degradação da matéria orgânica e a nitrificação • Libertação de antibióticos (no caso de algumas macrófitas); efeito biocida em organismos patogénicos • Absorção de nutrientes

As macrófitas seleccionadas para uma determinada ZHC devem ter em consideração diversos aspectos que, no seu conjunto, contribuem para a eficácia do tratamento das águas residuais e para a valorização estética e ambiental da ZHC. Esses aspectos devem ter em conta o seguinte (Kadlec e Wallace, 2009; Leto et al., 2013; Wu et al., 2015):

- Resistência das plantas às condições meteorológicas do local de implantação da ZHC e às características do efluente a tratar, nomeadamente ao seu pH. A utilização de plantas endémicas ou disponíveis no local são uma garantia da sua resistência às condições meteorológicas;
- Adaptação e capacidade de desenvolvimento das plantas no material de enchimento utilizado. Sempre que possível devem utilizar-se materiais disponíveis perto do local da

ZHC, pois fica mais económico, e plantas também existentes perto do local, o que aumenta as garantias de adaptação e resistência das plantas;

- Tipo de escoamento em que opera o leito. Num leito com escoamento sub-superficial, o nível de líquido encontra-se abaixo do nível dos sólidos do leito, o que implica a selecção de plantas emergentes e exclui a possibilidade de se utilizarem macrófitas flutuantes;
- Valorização estética e ambiental da ZHC. Este é um aspecto intrinsecamente ligado à localização da ZHC e também deve ser considerado na selecção de macrófitas a utilizar.

Para além dos aspectos enumerados anteriormente, o próprio metabolismo das plantas no que respeita à capacidade de remoção e fixação de nutrientes é um parâmetro importante no projecto e implementação de leitos construídos, já que aquela capacidade varia com a espécie de macrófita e pode ser determinante quanto à quantidade de efluentes que será possível depurar na área disponível para implantação da ZHC.

As macrófitas com maior capacidade de remoção de fósforo e de azoto são o caniço (*Phragmites sp.*), a tabúia (*Thypha sp.*) e o jacinto de água (*Eichhornia crassipes*). Em Portugal, a maior parte das ETAR de macrófitas situa-se na zona centro do país e as plantas mais utilizadas são, à semelhança do que se verifica noutros países, os caniços, as tabúias, os juncos e os lírio dos pântanos (*Ísis pseudocorus*) (Silvestre et al., 2003; Wu et al., 2015; Verhoeven e Meuleman, 1999).

Os caniços, para além da sua elevada capacidade de remoção de poluentes, são plantas com grande resistência e adaptação a ambientes agressivos (Colmer, 2003; Gries et al., 1990; Huang et al., 2010). Resistência essa que não é alheia ao vigor do sistema radicular que se desenvolve. Este sistema é constituído por raízes e rizomas que se desenvolvem até mais de um metro de profundidade, e em plantas plenamente desenvolvidas a massa total do sistema radicular pode corresponder a mais de 35% da totalidade da biomassa (base seca) (Kadlec e Wallace, 2009; Oliveira, 1995; Zai et al., 2013).

O desenvolvimento de grande biomassa de raízes é uma vantagem em termos de resistência e capacidade depurativa, mas pode contribuir para a colmatação dos leitos, que é um dos principais problemas apontados para a ineficácia das estações de tratamento com

macrófitas (Knowles et al., 2011; Silvestre et al., 2003). Para além disso, aumenta a pressão exercida na base dos leitos podendo causar rupturas na tela impermeabilizante e fugas de águas residuais não tratadas, colocando em risco as águas subterrâneas. De modo a evitarem-se estes problemas, deve ter-se especial atenção à profundidade de leitos plantados com caniços.

A eficácia na remoção de poluentes é sempre a prioridade. No entanto, esta pode aliar-se à valorização estética e ambiental da ZHC. As unidades familiares, ou de pequena dimensão, destinadas a servir um pequeno grupo de pessoas, localizam-se normalmente bastante próximo das zonas habitacionais, em certos casos nos próprios jardins das habitações (Kadlec e Wallace, 2009). Nestas circunstâncias o aspecto estético é importante e pode melhorar-se utilizando combinações de plantas, umas mais eficazes na depuração das águas e outras conferindo maior beleza à ZHC (Huang et al., 2010). Estas últimas deverão localiza-se preferencialmente nas orlas das ZHC, que são zonas de maior acesso visual.

Para além dos lírios dos pântanos e das tabúas, que são plantas silvestres com valor ornamental e já muito utilizadas em ZHC, outras existem que também se adaptam bem a terrenos alagados e que podem tornar um ZHC mais bonita. Algumas destas plantas são bastante comuns nos nossos jardins. É o caso dos jarros (*Zantedeschia aethiopica*), dos chapéus-de-chuva (*Cyperus alternifolius* L.) e das ciganas (*Canna* sp.). Na figura 2.9 encontram-se algumas plantas ornamentais já testadas em ZHC para tratamento de efluentes.

Ao valor estético e ornamental pode aliar-se ainda o interesse comercial, mediante, por exemplo o corte e venda de plantas e flores, o que representa uma mais valia na instalação de ZHC para o tratamento de efluentes (Calheiros, 2007; Zurita et al., 2009).

Zurita et al. (2009) avaliaram a capacidade de remoção de poluentes e de produção comercial de flores em ZHC para tratamento de efluentes à escala piloto, com plantas ornamentais (*Zantedeschia aethiopica*, *Strelitzia reginae*, *Anthurium andraeanum* e *Agapanthus africanus*). Embora todas as plantas testadas tenham conduzido a eficácias de remoção de poluentes muito semelhantes e apresentado bom desenvolvimento, a *Zantedeschia aethiopica* foi a que melhor se adaptou a ambientes alagados e que se desenvolveu mais vigorosamente e produziu mais flores.

A utilização de várias espécies de plantas na mesma ZHC não deve ser apenas equacionada como valorização ornamental mas também como forma de criar condições diferenciadas no interior do leito, tanto em termos espaciais como temporais, decorrentes das

diferentes características das macrófitas e dos respectivos ciclos vegetativos. Esta diferenciação poderá permitir a instalação e desenvolvimento de uma maior diversidade de microrganismos e aumentar a eficácia da remoção de poluentes (Leto et al., 2013; Zhang et al., 2010).



Figura 2.9 - Plantas ornamentais testadas em ZHC para tratamento de efluentes.

Quanto maior a diversidade microbiana, mais eficaz poderá ser a zona húmida na depuração das águas, tanto no que diz respeito ao grau de remoção de poluentes, como no tipo de poluentes possíveis de serem removidos e também quanto às alterações das condições de operação, tais como temperatura, pH e oxigenação do leito (condições de oxidação e redução). Existem microrganismos que actuam em diferentes fases da degradação e remoção de um mesmo poluente, e que se desenvolvem em ambientes muito diferentes; a criação destes vários ambientes no leito é fundamental para a eficácia do tratamento de efluentes utilizando leitos de macrófitas (Huang et al., 2010; Zhang et al., 2010).

No entanto, e embora diversos estudos mostrem que a utilização de várias espécies contribui para o aumento de desempenho das ZHC, não existem estudos suficientes, nem consenso entre os investigadores quando ao número óptimo de espécies de macrófitas em policultura em ZHC para tratamento de efluentes (Leto et al., 2013).

Em termos ambientais, a instalação de ZHC, especialmente aquelas de maiores dimensões e mais afastadas das zonas habitacionais, pode contribuir para a recuperação de ecossistemas e habitats de zonas húmidas desaparecidos ou ameaçados (Kadlec e Wallace, 2009).

2.2.4. Remoção de poluentes nas ZHC

Os componentes das ZHC intervenientes na remoção de poluentes são o meio de enchimento do leito/matriz de suporte, a comunidade microbiana que se desenvolve nessa matriz e ainda as plantas, no caso de ser um leito com vegetação.

O tratamento das águas residuais utilizando leitos de macrófitas ocorre através de diversos mecanismos e processos físicos, químicos e biológicos, cuja eficácia depende de diversos factores, entre eles as boas condições hidráulicas dos leitos e a composição química do material de enchimento (Wu et al., 2015; Vohla et al., 2005). Na tabela 2.3 encontram-se indicados os principais mecanismos de remoção de poluentes nas ZHC.

As boas condições hidráulicas do leito permitem um bom contacto, e por tempo adequado, entre as águas residuais, os sólidos da matriz e as plantas. É no biofilme que se forma na superfície dos caules submersos e nas raízes das plantas que se encontra a maior parte dos microrganismos que alteram os poluentes das águas, pelo que é fundamental um bom escoamento e um bom contacto entre as águas residuais e a matriz sólida.

A colmatção, ou obstrução do leito, devido ao excesso de sólidos acumulados e a criação de caminhos preferenciais e de zonas mortas, são factores que diminuem a condutividade hidráulica e o desempenho do leito. Isto pode ser causado pela elevada carga de sólidos do efluente, assim como devido à morte de raízes das macrófitas ou devido ao desgaste e dissolução dos sólidos do enchimento (Knowles et al., 2011; Pozo-Morales et al., 2013; Silvestre, et al., 2003).

A formação de caminhos preferenciais é um problema de mau funcionamento relativamente fácil de detectar, pois nas zonas mortas, onde não passa efluente, as plantas definham e perto dos caminhos preferenciais as plantas desenvolvem-se mais.

Tabela 2.3 - Principais mecanismos de remoção de poluentes nas ZHC (adaptado de Brix, 1994, 1997; Vymazal et al., 1998).

Poluentes	Mecanismos de remoção		
	Físicos	Químicos	Biológicos
Sólidos em suspensão	Sedimentação, floculação e filtração		Decomposição microbiológica
Matéria orgânica (CBO ₅ e CQO)	Sedimentação juntamente com matéria particulada		Decomposição microbiológica
	Adsorção de componentes solúveis		
Azoto orgânico	Sedimentação juntamente com matéria particulada	Amonificação (mediada por bactérias)	
Azoto amoniacal	Sedimentação juntamente com matéria particulada	Volatilização (N ₂ e NH ₃)	Assimilação pelas plantas
		Nitrificação (mediada por bactérias)	
	Adsorção nos sólidos e biofilme; permuta iónica		
Azoto - nitratos	Sedimentação juntamente com matéria particulada		Assimilação microbiológica e pelas plantas
		Desnitrificação (mediada por bactérias)	
Fósforo (orgânico e inorgânico)	Sedimentação juntamente com matéria particulada	Precipitação de fosfatos	Assimilação microbiológica e pelas plantas (P solúvel)
	Adsorção nos sólidos e biofilme; permuta iónica		
Microrganismos patogénicos (bactérias, vírus, protozoários, helmintos)	Sedimentação juntamente com matéria particulada; retenção no biofilme		Morte natural por biocidas excretados pelas plantas e predação microbiológica

A composição química dos sólidos do enchimento é também um factor importante, especialmente em relação à remoção de fósforo. Dependendo da sua composição, os sólidos poderão adsorver física e/ou quimicamente o fósforo e também precipitá-lo quimicamente (De-Bashan e Bashan, 2004; Karageorgiou et al., 2007; Vohla et al., 2005). Tanto num caso como no outro, são fenómenos que dependem do pH e da temperatura do meio.

Para além de afectar os processos de adsorção de poluentes, a temperatura no interior do leito é um factor muito importante, quando se trata da remoção de azoto (Kadlec e Wallace, 2009), pois afecta directamente a cinética de degradação biológica e a dissolução de oxigénio, que por seu lado influencia a actividade dos microrganismos e é determinante no tipo de microrganismos existentes, aeróbios ou anaeróbios, e nas espécies que serão mais activas.

Para além do que foi referido, indicam-se a seguir, de modo mais detalhado, os principais mecanismos de remoção de sólidos suspensos, matéria orgânica, azoto, fósforo e microrganismos patogénicos, assim como o contributo das plantas para o aumento da eficácia das ZHC para tratamento de efluentes.

2.2.4.1. Sólidos em suspensão

Os sólidos totais em suspensão (SST) causam turvação nas águas e incluem substâncias de composição diversa, orgânicas e inorgânicas, dependendo do tipo de efluente. Nos efluentes domésticos os sólidos suspensos são essencialmente orgânicos, mas em efluentes urbanos, industriais e agrícolas, a presença de materiais minerais pode ser significativa (Kadlec e Wallace, 2009).

Estes sólidos são removidos maioritariamente por sedimentação e filtração à medida que o efluente atravessa o leito (Kadlec e Wallace, 2009; Vymazal et al., 1998). Baixas velocidades de escoamento e a presença de plantas e materiais de enchimento favorecem a intercepção do fluxo de sólidos e a sua sedimentação, com uma melhoria significativa da qualidade da água à saída da zona húmida (Kadlec e Wallace, 2009).

As ZHC para tratamento de efluentes têm tempos de retenção elevados, normalmente de vários dias, pelo que praticamente todos os sólidos sedimentáveis acabam por ser removidos (Vymazal et al., 1998).

A remoção de sólidos em suspensão faz-se principalmente nos primeiros metros após a entrada no leito. É também nesta zona que se desenvolve a maior quantidade de biofilme microbiano, como resultado da maior acumulação de sólidos orgânicos (Pozo-Morales et al., 2013). A porosidade dos leitos com escoamento sub-superficial é normalmente baixa, entre 0,3 – 0,4 (Kadlec e Wallace, 2009) e a acumulação de sólidos pode diminuí-la ainda mais, assim como à condutividade hidráulica do enchimento, o que pode causar problemas de colmatação e de mau funcionamento do sistema (Kadlec e Wallace, 2009; Knowles et al., 2011; Vymazal et al., 1998). Nas ZHC com escoamento superficial, a acumulação de sólidos conduz a uma elevação da base do leito (Kadlec e Wallace, 2009).

O desenvolvimento de biofilmes, o decaimento e deposição das plantas, o desgaste físico dos materiais de enchimento e a formação de precipitados, contribuem também para a acumulação de sólidos e colmatação do leitos (Kadlec e Wallace, 2009; Knowles et al., 2011).

Os poluentes sólidos retidos no leito vão sendo alterados a velocidades diferentes conforme a sua composição e processos de transformação específicos (físicos, químicos, e biológicos). Isto significa que, embora as águas à saída do leito de tratamento já não contenham sólidos suspensos, o seu processo de degradação ainda não terminou; continua a operar-se no interior do leito. Pelo que a remoção de sólidos no interior dos leitos resulta de uma combinação de processos relativamente complexa e dependendo do tipo de sistema e de efluente, a acumulação de sólidos pode produzir uma acreção da matriz de enchimento que pode variar entre 0,4 e 10 cm por ano (Kadlec e Wallace, 2009).

Embora alguns estudos indiquem que 80 a 90% dos SST presentes em efluentes primários e secundários sejam voláteis, a diminuição dos riscos de colmatação, faz-se passando os efluentes por unidades de pré-tratamento para remoção da maior parte dos sólidos sedimentáveis, antes de entrarem nos leitos de plantas (Vymazal et al., 1998).

Os riscos de colmatação são reduzidos em sistemas que recebem cargas diárias de TSS inferiores a 5 mg m^{-2} , e cargas diárias de CQO inferiores a 20 g m^{-2} (Pozo-Morales et al., 2013).

Eficiência de remoção de SST

A realização de pré-sedimentação das águas residuais a tratar permite remover mais de 90% dos sólidos em suspensão, o que e diminui os riscos de colmatação. A combinação de ZHC com bacias de sedimentação permite obter eficiências globais de remoção entre 94 e 98% (Kadlec e Wallace, 2009). Outra forma de melhorar a hidráulica do escoamento consiste na utilização de sólidos de enchimento maiores, particularmente nas zonas de entrada da ZHC, que proporcionam menor área superficial para a aderência e desenvolvimento de biofilmes e uma maior porosidade do leito (Kadlec e Wallace, 2009; Pozo-Morales et al., 2013).

Na tabela 2.4 encontram-se alguns valores de eficiências de remoção de sólidos em suspensão, obtidos em diversos estudos realizados em ZHC com escoamento sub-superficial.

Da consulta da tabela 2.4 pode constatar-se que a maior parte dos estudos reporta eficácias de remoção de SST entre 50 e 88%. No entanto, tal como se verifica para outros poluentes, a comparação de valores relativos a eficiências não é simples pois a diversidade de sistemas e de condições ambientais e de operação é muito grande.

Tabela 2.4 - Eficiência de remoção de SST em ZHC com escoamento sub-superficial.

Referência	Carga hidráulica (m dia ⁻¹)	Área (m ²)	Concentração inicial (mg L ⁻¹)	Eficiência de remoção (%)
Shilton et al., 2006	0,052 - 0,156	2,9 ha	6,2 – 25,6	25,8
Park e Polprasert, 2008	0,12 - 0,13	0,6	17,7 – 93,5	85,3 - 87,8
Zurita et al., 2009 ^[2]	0,040 ^[1]	3,24	44,8 – 70,2	53,2 – 84,7
Trang et al., 2010	0,031 - 0,146	19,2	33 - 36	86 - 95
Kadlec e Wallace, 2009	ni	ni	200 - 276	61 - 79
Kadlec et al., 2012	0,052 – 0,054	6,2 ha	12,5 - 13,9	40 - 50
Leto et al., (2013)	0,03	33	22,4 – 36,3	32,9 ^[2] – 64,3

[1] funcionamento intermitente ; [2] sem plantas ; ni: não indicado

Os resultados do estudo de Leto et al. (2013) ilustram a importância da presença de macrófitas na remoção de SST, pois a presença de plantas aumentou a eficiência de remoção em cerca de 50%, relativamente ao sistema sem macrófitas.

2.2.4.2. Matéria orgânica

A matéria orgânica inclui compostos de carbono, azoto e fósforo e pode encontrar-se na forma particulada ou dissolvida. A matéria particulada é rapidamente removida por sedimentação e filtração. A matéria orgânica dissolvida é removida pelos microrganismos que se encontram fixos à matriz sólida e também em suspensão (Vymazal et al., 1998).

Embora a matéria orgânica possa conter azoto e fósforo, o nível de poluição das águas residuais é normalmente associado ao carbono orgânico e ao valor de CBO₅ (ou BOD₅), que traduz a quantidade de oxigénio necessário às bactérias heterotróficas aeróbias para decompor (oxidarem) a matéria orgânica, durante um período de incubação de 5 dias, à temperatura de 20°C.

Um outro indicador frequentemente utilizado para quantificar a matéria orgânica é a carência química de oxigénio (CQO). Este parâmetro corresponde à oxidação química da matéria orgânica e inclui, para além do CBO₅, material não oxidado por via biológica.

Os compostos orgânicos são degradados tanto por processos aeróbios como por processos anaeróbios. O oxigénio necessário à degradação aeróbia é fornecido directamente a partir da atmosfera, por difusão, ou a partir de libertações gasosas que ocorrem nas raízes e rizomas das macrófitas, e ainda poderá ser fornecido através de arejamento forçado. A

remoção de matéria orgânica pelas macrófitas não é significativa quando comparada com a degradação microbiológica (Cooper et al., 1996; citados por Vymazal et al., 1998).

Representado genericamente a matéria orgânica dissolvida pela fórmula molecular da glucose ($C_6H_{12}O_6$), a sua oxidação por bactérias aeróbias heterotróficas traduz-se pela equação (2.1) (Kadlec e Wallace, 2009; Vymazal et al., 1998):



A velocidade desta transformação depende da temperatura e da população de microrganismos, completando-se, teoricamente para um tempo infinito, e não ao fim de 5 dias, como se reporta no valor de CBO_5 .

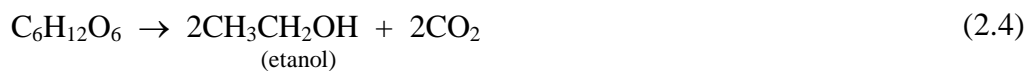
A CBO_5 dá conta da actividade de bactérias que degradam a matéria carbonada, mas que não conseguem oxidar os compostos azotados. A matéria orgânica azotada, após conversão em NH_4^+ pelo processo de amonificação, é oxidada por bactérias aeróbias autotróficas, designadas nitrificantes (Vymazal et al., 1998). As bactérias nitrificantes obtêm energia para os seus processos vitais a partir da oxidação de compostos com azoto, mas utilizam o CO_2 como fonte de carbono para a síntese de novas células. Assim, para além do O_2 para a oxidação, estas bactérias precisam de CO_2 que, de entre outras fontes, é libertado aquando da oxidação da matéria carbonada. Deste modo, a nitrificação inicia-se depois da oxidação da matéria carbonada, quando a população de nitrobactérias é suficiente para iniciar o processo de oxidação do amónio (NH_4^+).

Devido à ocorrência mais tardia da nitrificação, a CBO_5 não permite avaliar a matéria orgânica azotada. No entanto, o CBO_{20} cuja determinação é análoga, mas ao fim de vinte dias, já permite avaliar o consumo de oxigénio devido à presença de azoto.

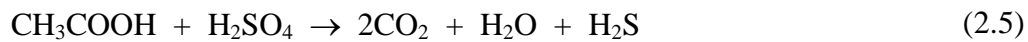
Nas zonas pobres em oxigénio, tais como em camadas mais profundas do leito e zonas mais afastadas das raízes das macrófitas, a matéria orgânica é degradada por bactérias anaeróbias, num processo que ocorre em duas etapas: na primeira etapa ocorre a fermentação da matéria orgânica, por bactérias anaeróbias facultativas, ou por estritamente anaeróbias, e na segunda etapa são processados os produtos da fermentação, por bactérias reductoras de sulfatos e metanogénicas (Vymazal et al., 1998).

Na fermentação são produzidos ácidos gordos, tais como acético, butírico e láctico, álcoois, e os gases CO_2 e H_2 . Em terrenos e sedimentos alagados, o ácido acético é o produto

mais importante da fermentação (Vymazal et al., 1998). Algumas destas transformações encontram-se traduzidas nas equações (2.2) a (2.4) (Kadlec e Wallace, 2009; Vymazal et al., 1998).



Na segunda etapa do processo de degradação anaeróbia, bactérias estritamente anaeróbias, redutoras de sulfatos (equação 2.5) e microrganismos metanogénicos (equações 2.6 e 2.7), utilizam os produtos da fermentação, produzindo sulfureto de hidrogénio e metano (Kadlec e Wallace, 2009; Vymazal et al., 1998).



As bactérias intervenientes na fermentação são tolerantes a uma larga faixa de valores de pH, mas as bactérias metanogénicas são mais sensíveis e desenvolvem-se apenas em ambientes com pH entre 6,5 e 7,5, pelo que um excesso de produção de ácidos na primeira fase de fermentação, pode fazer baixar demasiado o pH e inibir a actividade dos microrganismos metanogénicos, resultando na libertação de compostos com maus cheiros (Vymazal et al., 1998).

O processo de degradação anaeróbio é bastante mais lento do que a degradação aeróbia. No entanto, em ambientes com pouca oxigenação e com elevadas cargas orgânicas, a

degradação anaeróbia será o processo de degradação predominante (Cooper et al., 1996; citados por Vymazal et al., 1998).

Eficiência de remoção de matéria orgânica

A diversidade de sistemas e de condições de operação conduz a eficiências de remoção de poluentes muito diferentes, tal como se pode verificar pelos valores apresentados na tabela 2.5, e que variam de 35 a 89,3%. No entanto, a maioria dos resultados apresentados corresponde a eficiências de remoção de CBO₅ próximos dos 80%.

Relativamente à eficiência de remoção de CQO, os resultados obtidos nos diversos estudos são mais variados, embora os valores mínimos sejam próximos de 40%, tal como se verifica para o CBO. No entanto, a remoção máxima reportada é de 84% e são menos abundantes os valores próximos dos 80%, ao contrário do que se verifica para o CBO.

Esta diferença reflecte, em parte, a grande diversidade de matéria orgânica dificilmente oxidável e a maior ou menor capacidade que os diferentes sistemas de tratamento têm para remover alguns poluentes mais persistentes.

Tabela 2.5 - Eficiência de remoção de matéria carbonada em ZHC com escoamento sub-superficial.

Referência	Carga hid. (m dia ⁻¹)	Área (m ²)	CBO ₅		CQO	
			C.entrada (mg L ⁻¹)	Remoção (%)	C.entrada (mg L ⁻¹)	Remoção (%)
Gray et al., 2000	0,0018	1,29	---	---	331	48 ^[1] - 75
Park e Polprasert, 2008	0,12 - 0,13	0,6	23,67 – 49,1	87,1 – 89,3	---	---
Zurita et al., 2009	0,040 ^[2]	3,24	155,5 ± 15,7	76,0 - 83,3	247,5 ± 32,4	77,1 - 83,3
Park, 2009	0,12 - 0,13	0,6	29,5 - 45,5	85,8 – 89,3	---	---
Trang et al., 2010	0,031 - 0,146	19,2	40 - 80	65 - 83	124 - 169	57 - 84
Mateus et al., 2012b	0,036 – 0,044	0,99	---	---	22 - 48	40 ^[1] - 80
Kadlec et al., 2012	0,052 – 0,054	6,2 ha	5,1 - 5,7	35 - 42	---	---
Leto et al., 2013	0,03	33	18,9 – 28,7	49,6 ^[1] - 72,4	32,7 – 73,1	49,2 ^[1] - 75,7

[1] sem plantas; [2] funcionamento intermitente

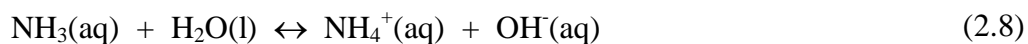
2.2.4.3. Azoto

O azoto é um elemento importante na monitorização de efluentes devido ao seu papel na eutrofização das águas naturais, e devido à sua toxicidade, quando se encontra na forma de NH_3 . Os mecanismos de remoção de azoto nas ZHC incluem volatilização, amonificação, nitrificação e desnitrificação, assimilação pelas plantas e adsorção na matriz sólida. A volatilização pode contribuir bastante para a remoção de azoto no caso de leitos com escoamento superficial (Vymazal et al., 1998), nos quais há um contacto directo com a atmosfera.

Indicam-se nos parágrafos seguintes os aspectos mais importantes associados aos diferentes mecanismos de remoção de azoto.

Volatilização

A volatilização é um processo físico-químico em que ocorre libertação de NH_3 para a atmosfera como consequência da sua elevada concentração na água, e devido ao deslocamento do equilíbrio indicado na equação (2.8), no sentido inverso (Bitton, 1994; Vymazal et al., 1998).



Em ambientes ácidos ou neutros predomina o NH_4^+ , mas à medida que o pH aumenta o NH_3 torna-se predominante e é libertado para a atmosfera (Bitton, 1994). O deslocamento do equilíbrio no sentido inverso é favorecido em meios alcalinos e segundo Reddy e Patrick (1984; citado por Vymazal et al., 1998) a libertação de NH_3 a partir de sedimentos e solos alagados é insignificante para valores de pH inferiores a 7,5. Mas para valores de pH iguais ou superiores a de 9,3, a quantidade de amoníaco existente em solução poderá ser igual ou superior à quantidade de ião amónio, e as perdas por volatilização já serão significativas.

A volatilização depende bastante do pH do meio. Nas ZHC, o valor do pH das águas pode aumentar devido à actividade fotossintética de algas e macrófitas submersas. A diminuição de CO_2 dissolvido nas águas, devido ao seu consumo durante a fotossíntese, contribui para a diminuição da acidez das águas e para o aumento a volatilização do NH_3 (Vymazal et al., 1998).

O valor do pH e a temperatura determinam a forma predominante do azoto; se molecular (NH_3) ou iónica (NH_4^+), sendo que em concentrações superiores a $0,2 \text{ mg L}^{-1}$, a forma molecular é tóxica para os peixes e para outras formas de vida aquática (Bitton, 1994).

Em ZHC com escoamento sub-superficial, a volatilização não é muito significativa pois os valores de pH característicos destes sistemas são próximos, ou ligeiramente inferiores, a 7. No entanto, materiais de enchimento que favoreçam o aumento do pH para valores próximos de 9 podem criar condições para a volatilização do amoníaco (Galvão, 2009).

A taxa de volatilização de NH_3 é controlada pela sua concentração na água, temperatura, velocidade do vento, radiação solar, tipo e número de plantas aquáticas existentes e alterações de pH do sistema durante o ciclo diurno (Vymazal et al., 1998).

Amonificação

A amonificação, ou mineralização, é um processo biológico de transformação de azoto orgânico em azoto inorgânico, especialmente na forma de NH_4^+ . Este processo pode ocorrer tanto em zonas aeróbias como anaeróbias, devido à acção de bactérias anaeróbias facultativas ou estritamente anaeróbias, embora a taxa de amonificação seja mais elevada em zonas oxigenadas (Vymazal et al., 1998).

Para além da existência, ou não de oxigénio, a taxa de amonificação depende ainda da temperatura, do pH, da razão carbono:azoto (C:N) e dos nutrientes disponíveis (Reddy e Patrick, 1984; citados por Vymazal et al., 1998).

O intervalo de valores de pH que favorece mais a amonificação situa-se entre 6,5 e 8,5 (Vymazal et al., 1998). Relativamente à temperatura, um aumento de 10°C faz duplicar a velocidade do processo (Reddy et al., 1979; citados por Vymazal et al., 1998).

Nitrificação

A nitrificação, ou oxidação do ião amónio, é a conversão deste ião em nitrato, por acção microbiológica e traduz-se globalmente pela equação (2.9) (Bitton, 1994; Vymazal et al., 1998).



O processo de nitrificação traduzido pela equação (2.9) ocorre em duas etapas e mediante a acção de dois tipos de bactérias quimiautotróficas, isso é, que obtém energia para os seus processos vitais a partir de reacções químicas. Na primeira etapa, bactérias estritamente aeróbias transformam o ião amónio em nitrito (equação 2.10). São exemplos deste tipo de bactérias aquelas pertencentes aos géneros *Nitrosospira* e *Nitrossomonas*.

Na segunda etapa da nitrificação, bactérias aeróbias facultativas transformam o nitrito em nitrado (equação 2.11) São exemplos deste tipo de bactérias aquelas pertencentes aos géneros *Nitrobacter* e *Nitrospira* (Bitton, 1994; Vymazal et al., 1998). Após a nitrificação, o nitrato fica disponível, por exemplo, para ser utilizado pelas plantas.



A nitrificação é um processo exotérmico e as bactérias utilizam a energia gerada para processarem o CO_2 e produzirem novas células. Para além do CO_2 , as bactérias nitrificantes podem utilizar carbonato e bicarbonato como fontes de carbono (Bitton, 1994).

Os principais factores que afectam a nitrificação são: temperatura, valor de pH, alcalinidade, fonte de carbono inorgânico, população microbiana, concentração de O_2 e de NH_4^+ dissolvidos (Vymazal et al., 1998).

A nitrificação é bastante influenciada pela temperatura, e embora possa ocorrer entre os 8 e os 35°C, o intervalo mais favorável situa-se entre os 25 e os 35°C (Vymazal et al., 1998). O pH é outro factor importante, valores entre os 7,5 e 8,6 são os mais favoráveis e por isso é importante a existência de alcalinidade suficiente para neutralizar os iões H^+ produzidos durante a oxidação e que poderão fazer baixar o pH. Com valores de pH abaixo de 6,0, a nitrificação deixa de ocorrer (Bitton, 1994; Vymazal et al., 1998).

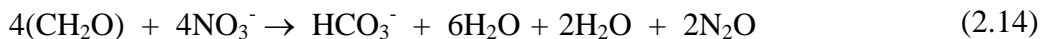
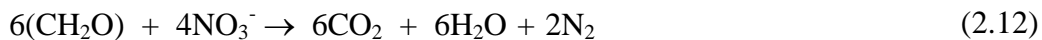
A descida de pH que pode ocorrer durante a nitrificação poderá ser minimizada através de arejamento das águas residuais, para remover algum CO_2 produzido aquando da oxidação da matéria carbonada. A adição de cal é também utilizada por vezes para aumentar a alcalinidade do meio (Bitton, 1994).

Desnitrificação

A desnitrificação é um processo realizado por microrganismos heterotróficos em condições anóxicas (ausência de oxigénio livre, mas presente na forma de nitrato) que reduzem o nitrato a azoto gasoso nas formas de N_2 e de N_2O . A desnitrificação ocorre após o esgotamento de oxigénio livre, em condições anaeróbias ou anóxicas, e desde que exista substrato orgânico disponível. O nitrato é o agente oxidante em vez do oxigénio (Vymazal et al., 1998).

As bactérias desnitrificantes são, na sua maioria, autotróficas e são anaeróbias facultativas, ou seja, podem desenvolver-se tanto em condições aeróbias como em condições aneróbias, tendo sido já identificados 17 géneros diferentes de bactérias capazes de realizar a desnitrificação (Hauck, 1984; citado por Vymazal et al., 1998).

Representando genericamente por CH_2O , a matéria orgânica biodegradável, a desnitrificação pode traduzir-se pelas equações (2.12) a (2.14) (Hauck, 1984; citado por Vymazal et al., 1998).



A proporção de N_2 e N_2O produzidos é afectada pelo arejamento, valor de pH, temperatura e razão NO_3^-/NH_4^+ existente no sistema (Vymazal et al., 1998).

A partir de estudos realizados com culturas puras existem evidências de que a redução do nitrato pode correr em ambientes com oxigénio, pelo que, em solos alagados, a redução dos nitratos pode iniciar-se antes do total esgotamento do oxigénio (Vymazal et al., 1998).

As condições ambientais que afectam a taxa de desnitrificação são: ausência/presença de O_2 , temperatura, pH, teor de água no solo, tipo de solo, matéria orgânica disponível e presença de agentes desnitrificantes (Vymazal et al., 1998).

A desnitrificação depende fortemente da temperatura. Ocorre favoravelmente entre os 25 e os 65°C e abaixo dos 5°C é muito lenta. Os valores de pH favoráveis situam-se entre 7,0 e 8,5, mas durante o processo produz-se alcalinidade que pode fazer subir o pH (Bitton, 1994; Vymazal et al., 1994).

A remoção da maior parte do azoto acaba por ser feita por desnitrificação, pois não necessita de oxigénio, e enquanto existir matéria orgânica carbonada para oxidar e oxigénio livre, a desnitrificação é incipiente ou inexistente.

A nitrificação e a desnitrificação são os processos mais importantes de remoção de azoto nas ZHC para tratamento de efluentes. Para além destes processos ocorre também a volatilização e a fixação pelas plantas (particularmente na forma de NO_3^-).

Eficiência de remoção de azoto

Na tabela 2.6 encontram-se alguns valores de eficiência de remoção de azoto total reportados na literatura consultada, verificando-se que são bastante variados, desde 13 até 94%. São, no entanto, de salientar dois aspectos: a maior eficácia na generalidade dos sistemas com macrófitas, assim como nos sistemas com arejamento forçado.

Gray et al. (2000) estudaram a remoção de azoto em unidades piloto, com e sem macrófitas, e obtiveram remoções de azoto total de 59% e de 40%, respectivamente. As plantas utilizadas foram caniços (*Phragmites australis*).

A presença das plantas terá contribuído para uma maior eficiência da remoção de azoto, tanto por assimilação directa como aumentando o processo de nitrificação na rizosfera devido à libertação de oxigénio pelas raízes das macrófitas, com a consequente desnitrificação e libertação N_2 para a atmosfera nas zonas anaeróbias da matriz sólida. A presença das plantas também facilita a sedimentação de matéria particulada com azoto, que fica assim retida no leito.

Maltais-Landry et al. (2009) estudaram a influência de arejamento forçado e da presença de macrófitas na eficácia da remoção de azoto. O arejamento forçado aumentou, em média, a eficácia de remoção de azoto em 11% nas unidades plantadas com *Typha angustifolia*, e em 46% nas unidades plantadas com *Phragmites australis*, e em 70% nas unidades sem plantas, relativamente às unidades de controlo (sem arejamento).

Nas unidades com *T. angustifolia*, Maltais-Landry et al. (2009) obtiveram remoções de azoto, entre 480 kg N ha⁻¹ ano⁻¹ e 540 kg N ha⁻¹ ano⁻¹, sendo os valores mais elevados obtidos

nos sistemas com arejamento forçado. Nas unidades com *P. australis* os valores correspondentes variaram entre 198 kg N ha⁻¹ ano⁻¹ e 268 kg N ha⁻¹ ano⁻¹, com valores mais elevados a serem obtidos para os sistemas com arejamento. Pelo que o desempenho dos sistemas melhorou com a aplicação de arejamento forçado, relativamente aos sistemas sem arejamento, particularmente no casos das unidades plantadas com *P. australis*.

A percentagem de azoto determinado nos tecidos vegetais foi muito semelhante para as duas espécies de plantas testadas, e variou entre 2,16 e 2,20% para a *T. angustifolia* e variou entre 2,01 e 2,06%, para a *P. australis*, pelo que deverá ter sido a maior produção de biomassa vegetal da *T. angustifolia* que esteve na origem do maior desempenho de remoção de azoto desta planta (Maltais-Landry et al., 2009).

Tabela 2.6 – Eficiência de remoção de azoto total em ZHC com escoamento sub-superficial.

Referência	Carga hidráulica (m dia ⁻¹)	Área (m ²)	Conc. à entrada (mg N L ⁻¹)	Remoção de azoto total (%)
Gray et al., 2000	0,0018	1,29	47,2 ± 5,3	40 ^[1] - 59
Park e Polprasert, 2008	0,12 - 0,13	0,6	16,0 - 32,0	65,7 - 66,2
Maltais-Landry et al., 2009	0,06	1,0	19,4 ± 1,4	22,9 ^[1] - 93,6 ^[3]
Zurita et al., 2009	0,040 ^[2]	3,24	28,7 ± 1,3	13,1 - 14,8
Park, 2009	0,12 - 0,13	0,6	16,3 - 33,7	66,4 - 68,8
Trang et al., 2010	0,031 - 0,146	19,2	60	16 - 84
Kadlec et al., 2012	0,052 - 0,054	6,2 ha	14,1 - 14,7	18,8 - 19,4
Mateus et al., 2012b	0,036 - 0,044	0,99	17 - 30	50 ^[1] - 60
Dunne et al., 2013	0,06 - 0,096	1700 ha	2,7 - 8,1	15 - 33
Leto et al., 2013	0,03	33	14,7 - 21,7	19,3 ^[1] - 51,6

[1] sem plantas; [2] funcionamento intermitente; [3] com plantas e arejamento forçado

Kadlec et al. (2012) estudaram diversos parâmetros relativos à ETAR de Brighton, um sistema de tratamento construído em 1999 e constituído por duas lagoas em série, seguidas por duas ZHC em paralelo. Depois de passar pelas lagoas, o efluente é dividido e entra nas ZHC, e após o tratamento é descarregado, com uma concentração de cerca de 11,7 mg N L⁻¹, numa zona húmida natural situada junto ao Lago Ontario.

Seguindo as restrições ambientais e a regulamentação local, relativa à preservação dos recursos naturais e da paisagem, as ZHC foram construídas em antigo solo agrícola que tinha sido utilizado na cultura de milho. O solo foi gradado e com ele construíram-se as bermas da ZHC, com cerca de 0,5 m de altura, e não foi colocado outro tipo de material de enchimento

para além do solo local. As macrófitas existentes nos leitos, essencialmente *Typha latifolia* e *Phragmites australis*, foram propagadas através de sementes.

Kadlec et al. (2012) realizaram o estudo durante cerca de 10 anos, entre 2001 e 2010. Durante este período, as ZHC receberam uma carga média anual de azoto total de $266 \pm 8 \text{ g N m}^{-2}$, sendo a remoção média de $49 \pm 3 \text{ g N m}^{-2}$, o que corresponde a uma eficiência global de remoção de 19%. A ETAR encontra-se a funcionar há mais de 10 anos e, embora a percentagem de remoção de poluentes seja baixa, os valores obtidos encontram-se dentro dos limites locais impostos para descargas em águas naturais (Kadlec et al., 2012).

Da quantidade total de azoto removido anualmente na ETAR de Brighton, cerca de $37,5 \text{ g N m}^{-2}$ foram acumulados pela vegetação, pelo que as plantas contribuíram para a remoção de 74% do azoto, o que sublinha a importância do contributo das plantas em ZHC com baixa eficiência na remoção de poluentes.

Zurita et al. (2009) estudaram as remoções de azoto em unidades piloto com plantas ornamentais e meios de enchimento de gravilha de origem vulcânica (“*tezontle gravel*”), rica em ferro e bastante porosa. Os estudos foram realizados em clima quente e húmido (México) e duraram cerca de um ano. Os investigadores testaram escoamentos horizontais e verticais e obtiveram eficiências de remoção de azoto total que variaram entre 13,1 e 14,8%, nas unidades com escoamento horizontal, e entre 14,1 e 14,8% nas unidades com escoamento vertical.

2.2.4.4. Fósforo

O fósforo é um nutriente essencial ao desenvolvimento das plantas e o seu controlo nos efluentes após tratamento é importante a fim de reduzir os riscos de eutrofização dos corpos de água receptores, com diminuição da qualidade das águas naturais (Bitton, 1994; Karageorgiou et al., 2007)

Nas águas residuais não tratadas a concentração em fósforo total (orgânico e inorgânico) situa-se normalmente entre 10 e 20 mg L^{-1} , embora possa atingir valores iguais ou superiores a 30 mg L^{-1} , e pode encontrar-se na forma de ortofosfatos, polifosfatos e fósforo orgânico (Bitton, 1994; Kadlec e Wallace, 2009; Metcalf e Eddy, 2003). Os aspectos particulares de cada forma de fósforo são os seguintes:

- Ortofosfatos : podem ocorrer como PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- e H_3PO_4 . Estas formas são utilizadas directamente no metabolismo biológico, sem necessidade de transformação em formas mais simples.
- Polifosfatos: são constituídos por moléculas com dois ou mais átomos de fósforo. Por reacção de hidrólise transformam-se em ortofosfatos, mas normalmente é um processo lento.
- Fósforo orgânico: é o fósforo de menor importância nas águas residuais domésticas, mas a sua quantidade pode ser considerável nos efluentes industriais. O fósforo orgânico transforma-se em ortofosfatos durante o tratamento dos efluentes ou depois nos corpos de água receptores.

Cerca de 50 a 70% do fósforo presente nas águas residuais não tratadas encontra-se na forma de ortofosfatos e após um tratamento biológico, cerca de 90% do fósforo não removido também se encontra nesta forma (Bitton, 1994).

As diversas transformações e mecanismos associados à remoção de fósforo de águas residuais em ZHC incluem, para além da sedimentação e da filtração, a mineralização, a assimilação e acumulação microbiana, a precipitação, a adsorção, a permuta iónica e a fixação pelas plantas (Bitton, 1994; Kadlec e Wallace, 2009; Mann e Bavor, 1993). No entanto, os principais processos de remoção de fósforo em ZHC são a adsorção e a precipitação química (De-Bashan e Bashan, 2004; Vohla et al., 2005).

As plantas assimilam fósforo principalmente durante o seu crescimento e na fase de floração e o seu corte como forma de remoção de fósforo não é eficaz nem rentável, a não ser em unidades muito pequenas ou em “sistemas agronómicos”, nos quais os materiais de enchimento são pouco eficientes ou já estão saturados e o contributo das plantas pode ser muito significativo para a eficiência global de remoção de poluentes do sistema (Kadlec e Wallace, 2009; Vohla et al., 2005). No entanto, cortes periódicos e limpeza das partes velhas e mortas das plantas são importante nos leitos com escoamento superficial, pois ao caírem e depositarem-se sobre a água são devolvidos ao efluente.

Indicam-se de seguida as principais características associadas às transformações e processos de remoção de fósforo dos efluentes.

Mineralização

A mineralização corresponde à transformação de compostos orgânicos de fósforo em ortofosfatos. Pode ser realizada por uma vasta gama de microrganismos capazes de produzir fosfatases, que são enzimas responsáveis pela degradação dos compostos de fósforo. Estes microrganismos incluem bactérias (*Bacillus subtilis*, *Arthobacter*), actinomicetes (*Streptomyces*) e fungos (*Aspergillus*, *Penicillium*) (Bitton, 1994).

Assimilação e acumulação

Os microrganismos assimilam fósforo que entra na composição de algumas macromoléculas constituintes das suas células, como sejam as moléculas de DNA e os fosfolípidos das membranas celulares. Pelo que o fósforo é um elemento necessário a todas as formas de vida e um nutriente limitante ao crescimento de algas e plantas em meio aquático (Bitton, 1994).

No entanto, alguns microrganismos (*Acinetobacter*, *Pseudomonas*, *Aerobacter*, *Moraxella*, *Escherichia coli*, *Mycobacterium*, *Beggiatoa*) têm a capacidade de armazenar fósforo no interior das células em quantidades 1 a 3% superiores às necessidades celulares. Este fósforo é armazenado na forma grânulos de polifosfatos e funciona como reserva para os microrganismos (Bitton, 1994).

A acumulação de fósforo em grânulos intracelulares de polifosfatos faz-se em ambientes aeróbios, mas em anaerobiose pode ocorrer libertação desse fósforo (Fuhs e Chen, 1975; Hiraishi et al., 1989; citados por Bitton, 1994). É o que se verifica com a bactéria *Acinetobacter calcoaceticus*, que em condições aeróbias acumula fósforo à taxa de 0,4 a 0,5 mmole por hora e por grama de massa celular seca e em condições anaeróbias liberta esse fósforo à taxa de 0,015 mmole, também por hora e por grama de massa celular seca (Ohtake et al., 1985; citados por Bitton, 1994).

O contributo dos microrganismos acumuladores de polifosfatos para a remoção de fósforo das águas residuais não é consensual, pois diversos estudos têm conduzido a conclusões diferentes. Cloete e Steyn (1988; citados por Bitton, 1994) não encontraram qualquer relação entre a eficiência da remoção de fósforo e a quantidade de bactérias do género *Acinetobacter* presentes nos sistemas de tratamento.

Por outro lado, Auling et al. (1991; citados por Bitton, 1994) mostraram que em sistemas de tratamento de águas residuais com baixa carga orgânica, a *Acinetobacter* era o microrganismo predominante, e que em sistemas de lamas activadas, diversas bactérias (*Pseudomonas*, *Aeromonas*, *Moraxela*, *Klebsiella*, *Enterobacter*) contribuem para a remoção de fosfatos.

Diversos estudos tem mostrado alguma relação entre a acumulação microbiológica de fósforo e a presença de Mg^{2+} , K^+ e Ca^{2+} , uma vez que estes iões são armazenados nos grânulos conjuntamente com os polifosfatos (Comeau et al., 1987; Van Groenestijn, 1988; citados por Bitton, 1994).

Precipitação química e adsorção

A precipitação química e a adsorção de fósforo nas ZHC são processos complexos e podem ocorrer em simultâneo. Os materiais de enchimento podem adsorver PO_4^{3-} ou promover a sua precipitação através do fornecimento de iões metálicos à fase aquosa que depois reagem com o fosfato produzindo compostos pouco solúveis. Para além disto, o próprio Ca^{2+} quando existente nas águas residuais também promove a precipitação de fosfatos (Vohla et al., 2005).

A remoção de fósforo por precipitação química é fomentada pela composição química dos materiais de enchimento e diversos estudos têm mostrado que os materiais contendo cálcio, magnésio, ferro e alumínio removem maiores quantidades de fósforo do que os sólidos que não têm estes elementos (De-Bashan e Bashan, 2004; Vohla et al., 2005).

A solubilidade dos ortofosfatos é controlada pela presença de Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} e Al^{3+} e pelo pH das águas, ocorrendo formação de precipitados diversos quando as concentrações do ião fosfato e dos catiões referidos forem suficientemente elevadas (De-Bashan e Bashan, 2004; Oladoja et al., 2013; Vohla et al., 2005).

Alguns exemplos de precipitados que se formam nas zonas húmidas são os seguintes: $Ca_5(OH)(PO_4)_3$; $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$; $Ca_8(HPO_4)_4 \cdot 5H_2O$; $Ca_3(PO_4)_2$; $Al(PO_4) \cdot 2H_2O$; $Fe(PO_4) \cdot 2H_2O$; $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$; $Al_3(OH)_3(PO_4)_2 \cdot 5H_2O$; $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ (Kadlec e Wallace, 2009; Oladoja et al., 2013).

A precipitação do fosfato com Al^{3+} e com Fe^{3+} é favorecida em ambientes ácidos, uma vez que em ambientes alcalinos estes catiões precipitam preferencialmente na forma de hidróxidos. Os ambientes ácidos não são propícios à formação de hidróxidos, mas sim à sua

solubilização e à libertação de cátions metálicos para a fase aquosa, que ficam assim disponíveis para precipitar com o fosfato. Havendo Ca^{2+} em solução, este precipita também com o fosfato (De-Bashan e Bashan, 2004; Huang et al., 2008; Oladoja et al., 2013).

Em meios alcalinos, é favorecida a precipitação do fosfato com Mg^{2+} e com Ca^{2+} , e a precipitação do hidróxido com o Al^{3+} e com o Fe^{3+} . Assim, materiais de enchimento ricos em Mg^{2+} e em Ca^{2+} favorecem a remoção de fósforo em meios alcalinos, mas materiais ricos em Al^{3+} e/ou em Fe^{3+} não optimizam a remoção, pois estes cátions tenderão a precipitar como hidróxidos e não como fosfatos (De-Bashan e Bashan, 2004; Huang et al., 2008; Oladoja et al., 2013).

A adsorção consiste na fixação dos poluentes à superfície dos sólidos e, à semelhança do que se verifica com a precipitação química, depende da composição química dos materiais de enchimento e do pH. Depende ainda da área superficial dos materiais e de parâmetros hidráulicos, como o tempo de retenção (Vohla et al., 2005). A adsorção pode ainda fazer-se nas superfícies de caules e raízes das plantas submersas, assim como em partículas de matéria orgânica, incluindo nos biofilmes formados.

Eficiência de remoção de fósforo

Relativamente à eficiência de remoção de fósforo, no tratamento primário apenas se remove entre 5 a 15% do fósforo, que está associado à matéria particulada, e no tratamento biológico convencional a eficiência de remoção também não é elevada, variando entre 10 e 25% (Metcalf e Eddy, 2003). A maior parte do fósforo é removido posteriormente, juntamente com as lamas produzidas, mediante a adição de sais precipitantes de ferro, de alumínio e de cálcio (Metcalf e Eddy, 2003; De-Bashan e Bashan, 2004).

No entanto, em ZHC bem dimensionadas e com materiais de enchimentos adequados, a remoção de fósforo pode apresentar eficiências elevadas, sem a necessidade da adição de sais precipitantes. A adequação dos materiais de enchimento prende-se com diversos factores, dos quais se destacam a sua granulometria e a sua composição química (Vohla et al., 2005; Vohla et al., 2011).

Kadlec e Wallace (2009) reportam as eficiências de diversas ZHC à escala real, em várias partes do mundo, relativas a trabalhos realizados por diversos investigadores. As eficiências dos sistemas apresentados variam entre -8,4 e 82,9%. As ZHC consideradas têm áreas superficiais que variam entre 0,012 e 1800 ha, e cargas hidráulicas que variam entre

0,0428 e 0,11 m dia⁻¹. As concentrações de fósforo total nos efluentes a tratar variam entre 0,052 e 8,365 mg P L⁻¹. Os intervalos de tempo abrangidos pelos estudos e as idades dos sistemas também são variados; desde um até nove anos de operação.

O valor mais baixo reportado, de -8,4%, indica que há libertação de fósforo, ao invés da sua retenção, e diz respeito a um sistema situado em Sacramento, Califórnia, com sete anos de operação. A libertação do fósforo pode ocorrer por diversos factores, tais como alterações nas características do efluente, decaimento de material biológico no interior da ZHC e arraste de elementos na corrente de saída e ainda devido à formação de curto-circuitos (Knowles et al., 2011).

A possibilidade da diluição do efluente a tratar, devido à ocorrência de chuvas ou a devido a qualquer outro factor, pode provocar fenómenos de dissolução e de desorção do fósforo retido no leito. Em mecanismos de fixação mais fortes, tais como precipitação e adsorção química, a libertação de fosfatos para a fase líquida será menos provável (Oladoja et al., 2013; Vohla et al., 2005). Ainda assim, variações de pH podem alterar o estados de equilíbrio da adsorção e da precipitação dos fosfatos, podendo levar à libertação de fósforo para a fase aquosa, pois os fenómenos de adsorção/desorção e de precipitação dependem do pH do meio.

Com excepção do valor negativo já referido, as eficiências relatadas por Kadlec e Wallace (2009) situam-se entre 33,8 e 82,9%, com a maior parte dos sistemas a apresentarem eficiências de remoção de fósforo superiores a 60%. As eficiências de remoção mais elevadas reportadas por Kadlec e Wallace (2009), situam-se no intervalo de 72,2 a 82,9% e dizem respeito a ZHC situadas diversos locais do mundo (Índia, Canadá, Florida e Suécia). As cargas hidráulicas reportadas variam entre 0,089 e 0,428 m dia⁻¹, as áreas das ZHC variam entre 0,012 e 1545 ha e as concentrações de fósforo nos efluentes a tratar variam entre 0,104 e 7,375 mg P L⁻¹.

Os exemplos referidos anteriormente ilustram a complexidade destes sistemas de tratamento e a dificuldade em estabelecer padrões e prever eficácias. Cada caso é específico e dependente de uma combinação de factores que incluem clima, tipos de plantas, materiais de enchimento, características e carga do efluente a tratar.

Embora a comparação de resultados seja complexa pelas diferentes condições em que são obtidos, e pela diversidade de parâmetros associados à construção e operação das ZHC, na tabela 2.7 apresentam-se alguns resultados para a eficiência de remoção de fósforo, obtidos

em diversos estudos. Dos valores que contam nesta tabela verifica-se que, na maior parte dos casos, a eficiência de remoção de fósforo total é superior a 70%, inclusivamente em sistemas sem plantas, o que reflecte a capacidade dos meios de enchimento para removerem o fósforo.

Tabela 2.7 – Eficiência de remoção de fósforo total em ZHC com escoamento sub-superficial.

Referência	Carga hidráulica (m dia ⁻¹)	Área (m ²)	Conc. à entrada (mg P L ⁻¹)	Remoção de P total (%)
Gray et al., 2000	0,0018	1,29	6,3 - 8,7	97 ^[1] - 98
Søvik e Kløve, 2005	0,085	0,9	7,76	79 ^[1] - 95 ^[1]
Shilton et al., 2006	0,052 - 0,156	2,9 ha	8,4	37 ^[1] - 71 ^[1]
Zurita et al., 2009	0,040 ^[2]	3,24	7,1 - 9,5	38,5- 50,6
Guan et al., 2009	0,189 ^[2]	1400	0,41 - 0,85	41 ^[1]
Trang et al., 2010	0,031 - 0,146	19,2	10	72 - 99
Renman e Renman (2010)	0,068	1,6	3 - 6,8	87 - 91
Mateus e Pinho, 2010	0,030 - 0,044	0,99	4,2 - 12,7	60 ^[1] - 90
Mateus et al., 2012a	0,036 - 0,044	0,99	8 - 10	54 - 68
Wang et al., 2013	0,02 - 0,06	0,032	3,56 - 10,46	87,96 ^[1] - 95,88 ^[1]
Leto et al., 2013	0,03	33	6,9 - 9,1	14,2 ^[1] - 47,9
Barca t al., 2014	0,098	0,7	10,8	95 ^[1] - 99 ^[1]

[1] sem plantas ; [2] funcionamento intermitente

Relativamente aos valores que constam na tabela 2.7, refira-se também que as eficiências superiores a 90% obtidas em sistemas sem plantas correspondem, a estudos de curta duração durante os quais a capacidade de adsorção dos materiais de enchimento não terão sido esgotadas, pelo que o efeito da presença das plantas não se revelou significativo, como no caso do trabalho de Gray et al. (2000) ou tratam-se de materiais com grandes capacidades de adsorção de fósforo, como no caso das escórias do aço do estudo de Barca et al. (2014).

Os materiais ricos em cálcio, como as areias conquíferas do estudo de Søvik e Kløve (2005) assim como os fragmentos de conchas de ostras do trabalho de Wang et al. (2013), também proporcionam boas eficiências de remoção de fósforo em leitos sem macrófitas.

2.2.4.5. Microrganismos patogénicos

Os microrganismos patogénicos são transmissores de doenças e importantes do ponto de vista de saúde pública. Vírus e bactérias patogénicas devem ser controlados e em climas tropicais e sub-tropicais é também importante o controlo de protozoários e de helmintos (Bitton, 1994; Vymazal et al., 1998).

As ZHC para tratamento de efluentes combinam diversos processos físicos, químicos e biológicos que favorecem a remoção de organismos patogénicos. Os processos físicos e químicos incluem filtração, sedimentação, oxidação, adsorção na matéria orgânica e exposição a biocidas excretados por algumas plantas. Os processos biológicos de remoção de microrganismos incluem predação pelo zooplankton (nematodes e protistas) ataque por bactérias e vírus e ainda a morte natural (Brix, 1997; Vymazal et al., 1998).

A falta de eficácia na remoção de microrganismos patogénicos em ZHC tem sido uma das principais lacunas apontadas a estes sistemas de tratamento de águas residuais. No entanto alguns estudos têm mostrado que esta remoção pode ser eficaz e atingir os requisitos legais exigidos para descarga e/ou reutilização de água tratada.

Leto et al. (2013) realizaram durante dois anos estudos comparativos em unidades piloto, com e sem macrófitas, relativamente à remoção de microrganismos patogénicos. A eficiência de remoção de coliformes fecais foi de 34,6% na unidade sem plantas, foi de 79,4% na unidade plantada com chapéus-de-chuva (*Cyperus alternifolius*) e foi de 86,2% na unidade plantada com tabúas (*Typha sp.*), correspondente a uma concentração final de $4,02 \pm 0,02$ UFC/100mL, para a unidade sem plantas, a valores de $3,32 \pm 0,03$ UFC/100mL para a unidade com chapéus-de-chuva e a valores de $3,33 \pm 0,03$ UFC/100mL para a unidade com tabúas.

Relativamente à remoção de *Escherichia coli*, a eficiência foi de 43,5% na unidade sem plantas, foi de 85,5% na unidade com chapéus-de-chuva e foi de 89,5% na unidade com tabúas, correspondendo a uma concentração final de *E. coli* de $2,88 \pm 0,02$ UFC/100mL, para a unidade sem plantas, de $2,23 \pm 0,02$ UFC/100mL para a unidade com chapéus-de-chuva e de $2,08 \pm 0,03$ UFC/100mL para a unidade com tabúas.

Nos estudos de Leto et al. (2013), a presença de macrófitas aumentou em cerca de 50% a eficiência de remoção de microrganismos patogénicos. Este aumento de eficiência poderá estar associado à fixação dos microrganismos nos biofilmes que se desenvolvem nos

caules, nas raízes e nos rizomas, mas também devido à eventual libertação de substâncias com propriedades antibióticas pelas macrófitas (Brix, 1997).

A remoção de microrganismos patogénicos é crucial quando se pretende fazer a reutilização da água residual tratada, na agricultura, por exemplo (Leto et al., 2013). Os critérios de qualidade microbiológica da água reutilizada na rega agrícola dependem ainda do tipo de culturas e não estão definidos em muitos países. Além disso, é diferente entre os diversos países onde já existe regulamentação. Os critérios mais exigentes aplicam-se a culturas de consumo em cru e os menos exigentes a culturas para processamento industrial (Marecos do Monte e Albuquerque, 2010).

De acordo com orientações da WHO uma concentração de coliformes fecais até 1000 UFC/100 mL e menos de um ovo de helmintos por cada litro de água assegura a protecção da saúde pública, sem restrições quanto ao tipo de cultura (consumo em cru ou cozinhado) ou ao método de rega.

No entanto, alguns países têm requisitos mais exigentes. Israel, Havai e Florida têm dos limites mais apertados. Em Israel, a concentração máxima de coliformes fecais permitida em águas para rega de culturas de consumo em cru é de 10 UFC/100mL e em águas para rega de culturas para consumo após cozinhadas, é de 40 UFC/100mL. No Havai é de 23 UFC/100mL e na Florida é 25 UFC/100mL, tanto para culturas de consumo em cru ou após cozinhadas (Marecos do Monte e Albuquerque, 2010).

México e Nevada têm os valores mais permissivos para rega de culturas de consumo em cru. Com valor máximo permitido de coliformes fecais de 2000 UFC/100mL, no México e 400 UFC/100mL no Nevada (Marecos do Monte e Albuquerque, 2010).

Em Portugal, a qualidade das águas utilizadas na irrigação encontra-se legislada no Decreto-Lei nº236/98 de 1 de Agosto e na Norma Portuguesa NP 4434:2005 estabelecem-se os requisitos de qualidade das águas residuais urbanas tratadas para reutilização na rega de culturas agrícolas, florestais, ornamentais, relvados e outros espaços verdes (tabela 2.8).

Os requisitos de qualidade microbiológica estabelecidos na NP 4434:2005 têm em conta as classes das culturas e os métodos de rega. A norma contém também indicação de procedimentos para a monitorização e protecção ambiental das zonas irrigadas, o que é uma inovação relativamente à regulamentação de outros países (Marecos do Monte e Albuquerque, 2010).

Na tabela 2.8 encontram-se indicadas as linhas de tratamento adequadas para as diferentes classes de culturas e de acordo com os requisitos de qualidade estabelecidos pela NP 4434:2005. Para além dos requisitos que constam da tabela 2.8, o número máximo de helmintos permitido na água de rega é de 1 por litro, para qualquer classe de culturas.

Tabela 2.8 - Critérios de qualidade microbiológica da água reutilizada na rega para diferentes classes de culturas e linhas de tratamento adequadas.

Classes de culturas	Coliformes fecais (UFC/100 mL)	Linhas de tratamento adequadas	Observações
A: Produtos hortícolas para consumir em cru.	100	Secundário ou terciário, seguidos de filtração e desinfecção.	Desinfecção com ozono ou UV é preferível à cloragem.
B: Relvados, relvados desportivos, parques, jardins e zonas florestais de fácil acesso ao público.	200	Secundário ou terciário, seguidos de filtração e desinfecção.	Desinfecção com ozono ou UV é preferível à cloragem. A rega deve ser feita de modo a evitar o contacto com o público; por exemplo durante a noite.
C: Produtos hortícolas para consumir cozinhados, prados e culturas forrageiras, vinhas e pomares.	10 ³	Secundário ou terciário, seguidos de filtração e desinfecção ou Sistema de Lagunagem com 3 ou mais lagoas e tempo de retenção igual ou superior a 25 dias.	Desinfecção com ozono ou UV é preferível à cloragem. A rega de vinhas e pomares deve ser feita sem a água contactar com os frutos e não se devem aproveitar os frutos caídos no chão. Os trabalhadores devem usar equipamento de protecção.
D: Produtos hortícolas para processamento industrial, fibras testeis, culturas florestais de acesso difícil ou controlado e cereais, com excepção das searas de arroz pelo facto da rega se fazer por alagamento.	10 ⁴	Secundário seguido de filtração e desinfecção ou Secundário seguido de lagoas de maturação com tempo de retenção igual ou superior a 10 dias.	Desinfecção com ozono ou UV é preferível à cloragem. A rega deve ser feita de modo a evitar contacto com o público.

2.2.4.6. Contributo das plantas

A remoção de nutrientes das águas residuais por via da assimilação pelas plantas é limitada pela sua taxa de crescimento, pela produtividade de biomassa e pela concentração que é possível atingir nos tecidos vegetais (Vymazal et al., 1998). Esta concentração, embora variável dentro da mesma espécie, é condicionada por factores genéticos. Pelo que, em termos

de remoção de nutrientes, as características desejáveis para as plantas utilizadas nas ZHC incluem crescimento rápido, elevada concentração de nutrientes nos tecidos e elevada produtividade (biomassa vegetal por unidade de área) (Vymazal et al., 1998).

As macrófitas com maiores capacidades de remoção de nutrientes das águas são o caniço (*Phragmites sp.*), a tabúia (*Thypha sp.*) e o jacinto de água (*Eichhornia crassipes*). A capacidade anual média de remoção situa-se nas gamas de 30 - 150 Kg ha⁻¹ para o fósforo e de 200 - 2500 Kg ha⁻¹ para o azoto. Excepto para o jacinto de água, em que os valores médios são mais elevados, sendo da ordem dos 350 Kg ha⁻¹ para o fósforo e da ordem dos 2000 Kg ha⁻¹ para o azoto, podendo atingir valores superiores a 6000 kg N ha⁻¹ (Brix, 1994, 1997).

A grande capacidade de remoção de nutrientes do jacinto de água poderia ser vantagem em ZHC para tratamento de efluentes, mas esta planta tem uma produção de biomassa vegetal muito elevada que é necessário remover das águas regularmente, caso contrário a sua morte e decomposição irá contribuir para o aumento de fósforo e de azoto nas águas, exactamente o contrário do pretendido. Esta remoção encarece o processo de tratamento dos efluentes, por via de encarecer a manutenção da ZHC. Para além disso, o facto de o jacinto de água ser uma planta invasora torna a sua utilização em ZHC pouco apelativa.

O jacinto de água é a planta invasora mais associada à eutrofização das águas naturais. Desenvolve-se muito rapidamente e provoca a diminuição da qualidade da água (consequência da sua morte e decomposição), a eliminação da maior parte da vida aquática abaixo da superfície, além de estragos em estruturas e tubagens que se encontrem dentro de água (Oliveira, 1995).

Relativamente às macrófitas emergentes, por muito elevada que seja a sua produtividade, a remoção de nutrientes através do corte da vegetação produzida é pouco significativa quando comparada com a carga de nutrientes à entrada da ZHC. Em condições óptimas, o azoto acumulado na biomassa vegetal corresponde apenas a cerca de 10 a 16% do total de azoto presente no efluente à entrada da ZHC (Vymazal et al., 1998).

A determinação do contributo directo das macrófitas para a remoção de nutrientes só pode fazer-se a partir da análise da sua biomassa vegetal. O contributo das plantas para a eficiência global dos sistemas de tratamento é mais significativo no caso de ZHC com eficiências de remoção baixas, pois nestes casos a quantidade de poluentes acumulados pelas plantas pode corresponder a uma fracção significativa da totalidade de poluentes removidos nos sistemas respectivos. Estes sistemas são por vezes designados como “ZHC agronómicas”

(Kadlec et al., 2012; Kadlec e Wallace, 2009). Na literatura não foram encontrados muitos estudos com a avaliação da acumulação de poluentes na biomassa vegetal das macrófitas, e o seu contributo para a eficiência global de remoção de poluentes nos sistemas de tratamento, ainda assim, na tabela 2.9 apresentam-se alguns exemplos.

Tabela 2.9 – Contributo das macrófitas para a remoção de nutrientes em ZHC por assimilação na biomassa vegetal.

Referência	Remoção de fósforo total (%)			Remoção de azoto total (%)		
	Total na ZHC	Contributo das plantas		Total na ZHC	Contributo das plantas	
		Em relação à carga total à entrada	Em relação à massa total removida		Em relação à carga total à entrada	Em relação à massa total removida
Maltais-Landry et al., 2009	---	---	Não foi encontrada informação	93,6	9,7 - 18,9	10,4 - 20,2
Malecki-Brown et al., 2010	ni	5,6 - 13,6		ni	13 - 24	---
Kadlec et al., 2012	---	---		19	14	74

ni: não indicado

O contributo das plantas para a eficiência de remoção de poluentes nas ZHC não pode ser avaliado apenas pela acumulação nas suas partes aéreas, pois o funcionamento destes sistemas é complexo e não se traduz apenas pela soma das seus componente. As plantas contribuem directamente, assimilando elementos e indirectamente criando condições favoráveis ao desenvolvimento de diversos mecanismos que promovem a remoção de poluentes. Assim, o contributo das plantas será melhor avaliado através da comparação da eficiência entre sistemas idênticos, uns com plantas sem plantas, e outros com plantas.

Na tabela 2.10 encontram-se alguns resultados obtidos com esta abordagem e pode verificar-se que na maior dos casos a percentagem de remoção de poluentes nos sistemas com plantas é superior. Em alguns casos é o dobro do verificado nos sistemas sem plantas.

Tabela 2.10 – Eficiência de remoção de poluentes em ZHC com e sem macrófitas.

Referência	P total (%)		N total (%)		CBO(%)		CQO (%)		SST (%)	
	Sem plantas	Com plantas	Sem plantas	Com plantas	Sem plantas	Sem plantas	Sem plantas	Com plantas	Sem plantas	Com plantas
Gray et al., 2000	97	98	40	59	---	---	48	75	---	---
Mateus et al., 2012b	40	60	50	60	---	---	40	80	---	---
Leto et al., 2013	14,2	31,7	19,3	36,1	32,9	32,9	---	---	32,9	47,0
	14,2	47,9	19,3	51,6	32,9	32,9			32,9	64,3

2.2.5. Modelos de remoção de poluentes e dimensionamento de ZHC

2.2.5.1. Introdução

O correcto dimensionamento da ZHC é fundamental para uma remoção eficaz dos poluentes. Este dimensionamento pode fazer-se a partir de regras e modelos empíricos relativamente simples ou a partir de modelos matemáticos de complexidade diversa (Galvão, 2009; Rousseau et al., 2004).

O interesse e aplicação crescentes de ZHC para tratamento de efluentes tem motivado o desenvolvimento de diversos modelos matemáticos para a sua caracterização hidráulica e ambiental, tendo em vista o seu correcto dimensionamento à escala real. No entanto, e à semelhança do que se verifica com as zonas húmidas naturais, as ZHC são sistemas complexos e a utilização de modelos matemáticos mais elaborados exige um melhor conhecimento e caracterização dos fenómenos físicos, químicos e biológicos que ocorrem nos leitos (Galvão, 2009), o que nem sempre acontece. Para além disso, modelos mais complexos implicam um maior esforço de cálculo, que nem sempre se justifica dado o grau de desconhecimento dos fenómenos e mecanismos que ocorrem no interior das ZHC.

Deste modo, a utilização de regras e modelos empíricos, assim como a utilização de modelos matemáticos teóricos mais simples considerando cinéticas de primeira ordem para a degradação de poluentes, constituem uma forma rápida e expedita de estimar a área necessária e o desempenho dos leitos sem recorrer à descrição dos processos envolvidos (Galvão, 2009; Rousseau et al., 2004).

2.2.5.2. Modelos empíricos

Os modelos empíricos baseiam-se na observação de um elevado número de sistemas e para uma grande variedade de condições climáticas e tipos de águas residuais e ainda na recomendação de valores de referência para diversos parâmetros de projecto (tabela 2.11). Estes modelos permitem um cálculo rápido, embora um pouco grosseiro, da área da ZHC (Rousseau et al., 2004).

A condutividade hidráulica do leito depende do tipo de material utilizado no seu enchimento e da presença, ou não, de plantas, particularmente do grau de desenvolvimento

das suas raízes e rizomas. Quando surgiram os primeiros estudos e projectos de leitos construídos para tratamento de efluentes, alguns investigadores sugeriram que a condutividade hidráulica dos leitos aumentava durante a fase inicial da sua implementação, e à medida que as raízes das macrófitas se desenvolviam e abriam canais através dos meios de enchimento, até que estabilizava em valores próximos de $0,003 \text{ m s}^{-1}$ (Wood, 1995). Entretanto, alguns estudos mostraram que na prática isso não acontece e que, em alguns casos, a condutividade hidráulica pode diminuir à medida que se desenvolvem as raízes das macrófitas, pelo que para efeitos de projecto não deve ser considerado um valor superior ao da condutividade hidráulica do empacotamento sólido utilizado no leito (Wood, 1995).

Na tabela 2.11 indicam-se valores de referência recomendados para o dimensionamento de ZHC para tratamento de efluentes. Para além destas recomendações existem outros valores de referência que são utilizados em trabalhos de projecto e dimensionamento, que são 0,6 m para a altura do leito e uma área superficial de 5 m^2 por equivalente populacional (PE) (Kadlec e Wallace, 2009; Oliveira, 1995; Wood, 1995).

Tabela 2.11 - Recomendações para dimensionamento e operação de ZHC para tratamento de efluentes (Wood, 1995; Wu et al., 2015).

Parâmetro	ZH escoamento superficial	ZHC escoamento sub-superficial
Tempo de retenção hidráulica (dias)	5 - 30	2 - 7
Profundidade/altura da coluna de água (m)	0,3 - 0,5	0,4 - 1,6
Área específica de tratamento ($\text{m}^2 \text{ m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$)	20 - 140	10 - 70
Área da ZHC (m^2)	> 2500, se possível	< 2500
Razão comprimento:largura do leito	2:1 - 10:1	0,25:1 - 5:1
Inclinação hidráulica (%)	< 0,5	0,5 - 1
Carga hidráulica ($\text{m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$)	< 0,1	< 0,5
Carga máxima BOD_5 ($\text{Kg ha}^{-1} \text{ dia}^{-1}$)	80	70
Área por habitante equivalente ($\text{m}^2 \text{ PE}^{-1}$)	5	5
Material de enchimento	Preferencialmente materiais naturais, desperdícios e subprodutos industriais. Porosidade entre 0,3-0,5 e tamanho dos sólidos < 20 mm (50-200 mm para as zonas de entrada e saída dos leitos)	
Tipo de vegetação/macrófitas	Preferencialmente espécies nativas, com uma densidade de vegetação de 80% da área da ZHC	
Limpeza/corte da vegetação (vezes por ano)	3 - 5	3 - 5
Controlo de mosquitos	Necessário	Não é necessário

Embora grosseiros, os modelos empíricos são muito utilizados para descrever o comportamento e o desempenho das ZHC. São modelos do tipo “caixa negra” que relacionam as concentrações de poluente à entrada e à saída dos leitos, e segundo Rousseau et al. (2004), esta constitui uma abordagem muito simplificada e que é bastante adoptada pelo facto de não se conhecerem suficientemente os processos complexos que ocorrem no interior dos leitos. Normalmente são conhecidos os caudais e as concentrações à entrada e à saída dos leitos, o que permite um ajuste a expressões matemáticas do tipo linear ou exponencial, mas as características do enchimento, o clima e outros factores que afectam o desempenho da ZHC não são contemplados neste tipo de modelos (Rousseau et al., 2004).

Nas tabelas 2.12 e 2.13 encontram-se algumas equações de regressão, que correspondem a modelos empíricos, que relacionam a concentração, ou a carga mássica, de diversos poluentes à entrada e à saída de ZHC com escoamento sub-superficial, obtidas por vários investigadores.

Tabela 2.12 - Equações de regressão relativas à remoção de fósforo e de azoto totais, em ZHC com escoamento sub-superficial (Rousseau et al., 2004).

Referência	Equação	Concentração/carga mássica Entrada	Concentração/carga mássica Saída	Carga hidráulica	R ²
Fósforo total					
Kadlec e Knight, 1996	$C_{out} = 0,51 * C_{in}^{1,1}$	0,5 < C _{in} < 20	0,1 < C _{out} < 15	ni	0,64
	$C_{out} = 0,23 * (C_{in}^{0,76} * q^{0,6})$	2,3 < C _{in} < 7,3	0,1 < C _{out} < 6	2,2 < q < 44	0,60
Brix, 1994	$C_{out} = 0,65 * C_{in} + 0,71$	0,5 < C _{in} < 19	0,1 < C _{out} < 14	0,8 < q < 22	0,75
Vymazal, 1998	$C_{out} = 0,26 * C_{in} + 1,52$	0,77 < C _{in} < 14,3	0,4 < C _{out} < 8,4	1,7 < q < 14,2	0,23
	$L_{out} = 0,67 * L_{in} - 9,03$	28 < L _{in} < 307	11,4 < L _{out} < 175	1,7 < q < 14,2	0,58
Vymazal et al., 1998	$L_{out} = 0,58 * L_{in} - 4,09$	25 < L _{in} < 320	20 < L _{out} < 200	ni	0,61
Azoto total					
Kadlec e Knight, 1996	$C_{out} = 0,46 * C_{in} + 0,124 * q + 2,6$	5,1 < C _{in} < 58,6	2,3 < C _{out} < 37,5	0,7 < q < 48,5	0,45
Kadlec et al., 2000	$C_{out} = 0,52 * C_{in} + 0,31$	4 < C _{in} < 142	5 < C _{out} < 69	0,8 < q < 22	0,63
Vymazal, 1998	$C_{out} = 0,42 * C_{in} + 7,68$	16,4 < C _{in} < 93	10,7 < C _{out} < 49	1,7 < q < 14,2	0,72
	$L_{out} = 0,68 * L_{in} + 0,27$	145 < L _{in} < 1894	134 < L _{out} < 1330	1,7 < q < 14,2	0,96
Vymazal et al., 1998	$L_{out} = 0,67 * L_{in} - 18,75$	300 < L _{in} < 2400	200 < L _{out} < 1550	ni	0,96

C_{in} e C_{out}: concentração de poluente à entrada e à saída da ZHC (mg L⁻¹); L_{in} e L_{out}: carga mássica de poluente à entrada e à saída da ZHC (g m² dia⁻¹); q: carga hidráulica à entrada da ZHC (cm dia⁻¹); ni: não indicado.

Tabela 2.13 - Equações de regressão relativas à remoção de SST, de CBO₅ e de CQO, em ZHC com escoamento sub-superficial (Rousseau et al., 2004).

Referência	Equação	Concentração/carga mássica Entrada	Saída	Carga hidráulica	R ²
SST					
Reed e Brown, 1995	$C_{out} = C_{in} * (0,1058 + 0,0011 * q)$	22 < C _{in} < 118	3 < C _{out} < 23	ni	ni
Knight et al., 1993	$C_{out} = 0,09 * C_{in} + 4,7$	0 < C _{in} < 330	0 < C _{out} < 60	0,8 < q < 22	0,67
Kadlec et al., 2000	$C_{out} = 0,09 * C_{in}^{0,706}$	8 < C _{in} < 595	2 < C _{out} < 58	ni	0,55
Brix, 1994	$C_{out} = 0,09 * C_{in} + 4,7$	0 < C _{in} < 330	0 < C _{out} < 60	ni	0,67
Vymazal, 1998	$L_{out} = 0,083 * L_{in} + 1,18$	3,7 < L _{in} < 123	0,45 < L _{out} < 15,4	0,8 < q < 22	0,64
Vymazal et al., 1998	$L_{out} = 0,048 * L_{in} + 1,76$	3 < L _{in} < 78	0,9 < L _{out} < 6,3	ni	0,42
CBO₅					
Brix, 1994	$C_{out} = 0,11 * C_{in} + 1,87$	1 < C _{in} < 330	1 < C _{out} < 50	0,8 < q < 22	0,74
Knight et al., 1993	$C_{out} = 0,33 * C_{in} + 1,4$	1 < C _{in} < 57	1 < C _{out} < 36	1,9 < q < 11,4	0,48
Vymazal, 1998	$C_{out} = 0,099 * C_{in} + 3,24$	5,8 < C _{in} < 328	1,3 < C _{out} < 51	0,6 < q < 14,2	0,33
	$L_{out} = 0,13 * L_{in} + 0,27$	2,6 < L _{in} < 99,6	0,32 < L _{out} < 21,7	0,6 < q < 14,2	0,57
Vymazal et al., 1998	$L_{out} = 0,145 * L_{in} - 0,06$	6 < L _{in} < 76	0,3 < L _{out} < 11	ni	0,85
CQO					
Vymazal et al., 1998	$L_{out} = 0,17 * L_{in} - 5,78$	15 < L _{in} < 180	3 < L _{out} < 41	ni	0,73

C_{in} e C_{out}: concentração de poluente à entrada e à saída da ZHC (mg L⁻¹); L_{in} e L_{out}: carga mássica de poluente à entrada e à saída da ZHC (kg ha dia⁻¹); q: carga hidráulica à entrada da ZHC (cm dia⁻¹); ni: não indicado.

A qualidade dos ajustes apresentados é muito variada, tal como se pode verificar pelos valores dos coeficientes de regressão, que variam de 0,23 a 0,96 (tabelas 2.12 e 2.13).

2.2.5.3. Modelos cinéticos de remoção

A generalidade dos processos biológicos que ocorrem numa zona húmida seguem uma cinética de primeira ordem, pelo que é razoável supor que o processo global de degradação de poluentes num leito construído também se pode traduzir por um modelo cinético de primeira

ordem (Kadlec e Wallace, 2009). A variação da concentração do poluente ao longo do tempo, ou seja, a sua velocidade de degradação, segundo uma cinética de 1ª ordem, é dada pela equação (2.15), em que K é a constante cinética e C é a concentração do poluente em causa.

$$\frac{dC}{dt} = -KC \quad (2.15)$$

A partir de balanços mássicos aos reactores (neste caso as ZHC), em estado estacionário, considerando cinéticas de 1ª ordem e diferentes tipos de escoamento, obtêm-se diversos modelos para a remoção de poluentes.

Um dos modelos mais utilizados em ZHC para tratamento de efluentes, proposto em 1980 por Kirkutch (Galvão, 2009), considera uma cinética de remoção de primeira ordem e um escoamento do tipo pistão puro. A equação do modelo (equação 2.16) foi inicialmente proposta para o dimensionamento de ZHC para remoção de CBO_5 . No entanto, a sua utilização estendeu-se depois a outros poluentes.

$$\frac{C_{out}}{C_{in}} = e^{\left(\frac{-K_A A}{Q}\right)} \quad (2.16)$$

Em que,

C_{in} - concentração do poluente à entrada do leito [mg L^{-1}];

C_{out} - concentração do poluente à saída do leito [mg L^{-1}];

K_A - constante cinética de degradação do poluente, relativa à área da ZHC [m dia^{-1}];

Q - caudal de efluente [$\text{m}^3 \text{dia}^{-1}$];

A - área superficial do leito (ZHC) [m^2].

A expressão (2.16) pode ser escrita utilizando uma constante cinética de degradação relativa ao volume da ZHC, apresentando-se então na forma da equação (2.17).

$$\frac{C_{out}}{C_{in}} = e^{-K_V \cdot \tau} \quad (2.17)$$

$$K_V = K_A \frac{A}{V} = K_A \frac{1}{\varepsilon h} \quad (2.18)$$

Em que,

K_V - constante cinética de degradação do poluente, relativa ao volume da ZHC [dia^{-1}];

V - volume total do leito [m^3];

h - altura da coluna de água no leito [m];

ε - porosidade do leito [adimensional];

τ - tempo de retenção hidráulico [dia].

Embora bastante utilizada em estudos de projecto, a equação (2.16) não traduz da forma mais adequada a especificidade dos sistemas de leitos construídos para tratamento de efluentes (Kadlec e Wallace, 2009), pois não tem em consideração eventuais transformações que podem ocorrer durante o processo de depuração das águas e que podem contribuir para o aumento da concentração de elementos poluentes, não trazidos no efluente a tratar, traduzindo-se numa concentração adicional de poluente.

Esta concentração adicional, remanescente ou residual, C^* , que na literatura da especialidade é designada por *background concentration*, inclui substâncias geradas na ZHC devido à actividade biológica, libertação de substâncias dos sedimentos, assim como a eventual fracção de poluente não degradável (Lu et al., 2009).

Um dos modelos alternativos à equação (2.16), e actualmente bastante utilizado, é designado na literatura da especialidade por modelo K- C^* (equação 2.19). Este modelo inclui a concentração residual de poluente e foi proposto por Kadlec e Knight (1996).

$$\frac{C_{out} - C^*}{C_{in} - C^*} = e^{\left(\frac{-K_A A}{Q}\right)} \quad (2.19)$$

Por inerência à sua própria definição, os valores de C^* dependem das condições específicas de cada leito. No entanto, são indicados na literatura valores médios para diversos poluentes e que podem ser utilizados em cálculos de projecto e estimativa. Na tabela 2.14 encontram-se alguns valores da concentração residual para alguns poluentes.

Os modelos relativos às equações (2.16) e (2.19) consideram escoamentos em pistão puro. No entanto, em reactores reais com fluxo pistão ocorrem afastamentos do escoamento ideal devido a perturbações à entrada e à saída dos reactores e devido à ocorrência de dispersão e mistura axial. Estes fenómenos fazem baixar a eficiência de remoção de poluentes e a aplicação das equações (2.16) ou (2.19), que sobrestimam a eficiência ao considerarem o pistão puro, podem conduzir a resultados pouco adequados para o dimensionamento de sistemas de tratamento, produzindo valores demasiado baixos para os tempos de retenção e para as áreas das ZHC e que poderão não ser suficientes para os graus de depuração pretendidos (Metcalf e Eddy, 2003). Os constrangimentos reais de diminuição da eficiência poderão ser compensados com maiores tempos de retenção e/ou maiores áreas das ZHC.

Tabela 2.14 - Valores de concentração residual para diversos poluentes (Kadlec e Wallace, 2009).

Concentração residual	BOD	CQO	SST	Azoto total	Fósforo total
C^* (mg L ⁻¹)	2	15	11,4	1,5	0,02

Wehner e Wilhelm (1958; citados por Metcalf e Eddy, 2003) desenvolveram um modelo para o caso do escoamento pistão com dispersão axial e que permite o cálculo de concentrações de efluentes para sistemas desde a mistura completa ($D_n=\infty$) até ao pistão puro ($D_n=0$). Este modelo, para fluxo disperso, é dado pela equação (2.20).

$$\frac{C_{out}}{C_{in}} = \frac{4a \cdot \exp\left(\frac{1}{2D_n}\right)}{(1+a)^2 \cdot \exp\left(\frac{a}{2D_n}\right) - (1-a)^2 \cdot \exp\left(-\frac{a}{2D_n}\right)} \quad (2.20)$$

Em que,

C_{in} - concentração do poluente à entrada do leito [mg L⁻¹];

C_{out} - concentração do poluente à saída do leito [mg L⁻¹];

$a = \sqrt{1 + 4 \cdot K \cdot \tau \cdot D_n}$ [adimensional];

K - constante cinética de degradação de primeira ordem [dia⁻¹];

D_n – número de dispersão (expressão 2.24) [adimensional].

A complexidade da equação (2.20) não permite a sua aplicação rápida e expedita. No entanto, Thirumurthi (1969; citado por Metcalf e Eddy, 2003) desenvolveu uma resolução gráfica (figura 2.10) para lagoas de estabilização e sistemas naturais que permite a aplicação da equação (2.20) de uma forma simples. Esta resolução gráfica baseia-se na utilização da figura 2.10, onde se encontram representados valores do produto $K\tau$ obtidos a partir da equação (2.20), em função de valores de C_{out}/C_{in} .

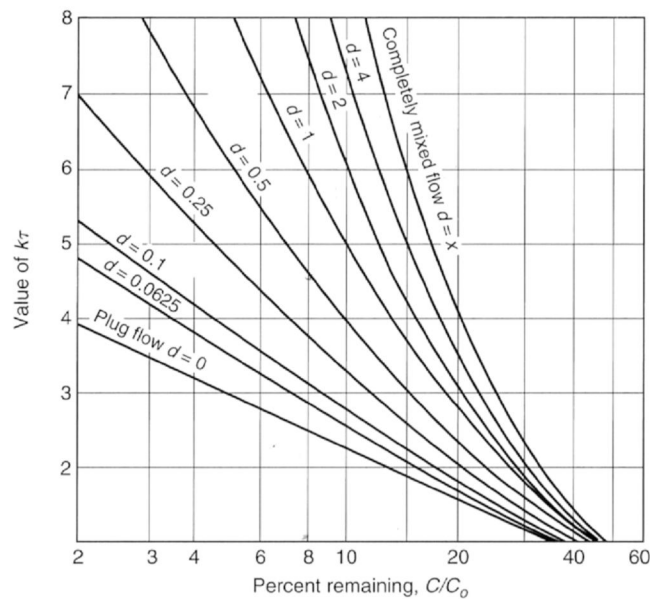


Figura 2.10 – Valores de $K\tau$ na equação (2.20) em função da percentagem de poluente não removido, para vários números de dispersão (D_n ; $d=D_n$) e cinética de primeira ordem (Metcalf e Eddy, 2003).

A utilização da figura 2.10 permite uma aplicação rápida da equação (2.20), partindo-se de uma estimativa inicial obtida a partir da equação (2.17) e que depois se corrige utilizando a figura 2.10, e considerando um valor para o número de dispersão (D_n). O procedimento descreve-se no exemplo seguinte (Metcalf e Eddy, 2003).

Um sistema de tratamento foi projectado considerando-se um escoamento em pistão puro, uma constante cinética de remoção de CBO_5 de $0,5 \text{ dia}^{-1}$ e um tempo de retenção hidráulico de 5 dias. Nestas condições, a partir da equação (2.17), obtém-se um valor de $K\tau = 2,5$ e um valor de $C_{out}/C_{in} = 0,082$ (8,2%), o que corresponde a uma percentagem de remoção de 91,8%.

No entanto, a ocorrência de dispersão axial faz baixar a eficiência do tratamento de efluentes, pelo que é necessário aumentar o tempo de retenção no reactor para se atingir a remoção pretendida. Considerando $C_{out}/C_{in} = 8,2\%$ e o número de dispersão $D_n=0,5$, a partir da figura 2.10 obtém-se o novo valor de $K\tau = 4,6$, que corrige o tempo de retenção para 9,2 dias, sem a aplicação directa da equação (2.20).

Para além do modelo de fluxo disperso referido anteriormente, e por forma a considerar um regime de escoamento mais próximo do real, Kadlec e Wallace (2009) propuseram o modelo N-TIS (também referido por modelo $P-K-C^*$), que considera o leito da ZHC como um conjunto de P tanques com mistura perfeita, em série.

O modelo é dado pela equação (2.21), sendo que o parâmetro do modelo é o número de tanques, P , e q é a carga hidráulica aplicada ao leito (Q/A).

$$\frac{C_{out} - C^*}{C_{in} - C^*} = \left(1 + \frac{K_A}{Pq}\right)^{-P} \quad (2.21)$$

A aplicação deste modelo implica o conhecimento prévio do número de tanques em série (P) que permite a simulação adequada do sistema. Este conhecimento pode ser obtido através da realização de ensaios hidráulicos e da determinação de curvas de distribuição de tempos de residência (DTR).

2.2.5.4. Constantes cinéticas de degradação

A temperatura é um parâmetro importante no desempenho das ZHC para tratamento de efluentes e reflecte-se essencialmente na velocidade de degradação de poluentes e crescimento biológico (através da variação da constante cinética) e na adsorção de poluentes pelos sólidos do enchimento do leito. Afecta também a solubilidade do oxigénio nas águas residuais, a sedimentação de sólidos e o valor de pH. Este último é um factor importante também na adsorção e precipitação de poluentes, como o fósforo (Oladoja et al., 2013; Vohla et al., 2005).

A variação da constante cinética com a temperatura, e a sua variação sazonal, pode obter-se a partir da equação de Arrhenius modificada, de acordo com a expressão (2.22) (Crites, 1994; Kadlec e Wallace, 2009; Wood, 1995).

$$K_T = K_{20} \cdot \theta^{(T-20)} \quad (2.22)$$

Em que,

K_T - constante cinética de biodegradação à temperatura T [m dia⁻¹];

K_{20} - constante cinética de biodegradação a 20 °C [m dia⁻¹];

θ - factor de correcção da temperatura [adimensional].

Na tabela 2.15 encontram-se alguns valores médios para θ e para K_{20} , assim como valores médios para as constantes cinéticas de degradação de CBO₅, de azoto total e de fósforo total, disponíveis na literatura consultada e que se podem utilizar no dimensionamento e projecto de ZHC, por forma a incluir os efeitos sazonais da remoção de poluentes ao longo do ano (Kadlec e Wallace, 2009; WRc, 1990; citado por Wood, 1995).

Tabela 2.15 – Factores de correcção da temperatura e constantes cinéticas de degradação para vários poluentes (Kadlec e Wallace, 2009; Rousseau et al., 2004; Zurita et al., 2009).

Poluente	θ	K_{20} (m dia ⁻¹)	K_A média (m dia ⁻¹)
CBO ₅	0,904 – 1,067	0,052 – 1,23	0,0055 – 0,534
Azoto total	0,978 – 1,087	0,011 – 0,315	0,0052 - 0,275
Fósforo total	0,852 – 1,086	0,0082 – 0,263	0,021 – 0,95

2.2.6. Comportamento hidráulico e eficácia de remoção de poluentes

2.2.6.1. Introdução

O desempenho das ZHC e as suas eficácias na remoção de poluentes dependem do correcto dimensionamento dos sistemas e das suas condições de operação. Em particular do regime de escoamento e do tempo de retenção hidráulico, que determinam o tempo de contacto entre os efluentes a tratar e os meios de enchimento dos leitos (Carvalho et al., 2008; Seeger et al., 2013).

O regime de escoamento em reactores reais afasta-se, em maior ou menor grau, dos padrões de fluxo do tipo pistão ou com mistura perfeita, considerados para reactores ideais. Ainda assim, e devido à sua simplicidade, os modelos matemáticos de remoção de poluentes em ZHC com escoamento sub-superficial que consideram escoamentos do tipo pistão puro são bastante utilizados (Rousseau et al., 2004).

Modelos mais realistas incluem escoamentos do tipo pistão com alguma dispersão axial (modelos de fluxo disperso) e escoamentos descritos por vários tanques com mistura perfeita, em série (N-TIS), (Chazarenc et al., 2003; Kadlec e Wallace, 2009; Metcalf e Eddy, 2003). A quantificação do grau de dispersão, e do afastamento do regime de pistão puro, é difícil e pode fazer-se uma estimativa através do número de Peclet (Pe) (equação 2.23), ou do seu inverso, designado por número de dispersão, D_n (equação 2.24).

$$Pe = \frac{uL}{D} \quad (2.23)$$

$$D_n = \frac{D}{uL} = \frac{1}{Pe} \quad (2.24)$$

$$D = \frac{\sigma^2 V^3}{2L} \quad (2.25)$$

$$V = \frac{Q}{\varepsilon hW} \quad (2.26)$$

$$u = \frac{Q}{hW} \quad (2.27)$$

Em que,

D_n – número de dispersão da ZHC [adimensional];

D – coeficiente de dispersão [$\text{m}^2 \text{dia}$];

u – velocidade superficial de escoamento da água [m dia^{-1}];

L – comprimento da ZHC (distancia entre a entrada e a saída da água) [m];

Pe – número de Peclet [adimensional];

σ^2 – variância da curva de DTR [dia^2];

v – velocidade média real de escoamento da água [m dia^{-1}];

Q – caudal de água que atravessa o leito [$\text{m}^3 \text{dia}$];

- W – largura do leito/ZHC [m];
 h – altura da coluna de água [m];
 ε – porosidade do leito [adimensional];
 εhW – área livre perpendicular ao escoamento [m²].

O número de Peclet representa o quociente entre o transporte de matéria ao longo do reactor realizado por advecção (convecção e difusão) e por dispersão. Valores de Pe bastante superiores à unidade significam predominância de transporte por advecção e valores muito inferiores à unidade significam que a dispersão é dominante no transporte de matéria ao longo do reactor (Metcalf e Eddy, 2003).

Em ZHC para tratamento de efluentes considera-se um baixo grau de dispersão, com regime de escoamento próximo do pistão, para valores de $D_n < 0,025$ ($Pe > 40$), graus intermédios de dispersão para valores de D_n entre 0,025 e 0,2 (Pe entre 5 e 40) e um elevado grau de dispersão para valores de $D_n > 0,2$ ($Pe < 5$) (Metcalf e Eddy, 2003; Seeger et al., 2013), embora para a generalidade dos reactores químicos seja mais frequente considerar-se um escoamento próximo do pistão apenas para valores de $D_n < 0,01$ ($Pe > 100$) (Levenspiel, 1974; Metcalf e Eddy, 2003; Speer et al., 2013).

A hidrodinâmica do escoamento pode ser bastante complexa e a realização de ensaios hidráulicos com traçadores e a análise das respectivas curvas de distribuição de tempos de residência, ou de tempos de retenção hidráulica, permite estimar as características do escoamento em reactores reais.

2.2.6.2. Modelos de escoamentos ideais

Mistura perfeita

Neste modelo de reactor ideal considera-se que a mistura reaccional é homogénea, sendo a concentração de qualquer componente na corrente de saída igual à concentração desse componente no interior do reactor. A corrente de entrada é imediatamente diluída na mistura contida no reactor e todas as partículas permanecem o mesmo tempo no interior do reactor.

Neste tipo de reactores, a concentração dos reagentes baixa bruscamente assim que a corrente de entrada se mistura com o conteúdo do reactor, o que origina baixas velocidades

das reacções. Isto não favorece as reacções de remoção de poluentes, nem o desempenho das ZHC.

Fluxo em pistão

O fluxo em pistão associa-se a um reactor do tipo tubular em que o escoamento da mistura reaccional se faz de modo análogo ao funcionamento de um êmbolo. A mistura reaccional entra numa das extremidades do reactor, vai reagindo ao longo do seu percurso e sai na outra extremidade, sem ocorrer dispersão axial da mistura. Deste modo, as partículas de fluído permanecem todas o mesmo tempo dentro do reactor e saem pela mesma sequência com que entraram.

Num escoamento deste tipo, a concentração dos reagentes vai diminuindo gradualmente ao longo do reactor, o que origina velocidades de reacção mais elevadas e favorece a eficácia na remoção de poluentes.

2.2.6.3. Modelos de escoamentos reais

Os regimes de escoamento em reactores reais situam-se algures entre o fluxo em pistão puro e o fluxo com mistura perfeita, dependendo da ocorrência de fenómenos de dispersão, de recirculação e mistura, da formação de zonas mortas e de caminhos preferencias e também de curto-circuitos. Para além de fazerem diminuir o desempenho dos reactores, e das ZHC em particular, estes desvios do comportamento hidrodinâmico ideal dificultam o estabelecimento de modelos matemáticos que descrevam de forma adequada o escoamento e a remoção de poluentes. Isto tem consequências ao nível da previsão dos tempos de retenção hidráulicos e do cálculo das áreas necessárias para uma ZHC para tratamento de efluentes, para as eficácias de remoção de poluentes pretendidas.

Em escoamentos reais, as partículas não permanecem todas durante o mesmo tempo no interior do reactor, nem saem pela mesma ordem com que entraram. Existe uma diversidade de tempos de permanência no interior do reactor, que se traduz numa curva de distribuição de tempos de residência (DTR), com maior ou menor grau de dispersão, dependendo do maior ou menor afastamento ao padrão de escoamento do tipo pistão.

Modelos de fluxo disperso

O modelo de fluxo disperso considera um escoamento do tipo pistão com alguma dispersão axial. Dependendo do grau de dispersão, assim se considera o modelo com pequena ou grande dispersão. O parâmetro adimensional que caracteriza o modelo de fluxo disperso é o número de Peclet (Pe), ou o seu inverso, designado por número de dispersão (D_n). O número de tanques em série com mistura perfeita necessários para simular um reactor com fluxo disperso é dado aproximadamente pelo quociente $Pe/2$ (Metcalf e Eddy, 2003).

Ao contrário do que se considera para o escoamento em pistão puro, os elementos de fluido não têm todos o mesmo tempo de permanência dentro do reactor (tempo de retenção hidráulico), mas sim tempos diversos e que apresentam distribuições ajustáveis a curvas teóricas traduzida pelas equações (2.28) e (2.30).

Para o caso de pequena dispersão, a distribuição de tempos de residência das partículas no interior do reactor é dada pela equação (2.28). O grau de dispersão pode avaliar-se a partir da variância adimensional da distribuição (σ_θ^2), que corresponde ao parâmetro do modelo.

$$E(\theta) = \frac{1}{2\sqrt{\pi(D/uL)}} \exp\left[-\frac{(1-\theta)^2}{4(D/uL)}\right] \quad (2.28)$$

$$\sigma_\theta^2 = \frac{\sigma^2}{\tau^2} = 2 \frac{D}{uL} \quad (2.29)$$

Em que,

$E(\theta)$ – resposta normalizada do traçador (função distribuição) [adimensional];

θ - tempo adimensional (t/τ) [adimensional];

τ – tempo de retenção hidráulico/residência médio [dia];

σ_θ^2 – variância adimensional na distribuição de tempos residência [adimensional].

Para o caso de grande dispersão, a distribuição de tempos de residência das partículas no interior do reactor é dada pela equação (2.30). O grau de dispersão pode avaliar-se a partir da variância adimensional da distribuição (σ_θ^2), que neste caso corresponde à equação (2.31).

$$E(\theta) = \frac{1}{2\sqrt{\pi\theta(D/uL)}} \exp\left[-\frac{(1-\theta)^2}{4\theta(D/uL)}\right] \quad (2.30)$$

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma^2}{\tau^2} = 2\frac{D}{uL} + 8\left(\frac{D}{uL}\right)^2 \quad (2.31)$$

Modelo dos N tanques em série

O modelo dos N tanques em série (N-TIS) é dos mais utilizados para caracterizar o escoamento em ZHC com fluxo sub-superficial. Neste modelo considera-se a ZHC sub-dividida em N unidades em série com mistura perfeita, com os tempos de permanência das diversas partículas de fluido no interior da ZHC a apresentarem uma distribuição ajustável à curva teórica traduzida pela função distribuição dada pela expressão (2.32), ou pela função correspondente na forma adimensional, dada pela expressão (2.33).

O parâmetro do modelo N-TIS é o número de tanques em série (N) que pode obter-se a partir do ajuste que produz o menor desvio entre os valores experimentais dos tempos de residência e os valores teóricos obtidos a partir DTR da equação (2.32), ou da equação (2.33) (Chazarenc et al., 2003; Levenspiel, 1974; Kadlec, 2003; Kadelec e Wallace, 2009).

$$E(t) = \frac{N}{\tau(N-1)!} \left(\frac{Nt}{\tau}\right)^{N-1} \exp\left[-N\frac{t}{\tau}\right] \quad (2.32)$$

$$E(\theta) = \frac{N(N\theta)^{N-1}}{(N-1)!} \exp[-N\theta] \quad (2.33)$$

Teoricamente, numa situação limite, o regime de escoamento aproxima-se do fluxo em pistão puro, para um valor de N elevado. Na realidade, esta situação não ocorre nas ZHC e a maior parte dos ajustes ao modelo N-TIS reportados na literatura indicam valores de N entre 1 e 8 tanques em série (Kadlec, 2003).

O grau de dispersão pode avaliar-se a partir da equação (2.34) (Kadlec e Wallace, 2009; Seeger et al., 2013).

$$\sigma_{\theta}^2 = 2D_n - D_n^2(1 - \exp(-1/D_n)) \quad (2.34)$$

Valores de D_n ($1/Pe$) inferiores a 0,025 correspondem a cerca de 20 tanques em série, no modelo N-TIS, ou seja $Pe/2$. Pelo que os resultados obtidos a partir do modelo e N-TIS e pela equação (2.20) relativa ao fluxo disperso, são muito semelhantes (Metcalf e Eddy, 2003). A maior parte das ZHC tem valores de D_n entre 0,07 e 0,35 (Kadlec e Wallace, 2009).

2.2.6.4. Ensaio hidráulicos com traçadores

A existência de caminhos preferenciais, de curto-circuitos e de zonas mortas no interior dos leitos diminui o desempenho das ZHC ao impedirem o contacto activo do efluente com todo o volume de enchimento disponível no leito (Carvalho et al., 2008; Seeger et al., 2013). A avaliação do tipo de escoamento é fundamental nas fases de projecto de novas ZHC, por forma a possibilitar a sua eficácia futura, assim como em sistemas já instalados, para diagnosticar as suas condições operatórias e avaliar da necessidade, ou não, de acções correctivas.

À semelhança do que se verifica com outros reactores, a determinação do tipo de escoamento em zonas húmidas construídas pode fazer-se através da realização de ensaios hidráulicos com traçadores e da análise da curva de distribuição de tempos de residência (DTR) respectiva (Chazarenc et al., 2003; Seeger et al., 2013).

As substâncias utilizadas como traçadores são várias, assim como as metodologias para determinar a sua concentração (tabela 2.16). Os ensaios hidráulicos em ZHC consideram-se válidos quando as percentagens de recuperação do traçador são iguais ou superiores a 50%, pelo que deverão ser utilizadas substâncias inertes e que não sejam adsorvidas pelos materiais de enchimento dos leitos, nem assimiladas pelas plantas, no caso de leitos com vegetação. Para além disso não devem alterar a hidrodinâmica do escoamento, devem ser facilmente detectáveis e assemelhar-se em densidade e viscosidade à mistura reaccional (Kadlec e Wallace, 2009; Metcalf e Eddy, 2003).

Tabela 2.16 - Substâncias utilizadas como traçadores em ensaios hidráulicos (Kadlec e Wallace, 2009; Metcalf e Eddy, 2003).

Traçador	Método utilizado para determinação da sua concentração
Ácido clorídrico (HCl)	pH
Cloreto de sódio (NaCl) Cloreto de potássio (KCl)	Condutividade eléctrica
Azul-de-metileno	Espectrofotometria

A partir da DTR determinada experimentalmente é possível concluir sobre os parâmetros mais importantes relativos ao regime de escoamento no interior dos leitos e que têm consequências na eficácia de remoção de poluentes (Kadlec e Wallace, 2009; Metcalf e Eddy, 2003).

A injeção em impulso é a forma de introdução do traçador mais utilizada, pois permite a determinação imediata da DTR. À entrada da ZHC é injectada uma quantidade fixa de traçador, de modo instantâneo (tempo de injeção muito inferior ao tempo de residência) e à saída da ZHC são recolhidas regularmente amostras e determinadas as concentrações em traçador.

A função de distribuição de tempos de residência, $E(t)$, corresponde à fracção de traçador que deixa a ZHC/reactor com tempo de residência igual a t . Para cada instante t , esta fracção é dada pela equação (2.35):

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t) dt} \quad (2.35)$$

Em que,

$E(t)$ - fracção de fluido/traçador com tempo de residência igual a t [dia^{-1}];

$C(t)$ - concentração de traçador à saída do reactor/ZHC no instante t [g L^{-1}].

A partir da curva experimental de DTR podem obter-se o tempo médio de retenção hidráulica e a variância da distribuição, que correspondem ao primeiro e ao segundo momento da curva de DTR, respectivamente (Kadlec e Wallace, 2009; Metcalf e Eddy, 2003). A variância fornece uma medida do afastamento dos tempos de retenção das diferentes fracções

de fluido em relação ao valor médio, ou seja, é uma medida do afastamento do escoamento real relativamente ao escoamento do tipo pistão, em que variâncias maiores indicam maiores afastamentos (Seeger et al., 2013).

O tempo de residência, ou tempo de retenção hidráulico, pode determinar-se por integração numérica a partir da equação (2.36), e a variância da DTR pode determinar-se por processo análogo a partir da equação (2.37) (Metcalf e Eddy, 2003).

$$\tau = \int_0^{\infty} t.E(t)dt \quad (2.36)$$

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} (t-\tau)^2.E(t)dt \quad (2.37)$$

Em que,

t - tempo de residência/retenção hidráulico [dia];

τ - tempo de residência/retenção hidráulico médio [dia];

σ^2 – variância na distribuição de tempos residência/retenção hidráulico [dia²].

A variância na DTR deve-se a fenómenos de mistura, axial e/ou lateral, que se verificam durante a passagem da água através do leito e/ou variações na velocidade de escoamento. É um parâmetro bastante importante quando se pretende comparar e ajustar a curva DTR experimental a modelos teóricos. Para além dos modelos de escoamentos ideais (mistura perfeita e pistão), existem outros modelos que descrevem melhor a hidrodinâmica de reactores reais, tais como o modelo dos N tanques em série (N-TIS) e o modelo de fluxo disperso, sendo modelo N-TIS um dos mais utilizados em ZHC para tratamento de efluentes (Kadlec e Wallace, 2009).

A partir da quantidade total de traçador recuperado e da quantidade que sai do reactor em cada instante, pode determinar-se a distribuição de tempos de residência a partir da equação (2.38), ao invés de se utilizar a equação (2.35).

$$E(t) = \frac{Q.C(t)}{M_i} \quad (2.38)$$

Em que,

$E(t)$ - fracção de fluido/traçador com tempo de residência igual a t [dia⁻¹];

Q - caudal medido à saída do reactor/ZHC [L dia⁻¹];

$C(t)$ - concentração de traçador à saída do reactor/ZHC no instante t [g L⁻¹];

M_i - quantidade total de traçador introduzida com o impulso [g].

A quantidade total de traçador recuperada à saída do reactor pode ser definida a partir da equação (2.39), mas raramente corresponde à quantidade introduzida no impulso. O que se deve, por um lado a alguma retenção no leito, assimilação pelas plantas ou degradação do traçador e pelo facto de não se considerarem períodos de amostragem suficientemente longos. Períodos correspondentes aproximadamente a três vezes o tempo de residência nominal e uma recolha de 30 a 40 amostras durante o período de ensaios são considerados adequados para a realização de ensaios hidráulicos (Kadlec e Wallace, 2009).

Em alguns casos a quantidade de traçador recuperada pode se superior à quantidade introduzida, o que se deve à libertação ao longo do leito da substância que está ser utilizada como traçador ou da libertação de outra substância com propriedades semelhantes. Em testes hidráulicos realizados em ZHC, a percentagem de recuperação de traçadores situa-se normalmente entre 80 e 120 % (Kadlec e Wallace, 2009). A percentagem de recuperação de traçador é uma medida da fiabilidade dos testes hidráulicos. Elevadas perdas ou ganhos aparentes de traçador indicam um comportamento não conservativo do mesmo ao longo do escoamento e/ou interferências no perfil do escoamento (Kadlec e Wallace, 2009).

Na prática, o valor de M_i (equação 2.38) substituído pelo valor de M_o , que corresponde à quantidade de traçador recuperada, obtido a partir da equação (2.39), por integração numérica. A percentagem de recuperação de traçador é obtida a partir da equação (2.40).

$$M_o = \int_0^{\infty} dM_o = \int_0^{\infty} Q.C(t)dt \quad (2.39)$$

$$\frac{M_o}{M_i} \times 100\% \quad (2.40)$$

2.2.6.5. Características do escoamento e indicadores de eficiência hidráulica

A eficiência hidráulica está relacionada com o maior ou o menor desvio entre o escoamento real e o escoamento ideal. Pode avaliar-se a partir dos valores de diversos parâmetros obtidos a partir da curva de DTR experimental, e a partir da própria forma da curva.

A eficiência volumétrica (e_v) corresponde à fracção de volume nominal do leito que está efectivamente envolvido no escoamento e pode obter-se a partir da equação (2.41). A percentagem de volumes mortos, ou zonas mortas, pode obter-se a partir da equação (2.42). Estas zonas não participam nas reacções de remoção de poluentes e fazem baixar a eficácia dos sistemas de tratamento (Chazarenc et al., 2003).

A ocorrência de curto-circuitos traduz-se em picos precoces nas curvas experimentais de DTR. Esta anomalia também se pode detectar pelos valores inferiores a 1 na equação (2.41). Neste caso, a percentagem de curto-circuitos, corresponde ao caudal que entrou e saiu do leito sem reagir, pode calcular-se pela equação (2.43) (Chazarenc et al., 2003).

$$e_v = \frac{\tau}{\tau_n} \quad (2.41)$$

$$\% \text{ volumes mortos} = (1 - e_v) \times 100\% \quad (2.42)$$

$$\% \text{ de caudal de entrada em curto-circuito} = (1 - \tau_n/\tau) \times 100\% \quad (2.43)$$

$$\tau_n = \frac{V_{act}}{Q} = \frac{\varepsilon h A}{Q} \quad (2.44)$$

Em que,

e_v – eficiência volumétrica [adimensional];

τ - tempo de residência/retenção hidráulico médio [dia];

τ_n - tempo de residência/retenção hidráulico nominal (teórico) [dia];

V_{act} – volume activo do leito [m^3];

ε – porosidade do leito [adimensional];

h – altura da coluna de água [m];

A – Área superficial do leito [m^2].

A variância normalizada da DTR (σ_θ^2), a eficiência da distribuição de tempos de residência (equação 2.45) e a eficiência hidráulica (λ) (equação 2.46) permitem avaliar o grau de afastamento do escoamento real em relação aos escoamentos ideais. Em situações ideais tem-se $\lambda = 1$ para escoamento pistão e $\lambda = 0$ para mistura perfeita. Em ZHC reais o valor de λ situa-se entre 0,11 e 0,99 (Persson et al., 1999; citados por Kadlec e Wallace, 2009).

A variância normalizada permite obter o grau de afastamento do escoamento em relação ao fluxo em pistão puro. Para valores de $\sigma_\theta^2 = 0,22$, por exemplo, o escoamento está 22% afastado do fluxo pistão, mas para valores de $\sigma_\theta^2 = 0,09$, esse desvio é menor, de apenas 9%, correspondendo o primeiro caso a um maior grau de mistura e a um menor número de tanques no modelo N-TIS, e que se podem estimar a partir de $1/\sigma_\theta^2$, sendo $N = 4,5$ no primeiro caso e $N = 11,1$ no segundo caso (Kadlec e Wallace, 2009; Seeger et al., 2013).

$$e_{DTR} = (1 - \sigma_\theta^2) \quad (2.45)$$

$$\lambda = e_v \cdot e_{DTR} \quad (2.46)$$

Em que,

e_{DTR} – eficiência da distribuição de tempos de residência [adimensional];

λ – eficiência hidráulica [adimensional];

σ_θ^2 – variância adimensional da distribuição de tempos residência [adimensional].

2.3. Materiais de enchimento dos leitos e estudos de adsorção

2.3.1. Introdução

O tipo de materiais sólidos utilizados no enchimento das ZHC para tratamento de efluentes é determinante no desempenho destes sistemas, particularmente no caso de sistemas com escoamento sub-superficial. As capacidades adsorventes dos materiais de enchimento e a condutividade hidráulica que conferem aos leitos são características fundamentais que afectam a eficácia de remoção de poluentes. A selecção do enchimento deve orientar-se por

critérios de desempenho, mas também por critérios de acessibilidade e preço (Guan et al., 2009; Vohla et al., 2005), em prol da sustentabilidade destes sistemas de tratamento.

Os meios de enchimento incluem materiais naturais, subprodutos e resíduos industriais e materiais produzidos pelo Homem destinados especialmente ao enchimento de ZHC para tratamento de efluentes (Westholm, 2006). Os solos, as areias e os cascalhos foram os materiais utilizados no enchimento das primeiras ZHC, levando na maioria dos casos a baixos desempenhos devido a problemas de colmatção, particularmente no caso de sistemas com enchimentos de solos.

No caso específico da remoção de fósforo, a baixa eficácia também está muitas vezes associada à composição química dos meios de enchimento, que não favorecem a fixação fósforo-adsorvente. Esta fixação é favorecida por materiais ricos em cálcio, em magnésio, em alumínio e em ferro (De-Bashan e Bashan, 2004; Karczmarczyk, 2004; Sacadevan e Bavor, 1998; Wang et al., 2013).

A capacidade de remoção de poluentes de um material de enchimento é um dos aspectos mais importantes aquando da sua selecção. Esta capacidade pode avaliar-se de diversos modos, sendo os estudos de adsorção realizados em laboratório, com posterior ajuste dos resultados experimentais a diversos modelos matemáticos, os mais frequentes. No entanto, também são realizados estudos em unidades pilotos e em ZHC à escala real, mediante os quais a previsão da capacidade de remoção de poluentes é feita através de balanços mássicos aos respectivos sistemas.

Os ensaios laboratoriais podem realizar-se em balão ou em coluna de enchimento, sendo o primeiro caso o mais frequente. Tanto os ensaios em balão como os ensaios em coluna permitem uma comparação das capacidades de remoção de poluentes dos materiais estudados, e a selecção dos mais adequados, mas não permitem a determinação da capacidade real de remoção, pois as dimensões e as condições operatórias dessas unidades laboratoriais são bastante diferentes daquelas encontradas em sistemas reais, nos quais existem microrganismos e plantas que afectam a remoção de poluentes e que não existem nos sistemas laboratoriais. Para além disso, as condições hidráulicas são também muito diferentes.

Neste caso, os ensaios em coluna permitem uma maior aproximação às condições hidráulicas reais e são indicados por alguns investigadores como os mais adequados para determinações laboratoriais de capacidades de adsorção. Os ensaios em coluna produzem,

normalmente, valores de adsorção mais baixos do que os correspondentes valores obtidos a partir de ensaios em balão (Cucarella e Renman, 2009).

Os estudos de adsorção também podem ser realizados em unidades piloto, e os resultados obtidos complementam muitas vezes as informações obtidas a partir dos ensaios laboratoriais. Os estudos em unidades piloto podem prolongar-se por vários anos, de forma a recolherem-se informações com as unidades em pleno funcionamento, com plantas e microrganismos estabelecidos e bem adaptados aos leitos.

As unidades piloto permitem obter informações em condições bastante semelhantes àquelas verificadas nos sistemas reais, tanto ao nível das condições de escoamento como ao nível dos processos físicos, químicos e biológicos intervenientes da remoção de poluentes e que estão dependentes do material de enchimento, das comunidades microbianas e das plantas existentes no leito. Factores estes que não são contemplados nos valores de remoção/adsorção previstos nos ensaios laboratoriais, quer em coluna quer em balão.

Relativamente aos estudos realizados em unidades piloto, ou em ZHC reais, a capacidade de remoção de poluentes pode obter-se através de balanços mássicos realizados aos sistemas em estudo, dados pela equação (2.47).

$$W = \frac{(Q1 * C1 - Q2 * C2) * \Delta t}{M} \quad (2.47)$$

Em que,

W – massa de poluente retido no sistema [mg kg⁻¹];

Q1 – caudal de entrada [L dia⁻¹];

Q2 – caudal de saída [L dia⁻¹];

C1 – concentração de poluente à entrada [mg L⁻¹];

C2 – concentração de poluente à saída [mg L⁻¹];

Δt – intervalo de tempo considerado na recolha da amostra [dia];

M – massa do material de enchimento [kg].

O valor de W obtido em estudos deste tipo inclui não só a parcela correspondente ao material de enchimento, através de adsorção e precipitação química, mas inclui também a remoção de poluente pelos microrganismos e também pelas plantas, no caso de serem

sistemas com vegetação. No entanto, o valor obtido só corresponde à capacidade máxima de remoção, quando o período de tempo considerado no estudo corresponder ao tempo de saturação do sistema, que se verifica quando as concentrações de poluente à entrada e à saída da ZHC forem iguais, ou bastante próximas.

Nos estudos realizados à escala laboratorial, a metodologia de trabalho é um pouco diferente. Normalmente utilizam-se soluções com diferentes concentrações do poluente em estudo que se colocam em contacto com uma quantidade conhecida de material adsorvente. Ao fim de um determinado intervalo de tempo atinge-se o equilíbrio entre a fase sólida e a fase líquida e o sólido já não adsorve mais poluente. Para cada solução mede-se a concentração inicial e final e através de um balanço mássico ao sistema, em descontínuo, e calcula-se a massa de poluente adsorvido.

Os traçados gráficos das concentrações atingidas no equilíbrio na fase sólida em função das respectivas concentrações na fase líquida, a determinada temperatura, designam-se isotérmicas de adsorção. A partir das formas apresentadas pelas isotérmicas é possível avaliar se o processo de adsorção é ou não favorável nas condições de realização do estudo. Na figura 2.11 encontram-se os perfis gráficos mais comuns apresentados por isotérmicas de adsorção.

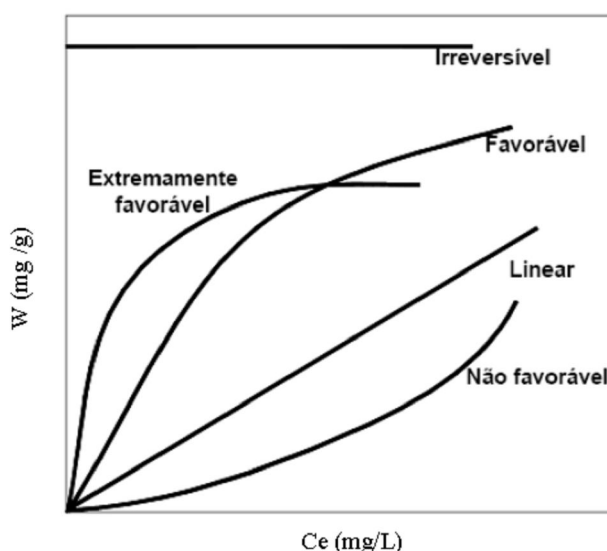


Figura 2.11 - Perfis gráficos para as isotérmicas de adsorção mais comuns (adaptado de Pino, 2009).

As isotérmicas lineares indicam que a quantidade de soluto adsorvido nos meios de enchimento é proporcional à concentração desse mesmo soluto na fase líquida.

As isotérmicas convexas indicam que o processo de adsorção é favorável, sendo adsorvidas grandes quantidades de soluto em condições de baixas concentrações na fase líquida. Pelo contrário, as isotérmicas côncavas indicam que o processo de adsorção não é favorecido para baixas concentrações de soluto (DEQ, 2015; Pino, 2015).

As isotérmicas irreversíveis caracterizam-se por um aumento inicial muito abrupto na quantidade de soluto adsorvido, o que indica uma elevada afinidade entre o material adsorvente e o soluto (DEQ, 2015).

2.3.2. Isotérmicas de adsorção

Para o mesmo um mesmo sistema, a isotérmica de adsorção pode apresentar um perfil gráfico diferente para diferentes gamas de concentrações de soluto abrangidas pelo respectivo estudo, traduzindo-se numa combinação das formas mais comuns que estão ilustradas na figura 2.11. Assim, de acordo com a classificação da IUPAC, ocorrem 6 tipos principais de isotérmicas de adsorção, que se encontram ilustradas na figura 2.12 (Kaneco, 1994; Thommes et al., 2015),

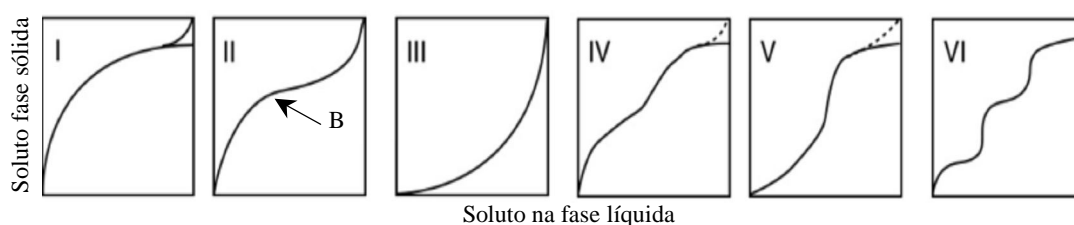


Figura 2.12 - Classificação da IUPAC para isotérmicas de adsorção (adaptado de Thommes et al., 2015).

Relativamente às dimensões dos poros dos materiais adsorventes, estes classificam-se como microporos quando os seus diâmetros são inferiores a 2 nm, classificam-se como mesoporos quando os seus diâmetros se encontram na gama 2 – 50 nm e classificam-se como macroporos quando os seus diâmetros são superiores a 50 nm (Thommes et al., 2015).

A isotérmica do tipo I corresponde à designada isotérmica de Langmuir e no caso de adsorção física corresponde à adsorção em microporos. O valor máximo obtido para a quantidade de soluto adsorvido corresponde ao preenchimento completo da monocamada.

As isotérmicas do tipo II e do tipo III ocorrem em materiais não porosos ou macroporosos, observando-se o tipo II quando há elevada afinidade adsorvente-soluto e observando-se o tipo III quando a afinidade adsorvente-soluto é fraca. A mais frequente é a isotérmica do tipo II e corresponde à adsorção em multicamada. Nesta isotérmica, e com uma base empírica, verifica-se que quantidade de soluto adsorvido correspondente ao ponto B corresponde ao preenchimento completo da monocamada (Coulson e Richardson, 1979; Kaneco, 1994; Thommes et al., 2015).

A isotérmica do tipo IV ocorre em materiais com mesoporos e é semelhante à isotérmica do tipo II, para a gama de baixas concentrações. As duas isotérmicas apresentam duas zonas separadas por um patamar, ou apenas por um ponto de inflexão. A formação deste patamar corresponde ao preenchimento de poros do material adsorvente com diâmetros na gama 2,5 – 20 nm (Kaneco, 1994; Thommes et al., 2015)

A isotérmica do tipo V é semelhante à isotérmica do tipo IV, na gama de concentrações elevadas de soluto, e é semelhante à isotérmica do tipo III na gama de baixas concentrações de soluto. Esta isotérmica é pouco frequente e indica que a adsorção não é favorável na gama de baixas concentrações de soluto, embora o seja para concentrações elevadas (Coulson e Richardson, 1979; Kaneco, 1994; Thommes et al., 2015).

A isotérmica do tipo VI diz respeito à adsorção em camadas bem definidas, o que se traduz num traçado gráfico semelhante a degraus, em que cada degrau corresponde a uma camada de soluto adsorvido. Este tipo de isotérmica ocorre em materiais não porosos, com superfícies bastante homogéneas (Thommes et al., 2015).

Não existe nenhum modelo matemático que descreva satisfatoriamente todas as isotérmicas nem todos os mecanismos de adsorção envolvidos, pelo que o modelo a utilizar será determinado pelo sistema particular em estudo e pela gama de condições de interesse (Coulson e Richardson, 1979).

Os valores experimentais obtidos nos ensaios de adsorção podem ser ajustados a diversos modelos para as isotérmicas de adsorção, a partir das quais se podem obter informações importantes tais como as capacidades máximas de remoção de um determinado material adsorvente, a força da ligação adsorvente-soluto e a predominância de determinados mecanismos de remoção (adsorção física ou química, permuta iónica e precipitação química), dependendo dos modelos utilizados.

Os modelos de Langmuir e de Freundlich são dos mais utilizados na determinação de isotérmicas de adsorção de fósforo (Cucarella e Renman, 2009; Drizo et al., 1999). Estes modelos assentam em diversos pressupostos, e permitem retirar informações, algumas delas complementares, relativamente às capacidades de remoção dos materiais de enchimento testados e relativamente à força das ligações que se estabelecem entre o soluto (poluente) e os materiais adsorventes.

A partir do modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R) pode obter-se uma estimativa da energia média de adsorção e prever qual o mecanismo predominante na remoção de fósforo; se adsorção física ou química, precipitação ou permuta iónica (Islam et al., 2010).

2.3.2.1. Isotérmica de Langmuir

A isotérmica de Langmuir foi inicialmente desenvolvida para a adsorção de moléculas de gás em superfícies planas, e o modelo da isotérmica baseia-se nos pressupostos seguintes (Erdem et al., 2010; Gök et al., 2008; Kónya e Nagy, 2009; Santos, 1990; Stumm, 1992) :

(i) a adsorção é localizada e ocorre apenas nos sítios activos vazios;

(ii) as espécies adsorvidas mantêm-se ligadas somente aos sítios activos, com uma relação estequiométrica entre estes e as espécies adsorvidas. Apenas forma uma camada de matéria adsorvida e a capacidade máxima de adsorção corresponde à monocamada saturada;

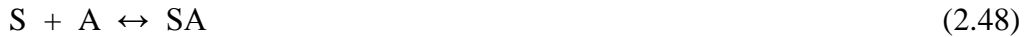
(iii) a superfície do sólido é homogénea, ou seja, é uniforme em termos energéticos e todos os sítios activos têm a mesma energia e não há interações entre as espécies adsorvidas. Isto significa que a energia das espécies adsorvidas é independente da superfície coberta, ou seja, é independente da presença ou ausência de moléculas adsorvidas na sua vizinhança;

(iv) a velocidade de adsorção depende apenas da quantidade de matéria sobre a superfície e estabelece-se equilíbrio entre as fases.

Estes pressupostos são bastante restritivos e raramente se verificam em simultâneo, tanto em sistemas sólido/gás como em sistemas sólido/líquido. No entanto, na prática, os

resultados experimentais dos estudos de adsorção são frequentemente bem ajustados pela isotérmica de Langmuir, mesmo no caso de superfícies heterogéneas (Kónya e Nagy, 2009).

Considerando o equilíbrio de adsorção traduzido pela equação (2.48) e os pressupostos referidos, a constante de Langmuir (K_L) será dada pela equação (2.49) (Stumm, 1992)



Em que,

S - quantidade de sítios activos do sólidos adsorvente [mol gL^{-1}];

A – concentração de soluto (adsorvato) na fase líquida [mol gL^{-1}];

SA - quantidade de soluto adsorvido na fase sólida [mol gL^{-1}].

$$K_L = \frac{[SA]}{[S][A]} \quad (2.49)$$

A partir da equação (2.49), e considerando que o número total de sítios activos é a soma do número de sítios activos ocupados pelo soluto adsorvido com o número de sítios activos livres ($[S_T] = [S] + [SA]$), a quantidade de soluto adsorvido é dada pela equação (2.50).

$$[SA] = [S_T] \frac{K_L [A]}{1 + K_L [A]} \quad (2.50)$$

Definindo a massa de soluto adsorvido por unidade de massa do sólidos adsorvente como W, a quantidade máxima de soluto adsorvido como $W_{\text{máx}}$ (correspondendo à ocupação da totalidade dos sítios activos) e a concentração de soluto na fase líquida como Ce, obtém-se a expressão da isotérmica de Langmuir que corresponde à equação (2.51) (Stumm, 1992).

$$W = W_{\text{máx}} \frac{K_L \cdot Ce}{1 + K_L \cdot Ce} \quad (2.51)$$

Em que,

W - quantidade de soluto adsorvido por massa de sólido [mg g^{-1}];

$W_{\text{máx}}$ - quantidade máxima de soluto adsorvido por massa de sólido [mg g^{-1}];

Ce - concentração de soluto em equilíbrio na fase líquida [mg L^{-1}];

K_L - constante de Langmuir, relacionada com a energia de ligação soluto/sólido; fornece uma medida da intensidade da ligação entre o soluto adsorvido e o sólido adsorvente [$L\ mg^{-1}$].

A partir da linearização da equação (2.51) obtém-se a equação (2.52) que permite determinar os valores dos parâmetros do modelo ($W_{máx}$ e K_L) a partir de uma regressão linear. A representação dos valores experimentais de $1/W$ em função de $1/Ce$, permite obter o valor de $W_{máx}$ a partir da ordenada na origem e o valor de K_L , a partir do coeficiente angular da recta da obtida para o ajuste dos valores experimentais.

$$\frac{1}{W} = \frac{1}{W_{máx}} + \frac{1}{W_{máx} \cdot K_L \cdot Ce} \quad (2.52)$$

As características da isotérmica Langmuir podem avaliar-se a partir do seu parâmetro de equilíbrio (R_L) dado pela equação (2.53), também referido na literatura como factor de separação. O valor deste parâmetro permite avaliar o comportamento e a forma da isotérmica, e a partir deste, determinar se o processo de adsorção será favorável, ou não, nas condições do sistema em estudo (Chaves e Fernandes, 2013; Erdem et al., 2009; Erdem et al., 2010; Gök et al., 2008; Islam et al., 2010).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (2.53)$$

Em que,

R_L – parâmetro de equilíbrio [adimensional];

K_L – constante de Langmuir [$L\ g^{-1}$];

C_0 – maior valor da concentração inicial de soluto na fase líquida, para o intervalo de concentrações utilizado no estudo de [$mg\ L^{-1}$].

Valores de R_L compreendidos entre 0 e 1 indicam uma elevada afinidade entre os sólidos adsorventes e o soluto, e o processo de adsorção é favorável. Para valores de R_L superiores a 1, a isotérmica não é favorável, o que se caracteriza por uma maior afinidade do

soluto para com a fase líquida do que para com a fase sólida. Para valores iguais a zero, a isotérmica é irreversível, caracterizando-se por uma elevada afinidade entre o soluto e o adsorvente (Chaves e Fernandes, 2013; Erdem et al., 2009; Gök et al., 2008; Islam et al., 2010; Rodrigues e Silva, 2009).

Uma das maiores objecções à utilização do modelo de Langmuir diz respeito ao pressuposto (iii), que assume que a superfície é energeticamente homogénea e que não há interações entre as espécies adsorvidas, pois de maneira geral a energia de adsorção diminui com o aumento da área superficial coberta (Santos, 1990).

Na maior parte dos materiais naturais e de composição diversa, como solos e rochas, as superfícies são heterogéneas e a energia de adsorção pode depender da área de superfície coberta e geralmente diminui com o aumento da superfície coberta (Kónya e Nagy, 2009; Santos, 1990), o que significa que à medida aumenta a quantidade de partículas de soluto adsorvidas, as ligações sólido-soluto vão sendo cada vez mais fracas.

Para além disso, para elevadas proporções de área coberta, poderão ocorrer interacções entre as espécies adsorvidas. Estas interacções poderão contribuir para fixar mais intensamente as espécies adsorvidas, ou poderá dar-se o contrário, no caso de prevalecerem as forças repulsivas. Na primeira situação, os efeitos da diminuição da energia de adsorção devido ao aumento da área coberta poderão ser compensados pelos efeitos das forças atractivas entre as espécies adsorvidas e, por um acaso de sorte, os valores experimentais são bem ajustadas pelo modelo de Langmuir (Kónya e Nagy, 2009).

Apesar das controvérsias relativamente à sua utilização, tanto pelo facto da não observação de todos os pressupostos teóricos, como pelo facto de prever capacidades máximas de remoção ($W_{máx}$) que, para o mesmo material são tanto maiores quanto maiores forem as concentrações das soluções utilizadas nos ensaios de adsorção, a isotérmica de Langmuir continua a ser das mais utilizadas, pois na prática muitos dados experimentais são bem ajustados por este modelo, o que permite uma determinação directa da capacidade de adsorção do material sólido em estudo (Drizo et al., 1999; Kónya e Nagy, 2009).

Para além disso, diversos estudos têm verificado que o valor da constante de Langmuir (K_L) varia de modo inverso do valor de $W_{máx}$, quando se alteram as gamas de concentrações do soluto em estudo. Para aumentos nas concentrações de soluto, o valor de $W_{máx}$ aumenta mas valor de K_L diminui (Drizo et al., 2002; Vaz, 2010), indicando maiores quantidades de soluto adsorvido, mas com ligações mais fracas aos sólidos. Este é um dos factores de

variabilidade dos ensaios que dificulta a comparação de resultados obtidos por diversos investigadores (Cucarella e Renman, 2009; Drizo et al., 2002).

2.3.2.2. Isotérmica de Freundlich

A isotérmica de Freundlich é um modelo empírico e, ao contrário do modelo de Langmuir, não apresenta fundamentação em termos termodinâmicos (Sohn e Kim, 2005). No entanto, também é bastante utilizado no ajuste de valores experimentais de adsorção sólido-líquido, produzindo bons resultados, especialmente no caso de sólidos heterogéneos (Santos, 1990; Kónya e Nagy, 2009). Ao contrário do modelo de Langmuir, o modelo de Freundlich considera as superfícies adsorventes heterogéneas, nas quais os sítios activos para adsorção não são equivalentes em termos energéticos e em que a energia de adsorção diminui exponencialmente à medida que aumenta a área superficial coberta com as espécies adsorvidas (Santos, 1990; Sohn e Kim, 2005).

De acordo com este modelo não se prevê a saturação da superfície adsorvente, ou seja, a quantidade de espécies adsorvidas aumenta indefinidamente com o aumento da concentração da solução e com uma distribuição exponencial dos sítios activos para adsorção (Erdem et al., 2010; Kónya e Nagy, 2009; Sohn e Kim, 2005). A adsorção pode ocorrer em multicamada, sendo isotérmica de Freundlich dada pela equação (2.54).

$$W = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.54)$$

Em que,

W - quantidade de soluto adsorvido por massa de sólido [mg g^{-1}];

C_e - concentração de soluto em equilíbrio na fase líquida [mg L^{-1}];

K_F- constante de Freundlich, relacionada com a capacidade de adsorção do sólido, em termos de facilidade de adsorver o soluto [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mg}^{1/n} \cdot \text{L}^{-1/n}$];

n – parâmetro empírico relacionado com a com a energia (intensidade) de adsorção e que depende da heterogeneidade do sólido adsorvente [adimensional].

A partir da linearização da equação (2.54) obtém-se a equação (2.55) que traduz uma recta representativa dos valores experimentais. A partir do traçado gráfico de $\ln W$ em função de $\ln C_e$, e do ajuste a uma recta, podem determinar-se os valores dos parâmetros K_L e $1/n$, que são obtidos a partir da ordenada na origem e do coeficiente angular, respectivamente

$$\ln W = \ln K_L + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e \quad (2.55)$$

Na literatura, o parâmetro n é por vezes designado por “factor de heterogeneidade” e está relacionado com a intensidade e com a energia de adsorção, variando com a heterogeneidade do material adsorvente (Erdem et al., 2009; Zhao et al., 2013). Valores mais baixos de n correspondem a superfícies mais heterogéneas e a interações entre as espécies adsorvidas, o que é referido na literatura como uma medida do afastamento da linearidade no processo de adsorção (Erdem et al., 2009).

Valores numéricos de n superiores a 1 indicam que a adsorção é favorável e para valores inferiores a 1, a adsorção não será favorável nas condições do sistema e/ou as características adsorptivas do material são pobres (Erdem et al., 2009; Gök et al., 2008; Rout et al., 2014; Zhao et al., 2013). O valor de n , geralmente aumenta com a temperatura (Santos, 1990), indicando o carácter endotérmico do processo de adsorção.

2.3.2.3. Isotérmica de Dubinin-Radushkevich

Os ajustes dos resultados experimentais aos modelos de Langmuir e de Freundlich não permitem obter informações sobre os mecanismos de fixação do soluto aos materiais adsorventes, tais como adsorção, precipitação química e permuta iónica, nem permitem fazer a distinção entre adsorção física e adsorção química. Algumas informações sobre estes mecanismos podem ser obtidas a partir do ajuste dos valores experimentais ao modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R) (Islam et al., 2010; Wang et al., 2013).

Este modelo descreve a adsorção através de um mecanismo de preenchimento de poros do material adsorvente e não se limita à formação de uma monocamada. A adsorção ocorre até à saturação completa dos poros existentes, sendo que o modelo de D-R descreve de forma mais adequada os processos de adsorção em materiais adsorventes microporosos do

que em materiais com poros de maiores dimensões (Awwad e Salem, 2014; Thommes et al., 2015).

A isotérmica de D-R é dada pela equação (2.56), ou pela forma linearizada correspondente dada pela equação (2.57), em W_s e B são os parâmetros do modelo (Dotto et al., 2012; Islam et al., 2010; Köse and Kivanç, 2011; Wang et al., 2013).

$$W = W_s \cdot e^{-B\varepsilon^2} \quad (2.56)$$

$$\ln W = \ln W_s - B \cdot \varepsilon^2 \quad (2.57)$$

Em que,

W - quantidade de soluto adsorvido por massa de sólido [mol g^{-1} ou mg g^{-1}];

W_s - capacidade teórica de saturação do sólido [mol g^{-1} ou mg g^{-1}];

B - constante relacionada com a energia média de adsorção [$\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$];

ε - potencial de adsorção de Polanyi [kJ mol^{-1}].

O potencial de adsorção (ε) baseia-se num modelo proposto por Polanyi em 1914, para a adsorção sólido-gás, que considerou a existência de um espaço de adsorção, compreendido na interface entre os sólidos adsorventes e a fase fluida, espaço esse constituído por superfícies equipotenciais. O potencial de adsorção num determinado ponto desse espaço de adsorção é uma medida da energia necessária para trazer uma mole de soluto desde o seio da fase fluida até esse ponto, onde ocorre a adsorção do soluto (Coulson e Richardson, 1979). O valor de ε relaciona-se com a temperatura e com a concentração de equilíbrio através da expressão (2.58) (Dotto et al., 2012; Islam et al., 2010; Wang et al., 2013).

$$\varepsilon = RT \ln \left[1 + \frac{1}{Ce} \right] \quad (2.58)$$

Em que,

C_e - concentração de soluto em equilíbrio na fase fluida [mol L^{-1}];

R - constante dos gases [$8.314 \times 10^{-3} \text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$];

T - temperatura absoluta [K].

A representação dos dados experimentais na forma $\ln W$ em função de ε^2 , como o posterior ajuste a uma recta, permite obter os valores de W_s e de B , a partir da ordenada na origem e do coeficiente angular da recta obtida, respectivamente. O valor do parâmetro B permite calcular a energia média de adsorção, E (kJ/mol), a partir da equação (2.59) (Akar et al., 2010; Kose and Kivanç, 2011):

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B}} \quad (2.59)$$

A partir do valor de E pode prever-se qual o mecanismo predominante no processo de adsorção, sendo que para valores inferiores a 8 kJ mol^{-1} prevê-se a ocorrência de adsorção física, para valores entre 8 kJ mol^{-1} e 16 kJ mol^{-1} o processo de adsorção será essencialmente devida a permuta iónica, e para valores superiores a 16 kJ mol^{-1} , a adsorção será essencialmente química ao invés de permuta iónica. A adsorção química será tanto mais provável quanto maior for o valor de E (Islam et al., 2010; Köse and Kivanç, 2011; Wang et al., 2013; Yan et al., 2014).

2.3.2.4. Parâmetros termodinâmicos

A espontaneidade dos processos de adsorção para as condições dos sistemas em estudo e, particularmente para as condições reais de operação das ZHC para tratamento de efluentes, é um factor importante na selecção dos materiais de enchimento dos leitos que, em conjunto com a capacidade máxima de remoção prevista, pode ser determinante na selecção dos materiais a utilizar. A espontaneidade dos processos pode avaliar-se a partir da variação de energia livre de Gibbs, ΔG (kJ mol^{-1}), que é um parâmetro termodinâmico dependente da constante de equilíbrio do processo.

Valores negativos de ΔG indicam a adsorção será espontânea e valores positivos indicam que o processo inverso é que será espontâneo, ou seja, a desorção (Boujelben et al., 2008; Erdem et al., 2010; Islam et al., 2010; Mezenner e Bensmaili, 2009; Rout et al., 2014). Neste caso, o poluente não será adsorvido pela matriz sólida, como se pretende, e poderá mesmo libertado para a fase líquida, dependendo das condições operatórias do sistema. O

valor de ΔG , geralmente diminui com o aumento da temperatura, tornando-se mais negativo e indicando que o processo de adsorção é endotérmico (Mezener e Bensmaili, 2009).

A equação (2.60) permite calcular o valor de ΔG e assim determinar sobre a espontaneidade, ou não, do processo de adsorção (Erdem et al., 2010; Islam et al., 2010; Milonjic, 2007; Rodrigues e Silva, 2009; Yan et al., 2014).

$$\Delta G = -RT \ln K_{eq} \quad (2.60)$$

Em que,

ΔG – variação de energia livre de Gibbs [kJ mol^{-1}];

K_{eq} – constante de equilíbrio termodinâmico [adimensional];

R – constante dos gases [$8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$];

T – temperatura absoluta [K].

A constante de equilíbrio na equação (2.60) pode obter-se a partir da constante de Langmuir (K_L), mas esta deverá ser transformada previamente numa nova constante adimensional. A utilização directa do valor de K_L , sem esta transformação, resulta numa incoerência de unidades (Milonjic, 2007). No entanto, apesar da incoerência dimensional, é uma abordagem utilizada por alguns investigadores, tal como se pôde verificar na literatura consultada (Boujelben et al., 2008; Erdem et al., 2009; Gök et al., 2008; Jha et al., 2008; Rout et al., 2014).

A partir da equação (2.60) e tendo em conta que o factor RT tem unidades de kJ mol^{-1} , o mesmo se verificando para a variação de energia livre (ΔG), resulta que a constante de equilíbrio utilizada deverá ser adimensional, de modo a manter a coerência de unidades. Caso contrário, os resultados obtidos poderão levar a conclusões erróneas quando à termodinâmica dos sistemas em estudo (Milonjic, 2007).

Dependendo das unidades utilizada para a concentração na expressão do modelo de Langmuir (equação 2.51) as unidades de K_L poderão ser, por exemplo, L g^{-1} ou L mol^{-1} . A constante K_L , poderá ser transformada numa outra adimensional, e equivalente, utilizando a densidade ou a concentração da água, no caso de sistemas de adsorção em solução aquosa (Milonjic, 2007), que é o mais comum. Esta transformação encontra-se exemplificada nas

expressões (2.61) e (2.62). O valor de K_L adimensional assim obtido poderá então ser utilizado na equação (2.60), para determinação do valor de ΔG (Milonjic, 2007).

$$K_L [\text{g L}^{-1}] / 1000 \text{ g L}^{-1} \rightarrow \text{novo } K_L \text{ adimensional} \quad (2.61)$$

$$K_L [\text{mol L}^{-1}] / 55.5 \text{ mol L}^{-1} \rightarrow \text{novo } K_L \text{ adimensional} \quad (2.62)$$

2.3.2.5. Capacidade de adsorção de fósforo para diversos materiais

A adsorção e a precipitação constituem os mecanismos responsáveis pela remoção da maior quantidade de fósforo nas ZHC. A composição química dos materiais de enchimento é um factor particularmente importante quando se trata da remoção deste poluente, sendo os materiais ricos em cálcio, em alumínio e em ferro os mais eficazes (Karczmarczyk, 2004; Wang et al., 2013), pelo que diversos investigadores têm trabalhado no sentido de encontrarem materiais com bons desempenhos para a remoção de fósforo, por norma ricos naqueles elementos. Alguns materiais são testados em bruto e sem qualquer alteração, outros são produzidos ou alterados artificialmente para aumentar a sua eficácia na adsorção de fósforo e ainda utilizados resíduos e subprodutos industriais.

Têm sido testados materiais naturalmente ricos em cálcio, sem qualquer tipo de tratamento, como areias, fragmentos de calcário, conchas e cascas de ovo (Bellier et al., 2006; Drizo et al., 1999; Mateus et al., 2012a; Seo et al., 2005; Wang et al., 2013) e também têm sido realizados diversos tratamentos aos materiais, dos quais se destacam as calcinações a várias temperaturas (Köse e Kivanç, 2011; Xiong et al., 2011) e os tratamentos químicos com vista ao aumento dos teores de ferro e de alumínio (Boujelben et al., 2008; Mezenner e Bensmaili, 2009; Moleants et al., 2011; Oladoja et al., 2014). Alguns destes tratamentos conduzem também ao aumento da porosidade e da área superficial dos materiais adsorventes.

A produção de materiais especialmente destinados a enchimentos de ZHC para remoção de fósforo, como diversos tipos de argilas expandidas, ou a alteração de materiais naturais e de resíduos não será, na maior parte dos casos, a opção mais económica nem a mais sustentável devido aos consumos energéticos envolvidos.

Assim, para além da questão da eficácia dos materiais de enchimento, a questão da acessibilidade e preço não é menos importante, especialmente quando se trata de zonas

húmidas de maiores dimensões. A utilização de materiais reciclados, resíduos e desperdícios de actividades diversas, assim como materiais disponíveis e a baixo custo no local de instalação das ZHC são opções a considerar (Vohla et al., 2005). A utilização deste tipo de materiais tem ainda outras vantagens, uma vez que diminuem os encargos com o tratamento e deposição destes resíduos e desperdícios (Wang et al., 2013; Xiong et al., 2011).

Neste sentido, vários investigadores têm estudado as capacidades adsorventes de materiais, que incluem diversos tipos de solo e areia, turfa, granito, calcário, escórias ricas em cálcio, ferro e alumínio (das indústria do aço e do alumínio), desperdícios e resíduos da construção civil, diversos tipos de conchas, entre outros (Brix et al., 2001; De-Bashan e Bashan, 2004; Mann e Bavor, 1993; Mateus et al., 2012a; Moleants et al., 2011; Oladoja et al., 2014; Rout et al., 2014; Wang et al., 2013; Wang et al., 2014; Xiong et al., 2011).

Os materiais mais eficazes nem sempre são os mais económicos e viáveis à escala real, mesmo quando obtidos a partir de resíduos e desperdícios diversos, se para isso tiverem que ser submetidos a tratamentos térmicos e/ou químicos, de elevado custo económico e ambiental, como por exemplo a calcinação de cascas de ovo, de cochas e outros materiais ricos em carbonato de cálcio, com vista ao aumento da porosidade do material e da percentagem de cálcio na forma de CaO (Köse e Kivanç, 2011; Xiong et al., 2011), ou o tratamento com compostos de ferro ou alumínio com vista à produção de um desperdício ou resíduo artificialmente enriquecido naqueles elementos (Menzener e Bensmaili, 2009; Oladoja et al., 2014).

Os estudos de adsorção são um auxiliar importante na previsão e na selecção do material de enchimento mais adequado e as metodologias utilizadas nestes estudos podem ser diversas. De seguida apresentam-se alguns resultados de estudos de adsorção de fósforo realizados com diversos substratos, e em diversas condições, com vista à sua possível utilização como materiais de enchimento em ZHC para tratamento efluentes.

Materiais naturais utilizados em bruto

Na tabela 2.17 encontram-se referências a alguns estudos de adsorção realizados com materiais naturais utilizados em bruto, sem qualquer tipo de transformação. De uma maneira geral para este tipo de materiais, as capacidades teóricas de adsorção previstas são inferiores a 1 g de fósforo por kg de material adsorvente. No entanto, podem ocorrer algumas excepções, muitas vezes derivadas das condições de realização dos ensaios.

Tabela 2.17 – Capacidades de remoção de fósforo previstas para diversos materiais naturais utilizados em bruto (sem tratamento).

Referência	Tipo de material e diâmetro dos sólidos (mm)		$W_{\text{máx}}$ (g/kg _{sólido})	Aspectos do estudo	
				Solução [P] (mg L ⁻¹)	Tipo de ensaio
Selvaraju e Pushpavanam (2009)	Areia	< 0,71	1,08 (Langmuir)	326 – 1304	Balão : 100 mL ; 30g T=28 ± 2°C ; pH= ni
Bruch et al. (2011)	Areias fluviais	ni	0,13	5,6	ETAR real 100 hab. 2 anos e 8 meses 1 ano e 7 meses
	Areias vulcânicas (B. mássicos)		0,23		
Lai e Lam (2009)	Areias fluviais ricas em granito alterado (sedimentos)	ni	0,547 – 0,858 (Langmuir)	0 - 100	Balão : 30 mL ; 1g T=25 ± 1°C ; pH= 7,2-7,6
Søvik e Kløve (2005)	Areias coníferas	$d_{10} = 0,3$ $d_{60} = 0,7$	0,335 (B. mássicos)	7,76	ETAR real unifamiliar 700 L capacidade 2 anos e 7 meses
Søvik e Kløve (2005)	Areias coníferas	$d_{10} = 0,3$ $d_{60} = 0,7$	0,395	5 – 100	Balão : 75 mL ; 5g T = ni pH=5,9 – 8,3
			0,811 (Langmuir)	5 - 1500	
Boujelben et al. (2008)	Areias naturalmente ricas em FeOOH	0,7 – 1	0,287 (Langmuir)	1,9 – 12	Balão : 250 mL ; 5g T = 20°C ; pH = 5
Wang et al. (2013)	Conchas de ostras (fragmentos)	< 2	10,97 (Langmuir)	6 – 80	Balão : 100 mL ; 40g T=25°C ; pH = 8,67
Seo et al. (2005)	Conchas de ostras (fragmentos)	$d_{10} = 0,9$ $d_{60} = 1,50$	0,833 (Langmuir)	0 – 320	Balão : 100 mL ; 10g T=20°C ; pH=7,3
Mateus et al. (2012a) Vaz (2010)	Calcário Moleanos (fragmentos)	$d_{10} = 4,13$ $d_{60} = 17,7$	0,398 (Langmuir)	2,3 – 35	Coluna com recirculação T= 20,5 ± 0,5°C pH = 7,23 – 8,07
Bellier et al. (2006)	Calcário (fragmentos) Apatites naturais (sedimentares e ígneas)	2,5 – 10	1,09 0,28 – 0,41 (Langmuir)	5 – 150	Balão : 700 mL ; 35g T=22 ± 2°C ; pH=8 ± 0,1
Drizo et al. (1999)	Calcário	6 - 14	0,68	2,5 – 40	Balão : ni ; 20g; T=21°C pH = 7,8 (calcário) pH = 4,5 (xisto) pH = 5,9 (bauxite) pH = 6,5 (zeólitos)
	Xisto	2 - 13	0,65		
	Bauxite	6 - 13	0,61		
	Zeólitos	6 - 13	0,46 (Langmuir)		
Sakadevan e Bavor (1998)	Zeólitos	ni	2,15 (Langmuir)	200 - 10000	Balão: 30 mL ; 3 g T=25°C ; pH= ni
Rout et al. (2014)	Solo natural /saibro (“red soil”)	< 0,3	0,56 (Langmuir)	1 – 50	Balão : 100 mL ; 6g T=27 ± 2°C ; pH=7

$W_{\text{máx}}$: quantidade máxima de soluto adsorvido por massa de sólido ; ni: não indicado

A partir da tabela 2.17 pode verificar-se que valores superiores a 1 g P kg^{-1} foram obtidos para fragmentos de conchas de ostras e fragmentos de calcário (Bellier et al., 2006; Wang et al., 2013); ambos materiais essencialmente constituídos por carbonato de cálcio.

Wang et al. (2013) estudaram a adsorção de fósforo em fragmentos de conchas de ostra e a capacidade máxima de adsorção prevista pela isotérmica de Langmuir foi de $10.97 \text{ g P kg}^{-1}$. A energia média de adsorção (E) foi avaliada a partir do modelo de Dubinin-Radushkevich e o valor obtido foi de $11,38 \text{ kJ mol}^{-1}$, indicando a existência predominante permuta iónica e adsorção química (Demiral et al., 2008; Seki et al., 2006).

As conchas utilizadas nos estudos de Wang et al. (2013) são um sub-produto da produção de ostras em aquacultura. Esta é uma actividade que se tem desenvolvido bastante nos últimos anos em algumas zonas costeiras da China, gerando grandes quantidades de conchas e consequentes problemas de poluição ambiental. A utilização das conchas como material de enchimento em ZHC poderá transformar formar este resíduo num recurso.

A capacidade de remoção de fósforo obtida por Bellier et al. (2006) para fragmentos de calcário foi de $1,09 \text{ g P kg}^{-1}$, e embora seja um valor elevado para um material natural, é cerca de onze vezes inferior ao valor obtido por Wang et al. (2013) para fragmentos de conchas de ostras. Ambos os materiais são essencialmente constituídos por CaCO_3 , pelo que a diferença nos resultados obtidos poderá ser devida às condições em que se realizaram os ensaios, tais como as dimensões dos fragmentos, as concentrações das soluções aquosas de fósforo, a temperatura e o pH, pois estes parâmetros afectam a adsorção (Cucarella e Renman, 2009).

A concentração máxima das soluções utilizadas por Bellier et al. (2006) foi superior. No entanto, os restantes factores que favorecem a adsorção prevaleceram nos ensaios de Wang et al. (2013). Estes investigadores utilizaram sólidos mais pequenos e temperatura mais elevada. Para além disto, também o valor de pH foi superior àquele utilizado no trabalho de Bellier et al. (2006), e para o caso de sólidos ricos em cálcio, a maior alcalinidade do meio favorece a remoção de fósforo. Estes aspectos poderão explicar o valor mais elevado obtido para os fragmentos de conchas de ostras.

Seo et al. (2005) também estudaram as capacidades adsorptivas de fragmentos de conchas de ostras e de misturas com diferentes proporções de sólidos recolhidos numa pedreira, na Coreia. Para o material constituído apenas por fragmentos de conchas de ostra,

verificaram que a capacidade máxima de remoção de fósforo, prevista pela isotérmica de Langmuir, era de 0,833 g P kg⁻¹.

Os investigadores verificaram também que a adição de fragmentos de conchas aos materiais recolhidos na pedreira aumentava significativamente a capacidade de remoção de fósforo dos meios de enchimento.

As conchas de ostra são um sub-produto da produção de ostras em aquacultura em algumas zonas costeiras do sul da Coreia. A maior parte das conchas tem vindo a acumular-se junto à costa causando problemas ambientais e riscos para a saúde pública, decorrentes da degradação das zonas de pesca e da qualidade das águas superficiais, para além do efeito negativo na paisagem, pelo que a gestão deste resíduo é urgente e a sua reutilização apresenta-se como uma solução viável e económica (Seo et al., 2005).

As capacidades adsorptivas para areias são bastante diversas, dependendo, entre outros factores, do tipo de rocha que lhes deu origem. Assim, na literatura consultada encontraram-se valores entre 0,13 e 0,858 g P kg⁻¹ (tabela 2.17). O valor mais elevado foi obtido nos estudos de Lai e Lam (2009), para areias fluviais ricas em granito alterado. O granito é um material de origem ígnea constituído principalmente por SiO₂ (68,0 a 74,2%) e tem quantidades apreciáveis de elementos que favorecem a remoção de fósforo, tais como alumínio, ferro e também algum teor de cálcio e magnésio. O granito tem Al₂O₃ (14,6 a 15,9%), FeO₃ (0,3 a 0,6%), FeO (0,8 a 2,8%), CaO (0,8 a 1,8%) e MgO (0,1 a 0,3%) (Costa, 2001), para além de outros constituintes menos relevantes para o processo de remoção/adsorção de fósforo.

Bruch et al. (2011) estudaram a eficiência de remoção de fósforo em ZHC para tratamento secundário na Alemanha. As ZHC, plantadas com *Phragmites australis* tinham enchimentos de areias fluviais e três tipos diferentes de areias vulcânicas, especialmente distintas pelo teor em zeólitos (silicatos de alumínio hidratados). Os investigadores concluíram que a eficiência de remoção de fósforo não é muito diferente entre as areias vulcânicas e fluviais com excepção da areia vulcânica com maior teor de zeólitos, onde a percentagem de remoção de fósforo foi de 78% e cerca de 1,8 vezes superior ao valor obtido para a areia com menor teor de zeólitos. As taxas de remoção médias, obtidas por balanços mássicos aos sistemas, variaram entre 0.13 e 0.23 g P kg⁻¹ para a areia com menor percentagem de zeólitos e com maior percentagem de zeólitos, respectivamente.

Os investigadores concluíram que o aumento da eficácia das areias com maior teor de zeólitos se ficou a dever ao correspondente aumento do tempo de retenção hidráulico (que também monitorizaram), devido à elevada capacidade de absorção de água dos zeólitos, que se traduz num aumento do tempo de contacto entre o efluente a tratar e o meio filtrante e consequente aumento da eficácia do material de enchimento.

Søvik e Kløve (2005) estudaram a remoção de fósforo em areias conquíferas recolhidas na costa norueguesa. Estas areias formam-se por deposição conchas de mexilhão e de caracóis marinhos. São ricas em cálcio (31,8 %), têm 1,46 % de magnésio e também algum ferro e alumínio, mas em quantidades inferiores.

Os valores obtidos para a capacidade de remoção que variaram entre 0,335 e 0,811 g P kg⁻¹, sendo o valor mais baixo relativo a um estudo que se prolongou por mais de dois anos num sistema real de tratamento com pequena dimensão (unifamiliar com 700 L de capacidade). O valor mais elevado foi obtido em estudos realizados em balão e utilizando concentrações de fósforo muito superiores àquelas que se encontram em sistemas reais. A concentração mais elevada (1500 mg P L⁻¹) é quase 200 vezes superior à concentração do efluente real relativo ao estudo realizado no sistema unifamiliar (7,76 mg P L⁻¹).

Num outro ensaio em balão, com concentrações mais baixas, Søvik e Kløve (2005) obtiveram o valor de 0,395 g P kg⁻¹, que é mais próximo do valor obtido no sistema real.

A diferença nos valores obtidos nas duas situações (em sistema real e em balão) ilustram bem o efeito que as diferentes condições de realização dos ensaios têm nas previsões das capacidades de remoção/adsorção de poluentes.

Outros materiais naturais como apatites, xistos, zeólitos e bauxite têm sido estudadas quanto às suas capacidades de remoção de fósforo (Bellier et al., 2006; Drizo et al., 1999).

A apatite é um mineral presente em rochas fosfatadas e contém mais de 95% de todo o fósforo existente na crosta terrestre. Pode ter origem ígnea, sedimentar, metamórfica e biogénica. A apatite biogénica é produzida por seres vivos, incluindo o Homem e entra na composição dos ossos, dentes e esqueletos (Bellier et al., 2006; Plummer et al., 2003).

A composição básica da apatite é Ca₁₀(PO₄)₆X₂, em que X₂ pode ser F, OH⁻ ou Cl⁻. Alguns iões podem ser substituídos na estrutura cristalina da apatite, surgindo formas “não puras” do mineral. As trocas mais frequentes são do PO₄³⁻ por CO₃²⁻ ou por SO₄²⁻ e do Ca²⁺ por Na⁺ ou por Mg²⁺ (Plummer et al., 2003).

Devido às possíveis combinações, a composição química das apatites pode ser muito variada e isso reflecte-se nas suas capacidades de remoção de fósforo, quer por adsorção quer por precipitação química ou permuta iónica. A distinção entre vários mecanismos não é clara uma vez que podem ocorrer em simultâneo (Islam et al., 2010; Vohla et al., 2011).

Bellier et al. (2006) avaliaram as capacidades máximas de remoção de fósforo de quatro apatites naturais, uma de origem sedimentar e com elevado teor de cálcio (31%), da Florida, e três ígneas do Quebec, duas delas ricas em ferro (19% e 22%) e uma rica em cálcio (26%). Os valores obtidos variaram entre 0,28 e 0,41 g P kg⁻¹, sendo os valores mais elevados para as apatites ricas em ferro.

Drizo et al. (1999) também estudaram as capacidades adsorptivas da bauxite, xisto e zeólitos. O valor obtido para o xisto foi de 0,65 g P kg⁻¹ e para a bauxite foi de 0,61 g P kg⁻¹. Todos os materiais testados por Drizo et al. (1999) são ricos em alumínio e ferro. O xisto é uma rocha argilosa, rica em alumínio. A bauxite é minério de alumínio; é rica em óxidos de alumínio hidratados e óxidos de ferro (III).

Materiais naturais sujeitos a transformações

Na tabela 2.18 encontram-se as capacidades de adsorção previstas para alguns materiais de origem natural, mas alterados ou transformados com a intenção de melhorar as suas eficiências de remoção de fósforo. Estas alterações consistem principalmente no aumento das quantidades de ferro e de cálcio, este último na forma de CaO, e no aumento da porosidade e área superficial dos sólidos. Utilizam-se processos químicos e térmicos.

O aumento das percentagens de Fe é obtido recorrendo a tratamentos com compostos de ferro e o aumento da percentagem de CaO é feita através de calcinação dos sólidos, naturalmente ricos em CaCO₃. A calcinação aumenta também a porosidade e a área superficial dos sólidos.

Moelants et al. (2011) e Boujelben et al. (2008) avaliaram as capacidades de adsorção de fósforo de areias enriquecidas, natural ou artificialmente, com ferro. Os valores obtidos variaram entre 0,287 e 20 g P kg⁻¹ (tabela 2.18). O valor mais elevado é cerca de 70 vezes superior ao valor mais baixo e foi obtido para uma gama de concentrações das soluções de

0-11000 mg P L⁻¹, que são muito superiores aos valores encontrados em efluentes reais, enquanto o valor mais baixo foi obtido com concentrações na gama 1,9-12 mg P L⁻¹.

As areias utilizadas por Moelants et al. (2011) estavam revestidas com Fe(OH)₃ e são um subproduto do tratamento de águas subterrâneas com vista ao abastecimento público. Durante este processo, remove-se o Fe²⁺ das águas fazendo-as passar por filtros de areia, nos quais, devido ao arejamento, o Fe²⁺ oxida a Fe³⁺ e precipita à superfície dos grãos de areia sob a forma de Fe(OH)₃. Este processo produz anualmente cerca de mil toneladas de areia saturada de Fe(OH)₃.

Boujelben et al. (2008) realizaram estudos de adsorção com areias naturalmente ricas em ferro, recolhidas junto a explorações de minério de ferro, e em areias revestidas artificialmente com FeOOH, mediante tratamento com soluções aquosas de Fe(NO₃)₃.9H₂O. A capacidade máxima de adsorção obtida foi de 0,489 g P kg⁻¹, para a areia revestida artificialmente e de 0,287 g P kg⁻¹, para a areia revestida naturalmente.

Tabela 2.18 – Capacidades de remoção de fósforo previstas para diversos materiais naturais sujeitos a transformações.

Referência	Tipo de material e diâmetro dos sólidos (mm)	W _{máx} (g/kg _{sólido})	Aspectos do estudo	
			Solução [P] (mg L ⁻¹)	Tipo de ensaio
Moelants et al. (2011)	Areias revestidas com Fe(OH) ₃ 2	20 (Langmuir)	0 - 11000	Balão : 200 mL ; 100g T=20°C ; pH= ni
Boujelben et al. (2008)	Areias revestidas com FeOOH 0,7 - 1	0,287 - 0,498 (Langmuir)	1,9 - 12	Balão : 250 mL ; 5g T=20°C ; pH=5
Mezenner e Bensmaili (2009)	Casca de ovo: fragmentos revestidos com Fe(OH) ₃ 0,050 - 0,315	3,46 - 4,72 (Langmuir)	2,5 - 110	Balão : 100 mL ; 0,75g T=20-45°C ; pH=7
Köse e Kivanç (2011)	Casca de ovo: fragmentos calcinados 0,149 - 0,420	6,74 (D - R)	16 - 65	Balão : 50 mL ; 0,5g T=25°C ; pH : 5,65
Xiong et al. (2011)	Conchas de mexilhão: fragmentos calcinados 1,5 ^[1]	6,95 (D - R)	0 - 20	Balão : ni T=25°C ; pH=1,5-7,3
Oladoja et al. (2014)	Conchas de caracóis terrestres: fragmentos tratados com AlCl ₃ e NaOH ni	67,98 - 69,43 (Langmuir)	8,15 - 97,8	Balão : 50 mL ; 0,1g T= ni ; pH = ni
Renman e Renman (2010)	Polonite 2 - 5,6	1,3 (B. mássicos)	4,9 ± 1,9	ETAR real unifamiliar T= 4 - 20 °C 92 semanas

W_{máx} : quantidade máxima de soluto adsorvido por massa de sólido ; ni: não indicado

Outros investigadores realizaram estudos de adsorção noutros materiais enriquecidos em ferro. Mezenner e Bensmaili (2009) utilizaram fragmentos de cascas de ovo revestidos com $\text{Fe}(\text{OH})_3$, após terem sido tratados com soluções aquosas de $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Obtiveram valores para a capacidade máxima de remoção de fósforo entre 3,46 e 4,72 g P kg^{-1} .

O objectivo destes investigadores seria o reforço das capacidades de adsorção da casca de ovo, já de si elevada devido à elevada percentagem de cálcio, com a presença de ferro, que é um elemento que também favorece a remoção de fósforo mas que não existe naturalmente nas cascas de ovo. No entanto, os ambientes alcalinos favorecem a remoção de fósforo por sólidos ricos em cálcio, mas para sólidos ricos em ferro e alumínio, a remoção é favorecida por ambientes ácidos (Huang et al., 2008). Talvez por este facto, os investigadores tenham controlado o pH por forma a obterem sempre valores próximos de 7.

A calcinação de materiais ricos em carbonato de cálcio aumenta o teor de CaO , que é uma forma de cálcio mais reactiva do que o CaCO_3 e que favorece mais a remoção de fósforo (Drizo et al., 1999). A calcinação de cascas de ovos e de conchas é uma forma de melhorar as capacidades adsorptivas destes materiais. Köse e Kivanç (2011) obtiveram o valor de 6,74 g P kg^{-1} , para cascas de ovo calcinadas e Xiong et al. (2011) obtiveram o valor de 6,95 g P kg^{-1} para conchas de mexilhão de água doce calcinadas. Os valores são bastante próximos e foram ambos obtidos a partir do modelo de Dubinin-Radushkevich.

Para as cascas de ovo calcinadas, Köse e Kivanç (2011) obtiveram uma energia média de adsorção (E) de 0,41 kJ mol^{-1} . O valor de E obtido é inferior a 8 kJ mol^{-1} , o que indica uma adsorção física (Demiral et al., 2008; Seki et al., 2006).

Os fragmentos de cascas de ovo do estudo de Köse e Kivanç (2011) foram calcinados a 800°C durante duas horas e os fragmentos das conchas do estudo de Xiong et al. (2011) foram calcinados a 700°C durante 20 minutos.

As conchas de mexilhão utilizadas no estudo de Xiong et al. (2011) foram recolhidas num rio da província chinesa de Anhui. A aquacultura de mexilhão de água doce para a produção de pérolas é uma actividade muito desenvolvida, e em crescimento, em algumas regiões da China. A China é o maior produtor mundial de pérolas de água doce, gerando enormes quantidades de conchas e problemas ambientais nas zonas de cultura, pelo que o tratamento e reciclagem deste sub-produto é importante (Xiong et al., 2011).

As conchas de caracóis terrestres também têm merecido atenção por parte de alguns investigadores. Tal como as cascas de ovos, as conchas de ostras e de mexilhão, as conchas de

caracóis são essencialmente constituídas por CaCO_3 . E à semelhança do que se verifica com as conchas de ostra, são também um sub-produto da indústria alimentar sendo produzidas anualmente bastantes toneladas deste resíduo que pode constituir um material acessível para a remoção de fosfatos das águas por precipitação química (Oladoja et al., 2014).

Oladoja et al. (2014) estudaram as capacidades adsorptivas de fragmentos de conchas de caracóis terrestres africanos (*Achatina achatina*) tratados com AlCl_3 , como fonte de alumínio, na presença de NaOH , por forma a produzir um novo material adsorvente rico em cálcio e em alumínio, designado como hidróxido de dupla camada.

Os valores obtidos para a capacidade máxima de remoção de fósforo, na forma de fosfatos, variaram entre 67,98 e 69,43 g P kg^{-1} . Valores que são muito mais elevados do que qualquer um já referido anteriormente. A questão do pH do meio volta a colocar-se neste estudo, pois a remoção de fósforo por sólidos ricos em alumínio é favorecida em meios ácidos e por sólidos ricos em cálcio é favorecida em meios básicos, tal como já referido. No entanto, no trabalho de Oladoja et al. (2014) não é indicado o valor de pH.

Um outro material natural e rico em cálcio é a opoka. Opoka é um termo polaco-russo, sem tradução, para uma rocha sedimentar semelhante ao calcário, mas mais dura devido à presença de sílica e a partir da qual se produz a polonite. A polonite é um material produzido na Polónia a partir da fragmentação e calcinação da opoka a temperaturas superiores 900°C (Renman e Renman, 2010) e que também é utilizado na remoção de fósforo.

Renman e Renman (2010) realizaram estudos de remoção de fósforo num sistema real unifamiliar, com enchimento de polonite, para tratamento de efluentes domésticos com concentração em $\text{PO}_4\text{-P}$ de $4,9 \pm 1,9 \text{ mg L}^{-1}$. O estudo prolongou-se por 92 semanas e durante este tempo trataram-se 70 m^3 de efluente. As percentagens médias de remoção de fósforo de variaram entre 87 e 91%, correspondendo remoção média de fósforo de 1,3 g P kg^{-1} , determinados por balanços mássicos ao sistema.

O enchimento da unidade familiar foi posteriormente utilizado, com resultados positivos, como aditivo e fertilizante de solos ácidos. Embora com uma utilização posterior após saturação, a polonite não será uma das opções mais sustentáveis devido ao consumo energético necessário à sua produção.

Materiais produzidos pelo Homem, resíduos e desperdícios

As argilas expandidas, genericamente conhecidas por LECA (LECA – Light-weight Expanded Clay Agregates) constituem o principal grupo de materiais produzidos especificamente para utilização em leitos de enchimento para tratamento de efluentes. Têm sido produzidos diversos tipos de argilas (LECA, Filtralite, Filtralite P, etc.) com diferentes especificações e composições químicas, no sentido de melhorar as suas capacidades de remoção de poluentes, em particular azoto e fósforo.

As argilas expandidas são produzidas a partir de materiais argilosos e apresentam-se normalmente na forma de partículas cerâmicas mais ou menos esféricas. Em alguns casos adicionam-se outros materiais com vista a conferir diversas propriedades ao produto final. Os materiais são aquecidos temperaturas elevadas, expandem-se e dão origem a um material muito leve e poroso.

As argilas expandidas são materiais que proporcionam uma boa hidráulica, são muito porosos e têm uma elevada área superficial, o que favorece o bom contacto entre os efluentes e a adsorção de poluentes (Cucarella e Renman, 2009; Khadharoui et al., 2002). Para além disso, as plantas fixam-se facilmente nestes materiais. No entanto, são materiais caros cuja produção consome muita de energia e as quantidades necessárias para o enchimento de leitos à escala real torna-se pouco sustentável, tanto em termos económicos como em termos ambientais (Drizo et al., 1999).

Na tabela 2.19 encontram-se referências a capacidades de adsorção/remoção de fósforo previstas para diversos materiais produzidos pelo Homem e também para alguns resíduos e desperdícios resultantes de actividades industriais diversas. Numa primeira análise dos valores desta tabela pode verificar-se que a gama de variação de valores é grande e que existem mais materiais com capacidades de remoção superiores a 1 g P kg^{-1} do que acontece para os materiais naturais utilizados em bruto ou sujeitos a alteração (tabelas 2.17 e 2.18).

As capacidades de adsorção apresentadas na tabela 2.19 são muito diversas. Variam entre $0,148 \text{ g P kg}^{-1}$ para a Filtralite[®]NR no estudo de Mateus e Pinho (2010) e $70,4 \text{ g P kg}^{-1}$ para escórias do aço tratadas com Al(OH)_3 e calcinadas a 900°C durante 24 horas, no estudo de Jha et al. (2008).

Tabela 2.19 – Capacidades de remoção de fósforo previstas para materiais produzidos pelo Homem, resíduos e desperdícios diversos.

Referência	Tipo de material e diâmetro dos sólidos (mm)	W _{máx} (g/kg _{sólido})	Aspectos do estudo	
			Solução [P] (mg L ⁻¹)	Tipo de ensaio
Wang et al. (2014)	Argamassas/betão: fragmentos de resíduos triturados ≤0,45	12,7 - 30,96 (Langmuir)	0 – 1000	Balão: 50 mL ; 1,5g T=25°C ; pH = ni
Wang et al. (2013)	Tijolo: fragmentos < 2	0,194 (Langmuir)	6 – 80	Balão: 100 mL ; 40g T=25°C ; pH = 7,99
Selvaraju e Pushpavanam (2009)	Tijolo: fragmentos Tijolo +areia : mistura em partes iguais (em massa) < 0,71	5,95 1,56 (Langmuir)	326 – 1304	Balão :100 mL ; 30g T=28 ±2°C; pH = ni
Boujelben et al. (2008)	Tijolo: fragmentos revestidos com FeOOH 0,8 – 2	0,571 (Langmuir)	1,9 – 12	Balão: 250 mL ; 5g T=20°C ; pH=5
Drizo et al. (1999)	Escórias de xisto queimados (“burnt oil shale”) 0 – 12,7 Cinzas volantes da queima de carvão (“fly ash”) 0 - 4	0,58 0,86 (Langmuir)	2,5 – 40	Balão : ni mL ; 20g T=21°C ; pH = 7,4 (escórias) pH = 8,3 (cinzas)
Shilton et al. (2006)	Escórias do aço (“steel slag”) 10 – 20	1,23 (B. mássicos)	8,4	ETAR real 6000 habitantes Estudo de 10 anos
Barca et al. (2014)	Escórias do aço (“steel slag”) 5 - 50	0,81 – 1,05 (B. mássicos)	10,8	Unidades piloto: Volume = 42 - 84 L Escoamento SSH Estudo 52 semanas
Sakadevan e Bavor (1998)	Escórias do aço (“steel slag”) ni	1,43 (Langmuir)	10 - 10000	Balão: 30 mL ; 3 g T=25°C ; pH= ni
Sakadevan e Bavor (1998)	Escórias do ferro (“blast furnace slag”) ni	44,2 (Langmuir)	500 - 10000	Balão: 30 mL ; 3 g T=25°C ; pH= ni
Huang et al. (2008)	Lama vermelha (“red mud”) Lama vermelha com tratamento térmico e HCl ni	0,271 0,346 (Langmuir)	1	Balão:50 mL ; 0,02-0,4g (varia massa dos sólidos) T=30°C; pH = 10
Jha et al. (2008)	Escórias do aço misturadas com Al(OH) ₃ e tratamento térmico (900°C 24 h) ni	70,4 (Langmuir)	62 – 310	Balão: 50 mL ; 0,1 g T=25°C ; pH= ni
Drizo et al. (1999)	LECA 6 – 14	0,42 (Langmuir)	2,5 – 40	Balão: ni mL ; 20g T=21°C ; pH = 8,2
Zhu et al. (1997)	FILTRALITE < 2	1,39 – 2,21 (B. mássicos)	0 - 320	Balão :200 mL ; 8 g T=22°C ; pH =10,4
Ádam et al. (2006)	Filtralite P 0,5 - 4	2,50 (B. mássicos)	0 - 480	Balão :90 mL ; 3 g T= ni ; pH =10,7
Mateus e Pinho (2010)	Filtralite®NR Filtralite®MR 3 - 8	0,148 0,670 (Langmuir)	4,2 – 60,9	Em coluna T=20,5±0,5°C ; pH = 7,5±0,1

W_{máx} : quantidade máxima de soluto adsorvido por massa de sólido ; ni: não indicado

Relativamente aos resultados apresentados na tabela 2.19, a Filtralite®NR é a argila expandida que apresenta menor capacidade de remoção de fósforo e a Filtralite P, desenvolvida mais recentemente para a remoção de fósforo, apresenta o valor maior, de 2,50 g P kg⁻¹. No entanto, a Filtralite P produz um pH no meio aquoso muito elevado, de 10,7.

Os valores extremos de pH dos efluentes constituem uma limitação à sua descarga em água naturais e à utilização de alguns meios de enchimento ZHC. É preciso fazer a correcção do pH, o que aumenta a carga química dos efluentes e os custos com o seu tratamento.

Uma análise mais cuidada dos valores previstos para as capacidades de adsorção das argilas expandidas que constam da tabela 2.19 parece indicar uma relação directa entre a capacidade de remoção de fósforo e o pH do meio, com as maiores remoções associadas a ambientes mais alcalinos, o que é reflexo da composição química das argilas.

Para além das argilas expandidas optimizadas para a remoção de fósforo, as escórias das indústrias do ferro e do aço estão entre os materiais com maiores capacidades de remoção de fósforo (Barca et al., 2014; Jha et al., 2008; Shilton et al., 2006; Wang et al., 2014), o que se deve, principalmente ao seu elevado teor de cálcio, ferro e alumínio.

As escórias do ferro, designadas na literatura como “*blast furnace slag*” ou apenas “*blast slag*” são diferentes das escórias do aço que são designadas por “*blast furnace slag*” ou simplesmente “*blast slag*”. As diferenças na composição químicas destes dois tipos de escórias, traduzem-se em diferenças na capacidade de adsorção de fósforo, normalmente com valores mais elevados para as escórias do ferro.

As escórias do ferro são um subproduto quando se fundem a temperaturas superiores a 1500°C o minério de ferro juntamente com calcário e carvão, para produzir o ferro. Após o arrefecimento apresentam-se como grãos mais ou menos vítreos semelhantes a areia grosseira. A composição das escórias depende do minério utilizado, no entanto varia dentro de limites mais ou menos apertados, pois a siderurgias modernas seleccionam cuidadosamente a matéria prima que utilizam.

O aspecto vítreo deve-se à presença de sílica, na ordem dos 32 a 37%. Para além do SiO₂, os componentes das escórias do ferro incluem 38 a 43% de CaO; 13 a 16 % de Al₂O₃; 5 a 8% de MgO. Têm ainda algum FeO e MnO em percentagens inferiores a 1% (Sakadevan e Bavor, 1998).

As escórias do aço formam-se durante o processo de transformação do ferro em aço. Este processo remove algumas impurezas e as escórias produzidas apresentam uma

composição diferente. A composição das escórias do aço inclui 10 a 15% de SiO_2 ; 20 a 30% de FeO ; 35 a 45% de CaO ; 1 a 5% de Al_2O_3 ; 7 a 12% de MgO ; 2 a 5 % de MnO_2 (Sakadevan e Bavor, 1998).

O efeito da maior percentagem de alumínio das escórias do ferro parece sobrepor-se ao efeito da maior percentagem de ferro e cálcio das escórias do aço, quando se trata capacidade de remoção de fósforo. Sakadevan e Bavor (1998) obtiveram capacidades máximas de adsorção de $44,2 \text{ g P kg}^{-1}$ para as escórias do ferro e $1,43 \text{ g P kg}^{-1}$ para as escórias do aço.

Aqueles investigadores verificaram que para soluções aquosas com concentrações até 100 mg P L^{-1} o fósforo era totalmente adsorvido, razão pela qual utilizaram a concentração mínima de 500 mg P L^{-1} . No seu trabalho não há indicação do valor do pH, que é um aspecto bastante importante, pois neste tipo de materiais atingem-se normalmente valores extremos.

Os resíduos e desperdícios de argamassas e betão também apresentam boas capacidades de remoção de fósforo, decorrentes do processo de fabrico e das matérias primas utilizadas. O calcário é uma das matérias primas da produção de cimento e por vezes são também incorporados resíduos diversos como escórias e cinzas diversas. As cinzas volantes e de topo das chaminés da queima de carvão nas centrais termoeléctricas são bastante utilizadas como matéria prima pelas indústrias cimenteiras. Actualmente, cerca de 12 milhões de toneladas deste tipo de cinzas são incorporadas em cimentos e argamassas produzidos nos Estados Unidos da América (Wang et al., 2014).

Assim, e uma vez que alguns materiais utilizados na produção de cimento e argamassas já foram estudados quanto à remoção de fosfatos das águas, com resultados positivos, os resíduos e desperdícios de concreto e argamassas da construção civil também poderão ser reutilizados como enchimento de ZHC para tratamento de efluentes. Neste caso não deverão ser incorporados nos cimentos quaisquer resíduos ou desperdícios contendo substâncias perigosas que possam ser posteriormente libertadas no ambiente através da descarga dos efluentes tratados (Wang et al., 2014).

Wang et al. (2014) realizaram estudos de adsorção de fósforo em argamassas e obtiveram, valores máximos de remoção entre $12,7$ e $30,96 \text{ g P kg}^{-1}$, correspondendo o valor mais elevado à argamassa com maior percentagem de CaO (15,9%) e o valor mais baixo à

argamassa com menor percentagem de CaO (9,9%). Para além do CaO, a composição química principal das argamassas inclui ainda SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃.

O tijolo é outro desperdício da indústria da construção e que apresenta algumas semelhanças com as argilas expandidas, dado a matéria prima principal e o processo de fabrico serem semelhantes. Este material também tem propriedades que permitem a sua utilização em ZHC para a remoção de poluentes. Selvaraju e Pushpavanam (2009) avaliaram as capacidades adsorptivas de areia (tabela 2.17), de fragmentos de tijolo e de misturas de fragmentos de tijolo com areia em partes iguais (% em massa), com ensaios em balão e em coluna. Os valores obtidos foram 5,95 g P kg⁻¹ para os fragmentos de tijolo, 1,56 g P kg⁻¹, para a mistura de areia e fragmentos de tijolo e 1,08 g P kg⁻¹ para a areia testada isoladamente.

Drizo et al. (1999) estudaram as capacidades adsorptivas escórias da queima de xistos betuminosos (“*burnt oil shale*”) e de cinzas volantes (“*fly ash*”) resultantes da queima de carvão. Tanto as escórias como as cinzas são materiais ricos em alumínio e ferro. O valor obtido para as escórias foi 0,58 g P kg⁻¹ e para as cinzas volantes foi 0,86 g P kg⁻¹.

As escórias de xistos queimados são um sub-produto resultante da produção de óleo mineral combustível, semelhante ao petróleo e um potencial de parte deste combustível (Plummer et al., 2003). Estes xistos são rochas castanhas ou negras com elevado teor de matéria orgânica fossilizada que encerra o óleo. Os fragmentos de rocha são aquecidos/queimados e a maior parte do óleo separa-se da rocha sólida, sendo recolhido na forma líquida. Cada tonelada de rocha pode chegar a produzir 100 L de óleo. No entanto, nem todos os xistos apresentam um teor de óleo competitivo, mas as escórias podem apresentar elevados teores de elementos de valor económico, como vanádio, níquel e zinco (Plummer et al., 2003).

As cinzas volantes utilizadas no estudo de Drizo et al. (1999) são um sub-produto inorgânico resultante da queima de carvão numa central térmica e foram recolhidas na base da chaminé, onde os sólidos têm uma granulometria superior às cinzas de topo, permitindo uma melhor permeabilidade no caso da sua utilização em leitos de enchimento. As cinzas consistem essencialmente em partículas vítreas esféricas de sílica (SiO₂), alumina (Al₂O₃) e óxidos de ferro.

A reutilização das escórias de “xisto queimado” das cinzas em enchimentos de leitos ZHC poderá ser um modo económico e sustentável de resolver o problema das grandes quantidades produzidas destes resíduos.

A lama vermelha, ou “*red mud*”, como é designada na literatura, é um resíduo da produção de alumínio. Este resíduo forma-se durante a digestão cáustica da bauxite (minério de alumínio), para produção de alumínio. Por cada tonelada de alumínio produzido, geram-se 1 a 2 toneladas de “*red mud*”. Esta lama tem pH muito alcalino, entre 10 e 12,5, e pode causar grandes impactos ambientais, pelo que têm sido testadas várias alternativas de (re)utilização deste resíduo. Os resíduos têm uma grande quantidade de ferro, cerca de tem 60% de Fe_2O_3 , daí a sua cor avermelhada. Têm ainda cerca de 15% de Al_2O_3 ; 16% de Na_2O ; 5% de TiO_2 ; 5% de SiO_2 (Huang et al., 2008).

Huang et al. (2008) determinaram isotérmicas de adsorção de fosfato ($\text{PO}_4 - \text{P}$) para resíduos da produção de alumínio da empresa Worsley Alumina, na Austrália. Os ensaios foram realizados a 30°C e a 40°C com as amostras ao natural e após tratamento com ácido clorídrico. Este tratamento aumentou a área superficial das amostras em cerca de 25% e o volume de poros em 38%.

A 30°C, a capacidade máxima de remoção de fósforo ($\text{PO}_4 - \text{P}$) foi de 0,271 g P kg^{-1} , para as amostras ao natural e de 0,346 g P kg^{-1} , para as amostras sujeitas a tratamento com ácido clorídrico. Huang et al. (2008) também avaliaram o efeito do pH na a adsorção do fósforo, tendo concluído que, tanto para as amostras ao natural como para as amostras tratadas com ácido, a capacidade máxima de remoção de fósforo é maior para valores de pH mais baixos e aumenta cerca de 25%, quando a temperatura sobe de 30°C para 40°C.

A utilização de materiais naturais ou de desperdícios e subprodutos industriais, sem qualquer tratamento prévio, será sempre uma opção mais sustentável, tanto em termos económicos como ambientais. De entre estes, as cinzas volantes da queima de carvão, as escórias das indústrias do aço, do ferro, do alumínio e da queima de xistos betuminosos (Barca et al., 2014; Chen et al., 2007; Huang et al., 2009; Lu et al., 2009; Shilton et al., 2006; Xu et al., 2010), são aquelas que apresentam capacidades de adsorção de fósforo mais elevadas. Apresentam geralmente valores bastante superiores a 1 g/kg_{sólido}, valor que raramente é atingido por materiais naturais sem qualquer pré-tratamento.

As escórias das indústrias do ferro e do aço têm normalmente elevados teores de CaO e também alguma quantidade de óxidos de alumínio e de magnésio, e estão entre os subprodutos com maiores capacidades de adsorção de fósforo (Cucarella e Renman, 2009).

No entanto, algumas cinzas e escórias podem apresentar valores extremos de pH e é necessário fazer o ajuste adequado antes da descarga dos efluentes em águas naturais. No caso das cinzas volantes, a baixa granulometria dos sólidos pode ser um problema, devido às possibilidades de colmatção dos leitos.

Para além da granulometria e da composição química dos materiais, também a própria formulação química em que os elementos se apresentam é importante. Pois os materiais podem ser ricos em elementos metálicos e pouco eficazes na remoção de fósforo devido à dificuldade de libertação de iões metálicos do sólido para a fase aquosa. Esta eficácia será tanto maior quanto maior a libertação de elementos metálicos que irão fixar o fósforo. Esta capacidade poderá estimar-se a partir da condutividade eléctrica de uma mistura de água com os sólidos em estudo (Wang et al., 2013).

A condutividade eléctrica é um parâmetro normalmente negligenciado na selecção de materiais de enchimento, em detrimento da sua composição química. No entanto é um aspecto importante pois é uma medida da concentração de iões em solução que, além de favorecerem a fixação de fósforo, também afectam a comunidade microbiana que existe nas zonas húmidas. Os microrganismos que intervêm em muitos dos processos de remoção de poluentes nas ZHC são sensíveis à condutividade eléctrica do meio (Wang et al., 2013).

2.4. Cultura da cana-de-açúcar

2.4.1. Aspectos históricos e culturais

A cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*), também conhecida como cana sacarina, é uma espécie vegetal originária da Ásia, provavelmente da ilha de Papua da Nova Guiné, onde o Homem domesticou as primeiras plantas desta espécie (FAO, 2013; Magalhães, 2009). As primeiras canas-de-açúcar foram trazidas para o Ocidente pelos árabes sendo as ilhas do Mediterrâneo e Atlântico os primeiros locais de introdução desta cultura no mundo Ocidental. A partir destas ilhas, a cana-de-açúcar disseminou-se para o resto do mundo, inclusivamente para o Brasil, que é actualmente o maior produtor mundial (Magalhães, 2009).

É uma cultura de grande importância que começou a ser explorada comercialmente a partir do século XV, na ilha da Madeira. No entanto, existem registos da existência desta cultura e da produção de açúcar no sul de Portugal (no Algarve) já no século XIII, quando esta zona do território ainda se encontrava sob domínio muçulmano. A produção não seria muito grande, devido à dificuldade de encontrar água em abundância para a rega e porque a região estava mais vocacionada para a produção de figos, amêndoas e passas de uvas. Ainda assim, chegou a ser exportado açúcar para o norte da Europa (Magalhães, 2009).

No século XV, em 1404, já sob o domínio português, sabe-se que em Quarteira (no Algarve) e na zona de Coimbra existiram alguns canaviais, casos isolados, que embora pouco significativos em termos de produtividade foram as primeiras tentativas de adaptação e exploração desta cultura num clima não tropical. Nesta altura já eram bem conhecidas as qualidades da cana-de-açúcar (Magalhães, 2009).

Em 1425, pelo facto de os solos se revelarem férteis e o clima da ilha da Madeira ser adequado, o Infante D. Henrique ordenou que se importassem, pensa-se que, de Sicília, ou de Valência, canas novas e de melhor qualidade para se plantarem canaviais na ilha. Chegaram assim, na primeira metade do século XV, as primeiras estacas (caules) de cana-de-açúcar à ilha da Madeira e deu-se início à grande expansão e divulgação desta cultura, na qual os portugueses, em particular os madeirenses tiveram um papel relevante. A partir da ilha da Madeira a cana-de-açúcar foi levada para o resto do mundo (Magalhães, 2009).

A cana-de-açúcar adaptou-se bem às condições da fachada sul da ilha, com clima subtropical, obtendo-se maiores produtividades do que aquelas conseguidas com outras culturas conhecidas na época, tais como o trigo e alguns hortícolas, cultivados numa base de subsistência. A fachada norte da ilha, embora com maior abundância de água doce, tem clima atlântico e não se revelou adequada à cultura (IVBAM, 2010; Magalhães, 2009). Foram construídos quilómetros de canais de rega, alguns escavados na rocha, conhecidos na ilha como levadas, para levar a água de norte para sul, até aos canaviais (Magalhães, 2009).

Nos primeiros tempos os caules das canas eram moídos à mão, mas a partir do ano de 1452 houve um grande investimento e inovação em tecnologias que permitiram um maior desenvolvimento da cultura da cana e rentabilização na produção de açúcar.

O açúcar da Madeira ganhou fama pela qualidade e a sua exportação para diversas partes da Europa trouxe lucros avultados à ilha. No entanto, as limitações físicas da ilha, as

dificuldade de encontrar água para irrigação dos canaviais, a falta de mão de obra e de lenha para queimar nos “engenhos” do açúcar, assim como algumas pragas que dizimaram as culturas e, finalmente, a concorrência do açúcar mais barato produzido no Brasil, e que começou a chegar à ilha da Madeira no final do século XVI, ditaram o fim desta cultura em grande escala na Madeira. No início do século XVII a agroindústria da cana-de-açúcar estava praticamente extinta na ilha da Madeira (IVBAM, 2010; Magalhães, 2009)

Actualmente as plantações de cana-de-açúcar na Madeira têm áreas pequenas. Raramente ultrapassam os 5000 m², divididos em 5 ou 6 parcelas. As plantações mais importantes situam-se na costa sul da ilha, pois a cultura não se adapta bem às condições da costa norte, de clima Atlântico. A produção total da ilha ronda as 6000 toneladas por ano e, embora pequena, é de grande importância para a economia da Madeira. A produção é totalmente utilizada no fabrico de mel de cana e de rum da Madeira (IVBAM, 2010).

Em 2010 foi inaugurado na cidade do Funchal o Museu Cidade do Açúcar, onde se podem encontrar alguns utensílios que foram utilizados na produção e transformação da cana-de-açúcar entre os séculos XV e XVII, na ilha da Madeira.

No entanto, o primeiro grande museu dedicado à cana-de-açúcar foi inaugurado no início de 2016, no Estado de São Paulo, Brasil. O Museu da Cana-de-Açúcar foi construído numa antiga fábrica de açúcar e para além dos equipamentos utilizados no processamento da cana e na produção de açúcar, o parque museológico incluirá também um centro documental e um centro de exposições com informação sobre diversas espécies de cana de açúcar, incluindo amostras de canas-de-açúcar de diversas espécies.

2.4.2. Cultura e produção

O conhecimento das virtudes e da importância económica da cana-de-açúcar já é secular. Tal como no Século XV, actualmente a cana é a principal matéria prima para a produção de sacarose, destinada à fabricação de açúcar. Cerca de 70% do açúcar produzido mundialmente é obtido a partir de cana-de-açúcar e cerca de 30% é produzido a partir de beterraba sacarina (Mia, 2007).

A produção de sacarose só será satisfatória e economicamente vantajosa para a indústria se as condições ambientais permitirem um bom desenvolvimento da cana e

acumulação de sacarose nos caules (Aude, 1993). A cana de açúcar é uma cultura particularmente adaptada a climas tropicais e subtropicais e é cultivada principalmente em regiões situadas entre 36,7° Norte e 31,0° Sul, desde o nível do mar até 1000 m de altitude (figura 2.13). É nessas regiões que são mais facilmente asseguradas as necessidades básicas da cultura e onde se obtêm melhores produtividades.

Mundialmente esta cultura ocupa cerca de 21 milhões de hectares (FAO, 2013; Mia, 2007). A área ocupada e a produtividade obtida nas diversas regiões onde se explora esta cultura diferem bastante, mas na maior parte dos casos a produtividade anual situa-se entre as 50 e 150 ton ha⁻¹ (FAO, 2013). Esta variabilidade resulta de diferentes condições de cultivo, da idade das canas na altura do corte, ou seja, da duração do período cultural (Aude, 1993). A produtividade obtida no primeiro ano de uma plantação de canas, designadas por canas de primeiro ciclo ou cana-planta, e a produtividade obtida nos anos seguintes e após cortes sucessivos, designados como ciclos de cana-soca, também são diferentes. No primeiro ano a produtividade é, de maneira geral, maior.

O período de crescimento das culturas também é bastante variável, sendo de 9 a 10 meses nos EUA, até 2 anos ou mais no Perú, África do Sul e Hawai (Aude, 1993). Este período afecta a produção de biomassa e de sacarose nas canas-de-açúcar.

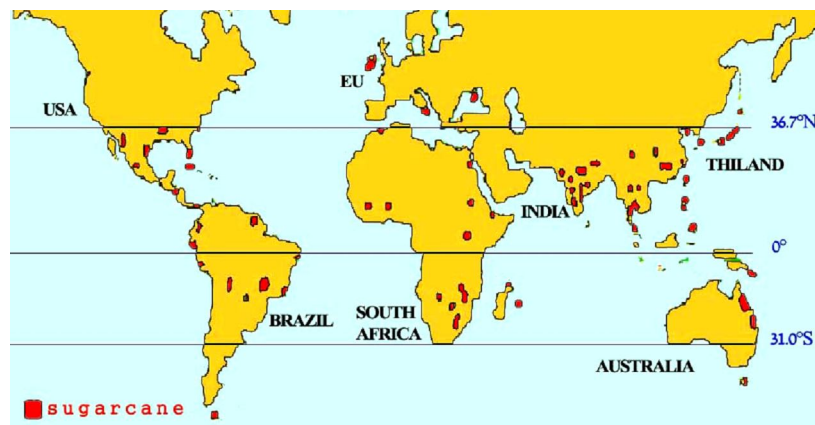


Figura 2.13 - Distribuição global de plantações de cana-de-açúcar (Mia, 2007).

A cana-de-açúcar é uma cultura exigente em água. Em plantações sem irrigação a produtividade pode variar bastante de ano para ano, pois depende da ocorrência, ou não, de chuvas nas fases de desenvolvimento e crescimento dos caules. Esta fase é a altura em que as

canas mais precisam de água e quando a sua falta mais pode prejudicar a produtividade (FAO, 2013; Mia, 2007).

Em climas tropicais húmidos obtêm-se boas produtividades sem regar as culturas, geralmente entre as 70 e 100 ton ha⁻¹ de cana. Já em zonas tropicais e sub-tropicais secas, com irrigação das culturas, podem obter-se produções mais elevadas e que variam entre 110 e 150 ton ha⁻¹ (FAO, 2013; Mia, 2007).

Alguns valores para a produtividade de cana-de-açúcar referidos na literatura consultada saem dos intervalos de valores indicados anteriormente e confirmam a grande variação que se pode ter na produção desta cultura. Foram encontrados valores de produtividade entre 65 a 226 ton ha⁻¹, no Brasil (Agostinho e Ortega, 2012; Caione et al., 2011; Muraro et al., 2011), entre 68 e 110 ton ha⁻¹ para nos Estados Unidos da América (Guilbert et al., 2008), entre 67 e 167 ton ha⁻¹ na Austrália (Muchow et al., 1996; Robertson et al., 1996; Thorburn et al., 2011), entre 38 e 106 ton ha⁻¹ em África e valores entre 68 e 149 ton ha⁻¹ no Paquistão (Maqsood et al., 2005).

Para além dos aspectos já referidos anteriormente, também a variedade da cana-de-açúcar e a sua adequação ou não ao clima e às condições de cultivo afectam a produtividade. Existem muitas variedades de cana-de-açúcar. Na figura 2.14 encontra-se uma fotografia de alguns caules de cana-de-açúcar de diferentes variedades.



Figura 2.14 – Pedços de caules de canas-de-açúcar de diferentes variedades (<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br> , consultado em Julho de 2015).

Na tabela 2.20 encontram-se dados relativos aos dez maiores produtores mundiais de cana-de-açúcar, que em conjunto são responsáveis por cerca de 75% da área global plantada com cana-de-açúcar e que asseguram 80% da produção global (FAO, 2013; Landes, 2010;

Mia, 2007; USDA, 2012a). O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar. Em 2010 foi responsável por 43% da produção mundial. As regiões do Centro-Sul brasileiro são aquelas de maior importância canavieira, contribuindo com 85% para a produção total brasileira, que em 2010 foi de 1690 milhões de toneladas (FAO, 2013).

A cana-de-açúcar é uma cultura de grande importância econômica, pois é uma das principais matérias-primas para a produção de açúcar e de bioetanol (Aude, 1993, Mia, 2007).

Tabela 2.20 - Área cultivada e produtividade média de cana-de-açúcar para os dez maiores produtores mundiais, entre 2007 e 2012 (FAO, 2013; Landes, 2010; Mia, 2007; USDA, 2012a).

País produtor	Área total cultivada com cana (milhões de ha)	Produtividade média (ton ha ⁻¹ ano ⁻¹)
Brasil	5,343	73,5
Índia	4,608	67,9
China	1,328	70,0
Tailândia	0,970	76,6
Paquistão	1,086	47,9
México	0,369	70,6
Colômbia	0,435	84,1
Austrália	0,423	76,5
EUA	0,404	67,0
Filipinas	0,385	67,1

O bioetanol de primeira geração pode ser produzido a partir da fermentação de materiais ricos em sacarose ou em amido. Os caules da cana-de-açúcar, ricos em sacarose, são mais utilizados em zonas tropicais, como a Índia, Brasil e Colômbia, enquanto que os grãos de milho, ricos em amido, são a principal matéria-prima utilizada nos EUA, na Europa e na China (Vohra et al., 2013).

A beterraba sacarina também é utilizada para a produção de bioetanol. Actualmente a cana-de-açúcar e a beterraba fornecem sacarose para cerca de 40% da produção mundial de bioetanol e os restantes 60% são obtidos a partir de diversos cereais ricos em amido (Vohra et al., 2013). Do bioetanol produzido entre 2009 e 2010, cerca de 68% foi utilizado como biocombustível nos transportes, 21% teve utilização industrial e os restantes 11% foram utilizados para fins potáveis (Vohra et al., 2013).

2.4.3. Reprodução, desenvolvimento e maturação da cultura

2.4.3.1. Reprodução e desenvolvimento

A reprodução da cana-de-açúcar pode fazer-se por semente ou de modo vegetativo. A floração e a produção de sementes na cana-de-açúcar só ocorre em condições ambientais muito específicas que dependem do número de horas de Sol, da temperatura e da humidade. As plantas obtidas a partir da semente não têm o vigor nem atingem a produtividade conseguidas a partir de cana reproduzidas de modo vegetativo, pelo a reprodução vegetativa é utilizada na cultura e plantações de cana-de-açúcar. A reprodução por semente é utilizada em programas de melhoramento da cana (Mia, 2007).

A inflorescência, conhecida como seta ou penacho (figura 2.15), apresenta forma e cor que são características de cada variedade de cana e permitem sua identificação. O florescimento é um fenómeno normal na cana-de-açúcar e é importante para o cruzamento e produção de variedades híbridas, mas é prejudicial para a produção comercial de cana, pois durante esse processo o crescimento vegetativo dos caules pára assim como a acumulação de sacarose e, ao completarem o seu ciclo vital, os caules florescidos entram em senescência, o que baixa o rendimento das culturas. Para evitar o florescimento das canas-de-açúcar e a diminuição de rendimento, procura interferir-se neste processo através de melhoramentos genéticos.



Figura 2.15 – Cana-de-açúcar em floração
(<http://www.jornalcana.com.br> ; consultado em Julho de 2015).

Na reprodução vegetativa utilizam-se pedaços de caule de cana, designados toletes, ou canas inteiras (Aude, 1993), que se colocam no solo e que ao fim de um ou dois meses, consoante as condições de humidade e temperatura do solo, e o estado nutricional dos caules,

já apresentam raízes e plantas novas nos locais de cada internó. Cada planta desenvolve-se a partir de uma gema primordial, constituída por pequeníssimas folhas lenhificadas, situadas em cada um dos nós dos pedaços de caule, designadas vulgarmente por “olhos” (figura 2.16).

A posição relativa das gema nos caules também afecta a brotação. A brotação das gemas está directamente relacionada com a concentração de glucose e de azoto e com o teor de água dos caules (toletes), e estas são mais elevadas no topo da cana do que na base. Os internós da base das canas, assim como as correspondentes gemas, são mais ricos em sacarose e precisam de transformar essa sacarose em glucose, e só depois germinam. Deste modo, os toletes obtidos a partir de pedaços de caule do topo das canas germinam mais rapidamente do que os toletes da base. É por esta razão que, nos sulcos de plantio manual, quando se utilizam canas inteiras, se cruzam a base de uma cana com o topo de outra, por forma a obter-se uma plantação e cultura uniformes (Aude, 1993) (figura 2.17).



Figura 2.16 - Gema primordial e internó associado num caule de cana-de-açúcar.

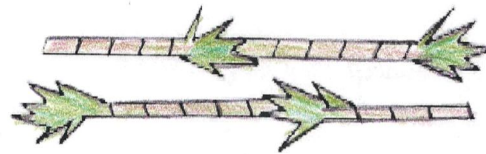


Figura 2.17 - Canas cruzadas “pé com ponta” e “nó com entre-nó”.

No processo de propagação vegetativa, a cana-de-açúcar apresenta quatro fase de desenvolvimento, que são as seguintes: emergência (brotação ou germinação) das gemas, perfilhamento (ou formação de novos rebentos), crescimento dos caules e finalmente, maturação e acumulação de sacarose (figura 2.18). Alguns autores incluem as fases de emergência e de formação de rebentos numa única, considerando-se assim, apenas três fases no desenvolvimento: formação, crescimento e maturação (Aude, 1993; Mia, 2007).

A brotação, ou germinação, das gemas e o surgimento de pequenas novas plantas a romperem o solo ocorre entre as 3 e 5 semanas após a colocação dos toletes no solo. A brotação depende de factores externos e internos ao tolete. Os factores externos incluem a humidade e temperatura do solo, o grau de compactação e as características do solo, a profundidade e posição de colocação do tolete no solo, aplicação, ou não de tratamentos para prevenir doenças (Aude, 1993; Mia, 2007).

Os factores internos incluem o estado nutricional, a posição da gema no caule (se é um pedaço de caule da base ou do topo da cana) e a variedade da cana. Os toletes com bom estado nutricional, especialmente em relação ao teor de azoto, germinam mais rapidamente e as culturas apresentam maiores produtividades (Aude, 1993; Mia, 2007). À medida que se desenvolvem as raízes, a dependência nutricional a partir do tolete vai diminuindo e as novas plantas passam a ter mais autonomia e captam água e nutrientes a partir do solo. No entanto, na fase inicial, as reservas nutritivas do tolete são fundamentais para o estabelecimento das novas culturas, por isso é fundamental a utilização de caules saudáveis para produzir novas canas-de-açúcar (Aude, 1993; Mia, 2007).

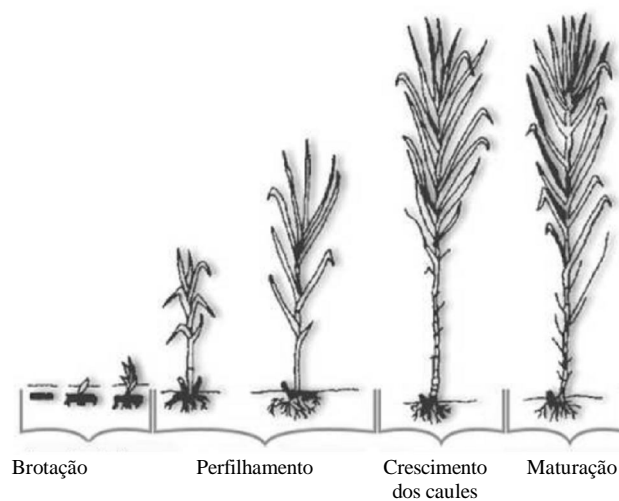


Figura 2.18 - Fases de desenvolvimento da cana-de-açúcar (adaptado de FAO, 2013).

O modo como se coloca o tolete e a posição da gema em relação ao solo também afecta a germinação. Cada nó, e cada internó, tem uma gema primordial associada (figura 2.16). Estas vão alternado ao longo dos caules, em posições diametralmente opostas. Se os toletes forem colocados no solo com umas gemas voltadas para baixo e outras voltadas para cima, aquelas que ficarem voltadas para baixo terão que circundar o caule até atingirem a superfície do solo e demoram mais tempo a emergir (Aude, 1993; Mia, 2007). Uma germinação mais uniforme será conseguida com a colocação dos toletes em que todas as gemas forma linhas paralelas ao solo.

A colocação dos toletes na vertical também não é adequada, pois as gemas que ficarem a maiores profundidades terão mais dificuldades de brotação (Aude, 1993; Mia, 2007). No solo devem ser cavados sulcos com profundidade de cerca de 30 cm onde se

colocam os toletes na horizontal. Estes são depois cobertos com cerca de 5cm de solo (Aude, 1993). Os sulcos vão sendo preenchidos com solo para cobrirem algumas raízes que têm tendência para ficarem expostas à medida que as canas se desenvolvem. Este solo colocado nos sulcos serve também de maior sustentação às canas.

A rapidez de brotação também depende da variedade de cana. Existem variedades de brotação muito precoce e outras mais tardias. A sequência dos processos afectos à brotação também diferem: numas variedades surgem primeiro as raízes e depois a parte aérea, noutras é o inverso, e existem variedades em que as raízes e folhas da nova cana se desenvolvem ao mesmo tempo. A presença das bainhas das folhas, mais típico em algumas variedades de cana, dificulta a brotação impede o contacto das gemas com a humidade do solo. Os caules limpos, sem folhas nem bainhas, germinam mais rapidamente (Aude, 1993; Mia, 2007).

No entanto, o excesso de humidade pode dar origem à fermentação e a falta de água pode levar à desidratação (mumificação) das gemas, impedindo a sua germinação (Aude, 1993; Mia, 2007). A temperatura também é importante na fase de brotação das gemas. A temperatura mais favorável para a brotação situa-se entre 21°C e 32°C e a temperatura mínima por volta dos 12°C. Para temperaturas do solo abaixo de 10°C, a brotação é mais difícil e o número de plantas novas que surgem diminui bastante (Aude, 1993; Mia, 2007).

2.4.3.2. Maturação da cultura

O estado de maturação da cultura está relacionado com a percentagem de sacarose que existe nos caules das canas-de-açúcar e pode estimar-se utilizando um refractómetro de mão, ou refractómetro de campo, com também é designado. O refractómetro fornece directamente a percentagem de sólidos solúveis presentes no caldo das canas, expressa em graus Brix (°Brix). A partir do valor em °Brix obtém-se uma estimativa para a concentração de sacarose, pois esta corresponde a mais de 87% dos sólidos solúveis presentes no caldo da cana (Allison e Pammenter, 2004; Azzini et al., 1980).

A maturação das canas inicia-se a partir da base dos caules para o topo, com os internós da base a apresentarem maiores concentrações de sacarose, ou seja, maiores valores em °Brix. Na cana imatura os de valores em °Brix na base e no topo das canas são bastante

diferentes, mas à medida que a cana amadurece os valores aumentam e vão-se aproximando, tornando-se mais homogêneos ao longo de todo o caule da cana.

Assim, o critério para estimar a maturação da cana de açúcar, utilizando um refratômetro é o índice de maturação (IM), dado pelo quociente entre as concentrações de sacarose na ponta e na base dos caule das canas (equação 2.63) . De acordo com os valores de IM, os estados de maturação da cana, são aqueles que se encontram na tabela 2.21.

$$IM = \frac{\text{Brix do topo da cana}}{\text{Brix da base da cana}} \quad (2.63)$$

Tabela 2.21 – Índices e estados de maturação da cana-de-açúcar ^[1].

Índice de Maturação (IM)	Estado de maturação da cana
< 0,60	Verde
0,60 – 0,85	Em maturação
0,85 – 1,00	Madura
> 1,00	Em declínio de maturação

[1] <http://www.agrobyte.com.br/index.php?pag=cana> ; consultado em Julho de 2015

2.4.4. Conceitos e vocabulário específico da cultura canavieira

A agro-indústria da cana-de-açúcar, assim como qualquer outro ramo de conhecimento e/ou actividade tem vocábulos e conceitos específicos que devem ser conhecidos por forma a compreender-se e a adquirir-se toda a informação que possamos recolher das fontes consultadas. Assim, clarificam-se alguns vocábulos e conceitos afectos à cultura da cana-de-açúcar, cujo conhecimento foi sendo adquirido ao longo da realização deste trabalho e que surgem em diversas partes desta tese, e que são os seguintes:

Graus °Brix

Percentagem de sólidos dissolvidos no caldo da cana-de-açúcar (sumo dos caules). Serve de estimativa à quantidade de sacarose presente no caldo, uma vez que a percentagem de sacarose na cana madura é superior a 87% (Azzini et al., 1980).

Caldo

É o suco extraído dos caules da cana-de-açúcar, por moagem e prensagem. É uma mistura de água e diversas substâncias sólidas que estão dissolvidas e, por isso, designam-se sólidos solúveis. De entre estes, mais de 80% é sacarose. Por isso, a quantidade de sólidos solúveis presentes no caldo da cana é utilizada como estimativa da quantidade de sacarose (Azzini et al., 1980); exprime-se em graus Brix (°Brix), que corresponde à percentagem, em massa, de sólidos dissolvidos no caldo.

Cana – planta

É a cana produzida a partir do pedaço de caule de cana-de-açúcar que se coloca no solo, germina e dá origem a plantas novas. O ciclo vegetativo destas canas designa-se como ciclo de cana-planta.

Estas canas também se designam como canas de primeiro ciclo e a correspondente produção, como produção de primeiro ciclo.

Cana-soca

É a cana produzida a partir dos rebentos de canas adultas que já foram cortadas no ciclo produtivo anterior. A cana-de-açúcar é cortada e volta a rebentar durante vários anos consecutivos, dando origem a vários ciclos produtivos a designações diferentes para a cana-soca produzida.

Assim, a cana-soca produzida a partir dos rebentos após o primeiro corte, ou seja após o corte da cana-planta, designa-se como cana de primeira soca, ou cana de segundo ciclo. A

cana-de-açúcar produzida a partir dos rebentos da primeira soca designa-se com cana de segunda soca, ou cana de terceiro ciclo, e assim sucessivamente.

Rebrota

Designa a formação de novos rebentos de cana-de-açúcar a partir da soqueira das canas cortadas no ciclo cultural anterior.

Soqueira

Raízes e pedaços de caules que ficam no solo após o corte das partes aéreas da cana-de-açúcar e que dará origem a novas plantas por brotação (rebrota) das gemas existentes nos caules residuais.

Tolete

É o pedaço de caule de cana-de-açúcar que se coloca no solo para germinar e dar origem a novas canas, ou seja, à cana-planta.

Os toletes podem ter diversos tamanhos. Os toletes mais pequenos têm apenas um internó e a correspondente gema primórdial (“olho”) e dará origem a uma só planta. Mas de modo geral utilizam-se toletes com dois ou três internós, ou seja, darão origem a duas ou três plantas novas, respectivamente. Isto no caso de todas as gemas germinarem.

Os toletes podem mesmo corresponder às canas inteiras, como é prática em alguns canaviais.

CAPÍTULO 3

METODOLOGIAS

3.1. Plano de trabalho

A componente experimental da investigação foi realizada maioritariamente nas instalações da Escola Superior de Tecnologia, do Instituto Politécnico de Tomar (ESTT-IPT), nomeadamente nos laboratórios afectos ao Lab.IPT. Iniciou-se no princípio de 2012 e deu-se por concluída em 2014. Para atingir os objectivos propostos adoptou-se um plano de trabalho organizado em diversas fases. Estas fases encontram-se na tabela 3.1. e a respectiva calendarização anual encontra-se na tabela 3.2.

Tabela 3.1 – Plano de trabalho experimental e objectivos.

Fase	Objectivos
Fase I – Seleção dos meios de enchimento	<ul style="list-style-type: none"> • Preparação e caracterização dos meios de enchimento. • Realização de ensaios de adsorção de fósforo para selecção de meios de enchimento.
Fase II – Produção de mudas de cana-de-açúcar	<ul style="list-style-type: none"> • Produção de plantas novas de cana-de-açúcar para utilização nas fases III e IV da investigação.
Fase III – Leitos à escala laboratorial com meios de enchimento não convencionais e canas-de-açúcar.	<ul style="list-style-type: none"> • Avaliação da adaptação e desenvolvimento das canas-de-açúcar a leitos alagados com alguns dos meios de enchimento testados nos ensaios de adsorção, para realizar tratamento pós-terciário de efluentes. • Determinação da eficiência de remoção de fósforo e avaliação do contributo das canas-de-açúcar para essa eficiência. • Avaliação da resistência das canas-de-açúcar ao frio do Inverno. • Avaliação da produtividade em cana-de-açúcar e em sacarose.
Fase IV - Leitos à escala piloto com meios de enchimento de argilas expandidas e canas-de-açúcar.	<ul style="list-style-type: none"> • Avaliação da adaptação e desenvolvimento das canas-de-açúcar a leitos alagados com enchimentos de Filtralite[®]MR e Filtralite[®]NR, para realizar tratamento terciário de efluentes. • Determinação da eficiência de remoção de fósforo e avaliação do contributo das canas-de-açúcar para essa eficiência. • Avaliação da produtividade em cana-de-açúcar e em sacarose. • Produção de caules de cana-de-açúcar para germinação de novas plantas para utilização na fase V da investigação.

Tabela 3.1 - Continuação

Fase V - Leitos à escala piloto com meios de enchimento de calcário e de tijolo e canas-de-açúcar.	<ul style="list-style-type: none"> • Avaliação da adaptação e desenvolvimento das canas-de-açúcar a leitos alagados com enchimentos de fragmentos de tijolo e fragmentos de calcário, para realizar tratamento terciário de efluentes. • Determinação da eficiência de remoção de fósforo e avaliação do contributo das canas-de-açúcar para essa eficiência. • Avaliação da produtividade em cana-de-açúcar e em sacarose.
Fase VI – Ensaios com traçador.	<ul style="list-style-type: none"> • Avaliação das características hidrodinâmicas dos leitos com meios de enchimento de fragmentos de calcário e de tijolo.

Tabela 3.2 – Calendarização anual do plano de trabalho experimental.

Ano de 2012		Ano de 2013		Ano de 2014
Fase I	Fase III	Fase II	Fase V (1ºano)	Fase V (2ºano)
Fase II	Fase IV			Fase VI

Nas secções seguintes descrevem-se as montagens experimentais, os procedimentos e os métodos analíticos utilizados durante a realização do trabalho experimental.

3.2. Considerações gerais sobre o trabalho experimental

3.2.1. Fase I – Seleção dos meios de enchimento

Os meios de enchimento estudados foram os seguintes: vários resíduos de atividades de industriais (fragmentos de calcário, fragmentos de tijolo, fragmentos de basalto, casca de ovo ao natural e calcinada), e dois tipos de argila expandida (Filtralite[®]MR e Filtralite[®]NR). Na primeira fase do trabalho fez-se a caracterização, preparação e selecção de meios de enchimento para serem utilizados nas fases seguintes. A maioria dos meios de enchimento foi utilizada sem qualquer pré-tratamento, com excepção das cascas de ovo que foram calcinadas.

Os fragmentos de tijolo e de basalto foram adquiridos à empresa Marante que comercializa materiais para a construção civil, na zona de Tomar. Os fragmentos de calcário foram obtidos a partir de desperdícios e peças de calcário Moleanos inutilizadas, que foram recolhidas em diversas oficinas de cantaria e de pedras industriais, também na zona de Tomar.

O calcário era originário de pedreiras localizadas no concelho de Alcobaça. A designação “calcário Moleanos” deve-se ao facto deste tipo específico de rocha calcária ser explorado em pedreiras situadas no lugar de Moleanos, no concelho de Alcobaça e distrito de Leiria. É neste distrito que se localizam a maior parte das pedreiras de calcários nacionais.

Os fragmentos de tijolo e de basalto apresentavam granulometrias entre 1 e 20 mm, pelo que não houve necessidade de proceder à sua fragmentação antes da realização de ensaios. No entanto, como as peças e desperdícios de calcário tinham dimensões muito elevadas, tiveram que ser fragmentados. A fragmentação fez-se manualmente, com um martelo, pois os equipamentos disponíveis provocavam abrasão do calcário, reduzindo-o a pó.

Realizaram-se ensaios para determinação da granulometria e da densidade dos meios de enchimento e determinou-se ainda a condutividade eléctrica da água em contacto com os meios de enchimento quando imersos. A condutividade eléctrica permite concluir sobre a facilidade de libertação de iões a partir dos materiais sólidos para a fase aquosa (Wang et al., 2013). A libertação de iões de cálcio, de alumínio, de ferro e de magnésio favorece a remoção de fósforo através formação de precipitados insolúveis. Este é um parâmetro importante na caracterização de potenciais meios de enchimento a utilizar em ZHC para remoção de fósforo.

Para todos os meios de enchimento referidos anteriormente foram realizados ensaios de adsorção e estimadas as suas capacidades máximas de adsorção de fósforo. Os resultados obtidos foram utilizados para a escolha dos meios de enchimento a utilizar nas fases seguintes da investigação.

3.2.2. Fase II – Produção de mudas de cana-de-açúcar

Um dos principais objectivos do presente trabalho consistiu na avaliação das potencialidades de utilização de canas-de-açúcar em leitos de ZHC para tratamento de efluentes, em vez das macrófitas tradicionalmente utilizadas nestes sistemas de tratamento. As canas-de-açúcar foram utilizadas em diversas fases do trabalho experimental, o que implicou a produção de plantas novas, designadas mudas, em qualidade e quantidade suficientes.

Esta produção foi feita em duas épocas, a partir de caules de canas adultas. Na primeira época, em Fevereiro de 2012, utilizaram-se caules de cana-de-açúcar cedidos pelo Jardim Botânico da Universidade de Coimbra, de variedade por determinar. As novas

canas-de-açúcar produzidas foram testadas nas fases III e IV do trabalho experimental. Na segunda época, em Março de 2013, utilizaram-se caules produzidos durante a realização da fase IV do presente trabalho e as novas canas-de-açúcar foram utilizadas na fase V.

3.2.3. Fase III – Leitos à escala laboratorial com meios de enchimento não convencionais e canas-de-açúcar

Esta fase do trabalho iniciou-se em Maio de 2012 e durou cerca de dois anos. Durante o primeiro ano o objectivo principal do estudo foi avaliar a adaptação e desenvolvimento das canas-de-açúcar a diversos meios de enchimento em ZHC montadas à escala laboratorial. Os meios de enchimento testados foram os seguintes: fragmentos de calcário, de tijolo, de basalto e Filtralite®NR. A utilização da Filtralite®NR teve como objectivo a comparação com os resultados obtidos com os outros meios de enchimento em estudo, uma vez que as argilas expandidas já são utilizadas com sucesso como substratos para a fixação de plantas. No entanto, neste trabalho pretendia avaliar-se as potencialidades de utilização de materiais não convencionais mais acessíveis, tais como desperdícios e resíduos diversos.

Desde Maio até Novembro de 2012 os sistemas foram alimentados em contínuo e fez-se a monitorização regular do desenvolvimento das canas-de-açúcar e da remoção de fósforo. A alimentação consistiu num efluente terciário produzido em unidades piloto também instaladas no local e a realizarem tratamento de um efluente secundário sintético.

A partir dos dados da monitorização do desenvolvimento das plantas foi determinada a idade aproximada de corte das canas-de-açúcar nas fases seguintes do trabalho, e que se definiu como sendo entre os 8 e os 10 meses de idade, pois a partir dos 8 meses observou-se uma estabilização no crescimento das mesmas.

A partir de Dezembro de 2012 os sistemas passaram a ser alimentados de forma descontínua e fez-se a avaliação da resistência das canas-de-açúcar à passagem do Inverno, uma vez que se trata de uma cultura típica de climas tropicais e sub-tropicais, o que não é o caso do clima de Portugal Continental. Esta avaliação foi feita por inspecção visual do estado das plantas.

Em Fevereiro de 2014 desactivaram-se todos os sistemas e avaliou-se a produtividade em canas-de-açúcar e em sacarose, assim como a quantidade de fósforo acumulado nas folhas, caules e raízes.

3.2.4. Fase IV – Leitos à escala piloto com meios de enchimento de argilas expandidas e canas-de-açúcar

Ainda durante o ano de 2012, realizou-se a fase IV do trabalho, onde foram utilizadas duas ZHC à escala piloto com enchimentos de argilas expandidas (Filtralite®NR e Filtralite®MR), que tinham sido já utilizadas em projectos anteriores (Mateus e Pinho, 2010)

As duas unidades começaram a operar em Janeiro de 2012, altura em que se iniciou a monitorização da remoção de fósforo, que se prolongou até ao final desse ano. Em Maio foram plantadas 6 canas-de-açúcar, com 3 meses de idade, em cada um dos leitos e fez-se a monitorização do seu desenvolvimento até Dezembro de 2012.

Em Dezembro de 2012 cortaram-se as canas-de-açúcar, avaliou-se a produtividade da cultura e a concentração de sacarose existente no suco dos caules. Avaliou-se também o contributo das plantas para a remoção de fósforo do efluente tratado.

Esta fase do trabalho teve várias finalidades. Por um lado, avaliar a adaptação das canas-de-açúcar a leitos inundados de maiores dimensões, e a receberem maiores cargas de fósforo do que aquelas testadas na fase III do trabalho, e por outro avaliar a possibilidade de regeneração dos meios de enchimento, com a libertação dos nutrientes adsorvidos. Para além disso, estas unidades foram também utilizadas para produzir mais canas-de-açúcar cujos caules seriam utilizados na germinação de novas plantas a serem utilizadas na fase seguinte da investigação.

3.2.5. Fase V - Leitos à escala piloto com meios de enchimento de calcário e de tijolo e canas-de-açúcar

Nesta fase V do trabalho experimental fez-se a montagem de novas ZHC à escala piloto, mas agora com enchimentos de fragmentos de calcário e de tijolo, que foram os meios de enchimento seleccionados nas fases anteriores da investigação, tendo em conta o compromisso entre os seguintes aspectos: capacidade de adsorção de fósforo; adaptação e desenvolvimento das canas-de-açúcar; vantagens económicas e ambientais.

Montaram-se quatro unidades piloto, duas com enchimentos de calcário e outras duas com enchimentos de tijolo. Os quatro sistemas ficaram prontos em Maio de 2013 e no mês

seguinte foram plantadas canas-de-açúcar em duas das unidades, tendo sido colocadas 12 canas numa unidade com enchimento de fragmentos de calcário e outras 12 numa unidade com enchimento de fragmentos de tijolo. As canas foram plantadas com 3 meses de idade.

As quatro unidades foram alimentadas em contínuo com efluente secundário sintético e fez-se a monitorização da remoção de fósforo entre Maio de 2013 e Novembro de 2014, abrangendo dois ciclos de produção de canas-de-açúcar.

A monitorização do desenvolvimento das canas-de-açúcar foi feita no primeiro ano, entre Maio e Novembro de 2013. Em 2014, e dado que os trabalhos prévios permitiram concluir que a cana-de-açúcar se adapta e desenvolve bem em ZHC, e como a biomonitorização de cada cana individualmente é um trabalho árduo e moroso, apenas se inspeccionou visualmente o estado das canas e se realizou uma única medição, no final do seu ciclo de crescimento e antes do corte, em Novembro de 2014.

Tanto em 2013 como em 2014, as canas-de-açúcar foram cortadas com nove meses de idade. Nessa altura foi feita a avaliação da produtividade (em cana e em sacarose), assim como o contributo das canas-de-açúcar para a remoção de fósforo do efluente tratado, mediante acumulação deste elemento nos caules e nas folhas.

3.2.6. Fase VI – Ensaios com traçador

Após a montagem das ZHC piloto com meios de enchimento de fragmentos de calcário e de tijolo (Fase V), e antes de se plantarem as canas-de-açúcar, realizaram-se ensaios hidráulicos utilizando cloreto de sódio como traçador.

Não se tendo encontrado na bibliografia consultada informação sobre a realização deste tipo de ensaios com cana-de-açúcar, utilizando cloreto de sódio como traçador, foi decidido realizar os ensaios apenas com enchimento e sem as canas. Assim, evitou-se a realização dos ensaios com as canas na fase de adaptação e enraizamento para prevenir uma eventual sensibilização e morte das plantas devido ao acréscimo de salinidade decorrente da utilização de cloreto de sódio como traçador, pois embora a resistência à salinidade seja elevada para o caniço, é apenas moderada para as canas-de-açúcar (USDA, 2012b).

Para além disso, o sistema radicular das canas-de-açúcar é muito diferente dos rizomas desenvolvidos pelas macrófitas tradicionalmente utilizadas em ZHC, tais como caniços e

tábuas. E ao contrário destas, que podem alterar significativamente a estrutura interna da matriz sólida de enchimento do leito, as raízes das canas-de-açúcar são mais pilosas e finas e desenvolvem-se mais à superfície do solo, ou do material de enchimento. Assim, considerou-se que o desenvolvimento destas raízes não deveria ter grande influência na alteração das características do escoamento hidráulico, pelo que não foram realizados ensaios hidráulicos nos leitões plantados com canas-de-açúcar.

3.3. Materiais e métodos

3.3.1. Preparação e caracterização dos meios de enchimento

A Filtralite[®]MR, a Filtralite[®]NR, os fragmentos de tijolo e de basalto não foram sujeitos a nenhum tratamento prévio antes da realização de qualquer ensaio. No entanto, as cascas de ovo foram lavadas duas vezes com água da torneira e uma terceira vez com água destilada. Depois retiraram-se manualmente as membranas interiores das cascas e de seguida colocaram-se as cascas limpas a secar numa estufa a 60°C, até massa constante. Depois de secas as cascas foram fragmentadas manualmente e divididas em duas amostras para realização de ensaios de adsorção de fósforo. Uma foi utilizada ao natural e a outra foi previamente calcinada (figura 3.1). A calcinação foi feita em mufla (Select-Horn P Selecta) a 750°C, durante 4 horas.

Os desperdícios e as peças inutilizadas de calcário foram fragmentadas para redução da sua granulometria, que não era adequada à realização do presente trabalho (figura 3.1).

As dimensões dos materiais testados foram determinadas pelo método da peneiração (NP, 2000) e a sua densidade foi determinada pelo método do picnómetro (NP, 2003), nos laboratórios do Lab.IPT.

A condutividade eléctrica da água em contacto com os meios de enchimento foi determinada para todos os materiais estudados. Para cada um desses materiais, com excepção das argilas expandidas, colocaram-se amostras de 50 g num recipiente contendo 200 mL de água destilada. O recipiente foi fechado, para evitar perdas por evaporação, e ao fim de 5 dias mediu-se a condutividade eléctrica da água. Para a Filtralite[®]MR e para a Filtralite[®]NR

utilizaram-se amostras de apenas 10 g cada uma. Utilizou-se um condutivímetro Meter Toledo, modelo SevenEasy.



Figura 3.1 – Fragmentos de cascas de ovo antes e depois de calcinadas (à esquerda) e desperdícios de calcário Moleanos antes da sua fragmentação (à direita).

3.3.2. Ensaios de adsorção de fósforo

Um dos primeiros critérios a aplicar na selecção de meios de enchimento é a sua capacidade de remoção de poluentes, neste caso o fósforo. Esta capacidade pode estimar-se a partir de resultados de estudos de adsorção. Assim, realizaram-se ensaios de adsorção para fragmentos de calcário, fragmentos de tijolo, fragmentos de basalto, fragmentos de casca de ovo natural e calcinada e ainda para os dois tipos de argila expandida (Filtralite[®]MR e Filtralite[®]NR).

Os ensaios de adsorção foram realizados em balões Erlenmeyer a $22,0 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$. Para cada meio de enchimento testado utilizaram-se oito balões, cada um deles contendo uma solução aquosa com uma concentração inicial de fósforo diferente. Em cada balão foram colocadas 4 g de material sólido e 75 mL de soluções aquosas com concentrações iniciais de fósforo que variaram entre 1,45 e 72,55 mg L⁻¹. As soluções foram obtidas por diluições sucessivas de uma solução-mãe de concentração mais elevada, preparada a partir de KH₂PO₄ anidro dissolvido em água da torneira, para maior semelhança com as águas residuais, tal como no método utilizado por Brix et al. (2001).

Os balões ficaram em incubador termostaticado com agitação orbital, a 200 rpm, durante 24 horas. Após este tempo, parou-se a agitação, deixaram-se estabilizar os sólidos e

retiraram-se os balões do incubador. Recolheram-se amostras do líquido sobrenadante e mediu-se o pH. De seguida fez-se a filtração do líquido e prepararam-se sub-amostras para análise da concentração em fósforo total, de acordo com o método referido na secção 3.3.8.1.

Através de balanços mássicos (equação 3.1) determinaram-se as quantidades de fósforo adsorvido nos sólidos, para as várias concentrações de equilíbrio testadas.

$$W = \frac{(C_i - C_e) * V_B}{M_B} \quad (3.1)$$

Em que,

W – massa de fósforo retido nos sólidos [mg g⁻¹];

C_i – concentração inicial de fósforo, na fase líquida [mg L⁻¹];

C_e – concentração de fósforo no equilíbrio, na fase líquida [mg L⁻¹];

V_B – volume de solução no balão [L];

M_B – massa de sólidos no balão [g].

Os valores obtidos para as concentrações de fósforo nas fases líquida e sólida, para cada estado de equilíbrio, foram ajustados aos modelos das isotérmicas de Langmuir, de Freundlich e de Dubinin-Radushkevich, na forma das equações (2.52), (2.55) e (2.57), respectivamente. A partir destes ajustes determinaram-se os parâmetros importantes para as três isotérmicas, e para cada um dos meios de enchimento testados.

Nos ajustes e cálculos referidos utilizaram-se folhas de cálculo do programa Excel[®] (Microsoft, USA) e com o programa Statistica[®] (StatSoft Inc, USA) foi feita a análise estatística da correlação de Spearman para avaliação das correlações obtidas entre as variáveis ajustadas. De acordo com esta análise, o grau de correlação existente entre variáveis é medido através de um parâmetro numérico que varia entre -1 e +1. Para o valor zero, não há qualquer correlação entre as variáveis em análise. Para os valores -1 e +1, existe uma correlação forte entre as variáveis, sendo que para valores negativos a variável dependente diminui enquanto a variável independente aumenta e para valores positivos as variáveis dependente e independente evoluem no mesmo sentido.

3.3.3. Produção de mudas de cana-de-açúcar

A produção de plantas novas, ou mudas, de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*) fez-se de forma vegetativa a partir de caules de plantas adultas. Os caules foram cortados em pedaços com comprimentos entre 30 e 50 cm, designados toletes (Aude, 1993), contendo várias gemas primordiais (“olhos”) (figura 3.2).

Os toletes foram colocados em tabuleiros revestidos com uma tela plástica perfurada para drenagem da água de rega e contendo uma mistura de solo e areia, em partes iguais. Os toletes foram colocados na posição horizontal de modo a favorecer a brotação e desenvolvimento do máximo número de plantas a partir das gemas primordiais existentes (figura 3.2) e apenas a cerca de 5 cm de profundidade para facilitar o rompimento do solo pelos novos rebentos.

A produção de novas plantas foi realizada duas vezes: em Fevereiro de 2012 e em Março de 2013.



Figura 3.2 – Toletes de cana-de-açúcar. Antes e após a colocação no solo para germinação.

Considerou-se que as novas canas-de-açúcar germinadas estavam em condições de ser mudadas para as diversas montagens experimentais quando apresentassem raízes suficientemente desenvolvidas e pelo menos 3 folhas verdes completamente expandidas. Desta forma ter-se-ia alguma segurança quanto ao seu enraizamento e sobrevivência após a plantação nos leitos alagados.

3.3.4. Efluente sintético

As ZHC à escala piloto foram alimentadas com efluente sintético preparado a partir da dissolução em água da torneira de sais (nitrato de amónio, fosfatos de sódio e de potássio), como fontes de azoto e de fósforo, e de metanol como fonte de carbono, por forma a obterem-se concentrações semelhantes àsquelas encontradas em efluentes secundários reais. A preparação foi feita regularmente, normalmente de duas em duas semanas, sendo o efluente colocado em dois depósitos, cada um deles com capacidade de 750 L. A partir destes depósitos o efluente foi bombeado para as unidades em estudo, utilizando uma bomba peristáltica. A carga hidráulica de alimentação calculou-se dividindo o seu caudal volumétrico pela área superficial da unidade respectiva.

As concentrações de fósforo total, de azoto total e de CQO do efluente foram determinadas de acordo com os métodos analíticos descritos na secção 3.3.8.1. Para o fósforo esta determinação foi feita de duas em duas semanas, mas para o azoto e CQO foi feita apenas de dois em dois meses, com o único objectivo de caracterizar o efluente e não de fazer qualquer monitorização.

3.3.5. Leitos à escala laboratorial com meios de enchimento não convencionais e canas-de-açúcar

Na Fase III do trabalho experimental montaram-se quatro ZHC à escala laboratorial utilizando vasos de PVC com capacidade de 20 L. Cada vaso foi cheio com fragmentos de um dos meios de enchimento testados nos ensaios de adsorção (calcário, tijolo, basalto e Filtralite® NR), até ao volume de 17,5 L. Na tabela 3.3 encontram-se as características dos sistemas estudados.

As montagens ficaram prontas em Maio de 2012 e foram mantidas até Fevereiro de 2014. Após a sua montagem, estiveram uma semana sem canas-de-açúcar. Ao fim dessa semana, plantaram-se canas nos vasos, uma por cada vaso, a 10 cm de profundidade. Seleccionaram-se plantas com aspecto saudável e com grau de desenvolvimento semelhante. As plantas utilizadas foram produzidas por propagação vegetativa e foram plantadas nos vasos com 2,5 meses de idade.

Tabela 3.3 – Características das ZHC à escala laboratorial.

Vasos	Massa de enchimento (kg)	Densidade do leito (kg m ⁻³)	Porosidade do leito	Área (m ²)
Basalto	31,93	1828	0,39	0,07
Calcário	28,45	1630	0,49	0,07
Filtralite NR	5,71	360	0,46	0,07
Tijolo	24,46	1400	0,55	0,07

Desde Maio até Novembro de 2012, os vasos foram alimentados em contínuo por efluente terciário produzido em ZHC piloto, também instaladas no local. Durante este período foram recolhidas amostras de efluente à entrada e à saída dos vasos, duas vezes por mês, que foram analisadas para determinação da concentração de fósforo total e avaliação da sua percentagem de remoção, segundo os procedimentos e métodos que constam das secções 3.3.8.1. e 3.3.8.2. Foi também medido o pH das amostras. O desenvolvimento das canas-de-açúcar também foi monitorizado com a mesma regularidade e de acordo com os procedimentos descritos na secção 3.3.8.3.

As características médias da alimentação dos vasos foram as seguintes: carga hidráulica de $419 \pm 24 \text{ L m}^2 \text{ dia}^{-1}$, concentração em fósforo total de $3,6 \pm 0,6 \text{ mg L}^{-1}$, concentração em azoto total de $14 \pm 6 \text{ mg L}^{-1}$, concentração em CQO de $20 \pm 10 \text{ mg L}^{-1}$ e pH de $7,3 \pm 0,1$ (valores apresentados na forma média \pm desvio padrão).

Desde Dezembro de 2012 e até Fevereiro de 2014, os vasos foram alimentados em descontínuo. Durante este período não se monitorizou a remoção de fósforo, tendo-se apenas feito a avaliação do estado das canas-de-açúcar por inspecção visual, com o objectivo de averiguar a sua resistência ao frio do Inverno, facto que poderia ser uma das principais limitações à utilização de cana-de-açúcar em ZHC em ambientes não tropicais.

Em Fevereiro de 2014, as canas foram arrancadas pela raiz e depois separadas em raízes, caules e folhas. Pesou-se a biomassa fresca e determinou-se a produtividade de cana e de sacarose, assim como a concentração de sacarose no suco extraído dos caules (caldo da cana). A produtividade e o teor de sacarose do caldo (°Brix) determinaram-se segundo os procedimentos descritos na secção 3.3.8.5.

De cada uma das partes das plantas prepararam-se amostras frescas que foram processadas para determinação da sua percentagem de fósforo, de acordo com os procedimentos descritos na secção 3.3.8.4 e posterior avaliação do contributo das

canas-de-açúcar para a eficiência de remoção de fósforo nas ZHC, tendo em conta a totalidade da biomassa vegetal produzida.

3.3.6. Leitos à escala piloto com meios de enchimento de argilas expandidas e canas-de-açúcar

Na fase IV do trabalho utilizaram-se duas ZHC piloto já montadas e que consistiam em dois tanques rectangulares em PVC com cerca de 600 L de capacidade e 1,2 m² de área superficial, colocados num pátio interior do *Campus* do Instituto Politécnico de Tomar, e cheios com argilas expandidas, já utilizadas em trabalhos de investigação anteriores (Mateus e Pinho, 2010). Um dos tanques tinha enchimento de Filtralite[®] NR e o outro tinha enchimento de Filtralite[®] MR.

Os dois tanques operaram em contínuo de Janeiro a Dezembro de 2012 com escoamento sub-superficial e foram alimentados com efluente sintético, à carga hidráulica média de $41 \pm 2 \text{ L m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$, com concentrações médias de fósforo total de $8,22 \pm 1,91 \text{ mg L}^{-1}$, azoto total de $14,08 \pm 6,17 \text{ mg L}^{-1}$ e CQO de $20 \pm 10 \text{ mg L}^{-1}$. O pH médio da alimentação foi de $7,61 \pm 0,43$ (valores apresentados na forma média \pm desvio padrão).

Em Maio de 2012 plantaram-se seis canas-de-açúcar jovens em cada um dos tanques. Foram seleccionadas plantas de aspecto saudável e em estado de desenvolvimento semelhante e foram plantadas a cerca de 15 cm de profundidade, segundo uma distribuição semelhante nos dois tanques.

Desde Janeiro até Novembro de 2012 monitorizou-se a remoção de fósforo e desde Maio até Dezembro do mesmo ano monitorizou-se o desenvolvimento das canas-de-açúcar, seguindo os procedimentos e métodos descritos nas secções 3.8.8.2 e 3.8.8.3. A regularidade das amostragens foi de duas por mês, tanto para o fósforo como para as canas-de-açúcar. Em Dezembro de 2012 cortaram-se as canas-de-açúcar e pesaram-se. Determinou-se a produtividade de cana e de sacarose, assim como a concentração de sacarose no suco extraído dos caules, de acordo com os procedimentos e métodos descritos na secção 3.3.8.5. Na altura do corte as canas tinham 10 meses de idade.

Estimou-se ainda a massa de fósforo acumulado nas folhas e caules das canas-de-açúcar e o seu contributo para a eficiência de remoção de fósforo do efluente. .

3.3.7. Leitões à escala piloto com meios de enchimento de calcário e de tijolo e canas-de-açúcar

As ZHC piloto utilizadas na fase V do trabalho experimental consistiram em quatro tanques rectangulares de PVC, construídos para o efeito, e colocados num pátio interior do *Campus* do Instituto Politécnico de Tomar (figura 3.3). Cada tanque, com uma capacidade total de 554 L (0,90m x 1,10m x 0,56m) foi preenchido com meio enchimento até à altura de 0,50 m, para o efluente escoar de modo sub-superficial a cerca de 6 cm abaixo do nível do enchimento.



Figura 3.3 – Tanques das ZHC piloto montadas em 2013 (*Campus* do IPT).

Os tanques foram montados em Maio de 2013. Dois tanques foram cheios com fragmentos de tijolo e identificados como T1 e T2, e outros dois foram cheios com fragmentos de calcário Moleanos, e identificados como T3 e T4. Nos tanques T1 e T2 foram colocados pedaços de telha na base do enchimento por forma a dar mais sustentação ao tubo de drenagem e a compensar o peso do enchimento que seria colocado por cima, e também para melhorar a drenagem da água (figura 3.4).



Figura 3.4 – Pormenor do enchimento de tijolo na base dos tanques - ZHC piloto.

Em Junho de 2013, os tanques T1 e T3 foram plantados com 12 canas-de-açúcar cada um. Nos tanques T2 e T4 não foram plantadas canas, funcionando estes sistemas como unidades de controlo. Na tabela 3.3 encontram-se algumas características destes leitos.

Os sistemas foram monitorizados desde Maio de 2013 até Novembro de 2014, quanto à eficiência de remoção de fósforo e quanto ao desenvolvimento das canas-de-açúcar, abrangendo dois ciclos de produção. O primeiro ciclo correspondeu ao estudo realizado desde Maio até Novembro de 2013 e o segundo ciclo correspondeu ao estudo realizado desde Janeiro até Novembro de 2014. Durante os meses de Dezembro procedeu-se à limpeza dos sistemas de bombagem e distribuição da alimentação e não se fez monitorização.

Tabela 3.4 - Características das ZHC à escala piloto com enchimentos de tijolo e de calcário.

ZHC piloto (tanques)	Enchimento (kg)	Densidade do leito (kg m ⁻³)	Porosidade do leito	Área (m ²)	Canas de açúcar
T1-Tijolo+canas	650	1313	0,41	0,99	Sim
T2-Tijolo	650	1313	0,41	0,99	Não
T3-Calcário+canas	780	1429	0,45	0,99	Sim
T4-Calcário	780	1429	0,45	0,99	Não

As amostras de efluente para avaliação da eficiência de remoção de fósforo foram recolhidas e analisadas de duas em duas semanas. Com a mesma periodicidade foram medidas as dimensões das canas-de-açúcar dos tanques T1 e T3, desde Maio até Novembro de 2013. Durante o ano de 2014, e havendo já resultados anteriores que mostraram a boa adaptação das canas-de-açúcar aos leitos inundados, não foi feita a monitorização do desenvolvimento das canas-de-açúcar de segundo ciclo, realizando-se uma única medição antes do seu corte, em Novembro de 2014.

A concentração e a eficiência de remoção de fósforo foram determinadas de acordo com os procedimentos e métodos descritos nas secções 3.3.8.1 e 3.3.8.2, respectivamente. Na monitorização das canas utilizaram-se os procedimentos de secção 3.3.8.3.

No final de cada ciclo de produção, em Novembro de 2013 e em Novembro de 2014, cortaram-se as canas-de-açúcar, com 9 meses de idade para os dois ciclos de produção. Pesaram-se as canas e determinou-se a produtividade da cultura e a concentração de sacarose no suco extraído dos caules (caldo da cana) segundo os procedimentos da secção 3.3.8.5.

Prepararam-se ainda amostras frescas dos caules e folhas para secagem posterior e processamento com vista à determinação da sua percentagem de fósforo (utilizando-se os

métodos descritos na secção 3.3.8.4) e avaliação do contributo das canas-de-açúcar para a eficiência de remoção de fósforo nos respectivos sistemas.

3.3.8. Procedimentos e métodos analíticos

3.3.8.1. Concentração de fósforo, de azoto e de CQO

As concentrações de fósforo total, azoto total e CQO em fase aquosa foram determinadas segundo métodos padronizados (APHA, 2005). Para a determinação do fósforo total fez-se a digestão das amostras com persulfato de potássio, em meio ácido, em autoclave a 121°C durante 30 minutos. Após a digestão e arrefecimento das amostras, a concentração de ortofosfatos foi determinada pelo método do ácido ascórbico com quantificação por espectrofotometria a 880 nm. Para a determinação do azoto total fez-se igualmente a digestão das amostras, mas em meio alcalino e utilizou-se o método do dimetilfenol com quantificação por espectrofotometria a 324 nm.

Utilizou-se um espectrofotómetro (DR Lange Cadas 100) e as correspondentes rectas de calibração que foram actualizadas ao longo do trabalho. Nas expressões (3.2) e (3.3) exemplificam-se as duas últimas rectas utilizadas.

$$\text{Fósforo total : } P \text{ (mg L}^{-1}\text{)} = 3,2613 \cdot \text{ABS}(880\text{nm}) - 0,0213 \quad (3.2)$$

$$\text{Azoto total : } N \text{ (mg L}^{-1}\text{)} = 59,866 \cdot \text{ABS}(324\text{nm}) + 5,648 \quad (3.3)$$

A concentração em CQO foi determinada pelo método do dicromato (APHA, 2005).

3.3.8.2. Eficiência da remoção de fósforo

A monitorização da remoção de fósforo foi feita duas vezes por mês, para cada uma das unidades em estudo. Foram recolhidas amostras de efluente à entrada e à saída das unidades, sendo também cronometrados os tempos de recolha para determinação dos caudais. Estes determinaram-se dividindo o volume de efluente recolhido pelo tempo de recolha da

respectiva amostra. A determinação dos caudais à entrada e à saída das unidades é importante, pois a ocorrência de evapotranspiração faz baixar o caudais de saída relativamente aos caudais de entrada, o que afecta a eficiência de remoção de poluentes. A percentagem de remoção de fósforo foi determinada pela expressão (3.4) (Randerson, et al., 2012; Vohla et al., 2005).

$$\% \text{ Rem } P = \frac{Q_i C_i - Q_o C_o}{Q_i C_i} \times 100\% \quad (3.4)$$

Em que,

Q_i – caudal de entrada na unidade [$L \text{ h}^{-1}$];

Q_o – caudal de saída da unidade [$L \text{ h}^{-1}$];

C_i – concentração de fósforo, na corrente de entrada na unidade [mg L^{-3}];

C_o – concentração de fósforo, na corrente de saída da unidade [mg L^{-3}];

$\% \text{ Rem } P$ – percentagem de remoção de fósforo [%].

As concentrações de fósforo foram determinadas pelo método descrito na secção 3.3.8.1.

3.3.8.3. Desenvolvimento das canas-de-açúcar

A monitorização do desenvolvimento das canas-de-açúcar fez-se através da medição da altura e do diâmetro dos caules, número e dimensões das folhas verdes. Determinou-se ainda a área superficial das folhas e a taxa de aumento da área foliar.

O desenvolvimento das folhas de cada uma das canas foi avaliado com base nas dimensões da folha +3, que corresponde à terceira folha completamente expandida a contar do topo da cana, e que, tal como indicado na literatura é representativa da folhagem de toda a cana (Gallo et al., 1962). Foi medido o comprimento total da folha (L) e a largura na zona mais larga da folha (L_w). A área foliar total de cada planta (L_A), foi determinada pela expressão (3.5) e a taxa de aumento da área foliar foi determinada a partir da expressão (3.6) (Oliveira et al., 2005; Silva et al., 2012). Utilizou-se o coeficiente de forma 0,72, válido para folhas de canas-de-açúcar (Sinclair et al., 2004).

$$L_A = 0.72 L_w L(N + 2) \quad (3.5)$$

Em que,

L_A – área foliar total da cana [cm^2];

L_W – largura da folha +3, na zona mais larga [cm];

L – comprimento da folha +3 [cm];

N – número de folhas verdes completamente expandidas [-].

$$TAAF = \frac{L_A(t_{i+1}) - L_A(t_i)}{\Delta t_i} \quad (3.6)$$

Em que,

TAAF – taxa de aumento da área foliar [$\text{cm}^2 \text{ dia}^{-1}$];

$L_A(t_{i+1})$ – área foliar total da cana no momento de amostragem (t_{i+1}) [cm^2];

$L_A(t_i)$ – área foliar total da cana no momento de amostragem (t_i) [cm^2];

Δt_i – intervalo de tempo entre os dois momentos de amostragem [dia].

Os diâmetros dos caules foram medidos junto à base das canas, no primeiro internó visível. Foi utilizado um paquímetro digital. A altura dos caules foi medida desde a base das canas, junto à superfície do meio de enchimento, até à base da folha +1 (primeira folha completamente expandida a contar do topo da cana). Foi utilizada uma fita métrica.

Determinou-se a taxa de alongamento dos caules pela equação (3.7) (Santos et al., 2009; Oliveira et al., 2005; Silva et al., 2012).

$$TEC = \frac{Ac(t_{i+1}) - Ac(t_i)}{\Delta t_i} \quad (3.7)$$

Em que,

TEC – taxa de alongamento do caule [cm dia^{-1}];

$Ac(t_{i+1})$ – comprimento/altura do caule no momento de amostragem (t_{i+1}) [cm];

$Ac(t_i)$ – comprimento/altura do caule no momento de amostragem (t_i) [cm];

Δt_i – intervalo de tempo entre os dois momentos de amostragem [dia].

Os procedimentos descritos foram aplicados de igual forma a todas as canas-de-açúcar plantadas nas ZHC estudadas (escala laboratorial e escala piloto).

O índice de área foliar (IF) corresponde à área foliar total da cultura por unidade de área superficial cultivada, que no presente trabalho se considerou como sendo a área superficial das ZHC estudadas. No caso dos vasos a área superficial foi de $0,07 \text{ m}^2$, no caso dos tanques com argila expandida foi $1,2 \text{ m}^2$ e no caso dos tanques com fragmentos de calcário e com fragmentos de tijolo foi $0,99 \text{ m}^2$.

3.3.8.4. Percentagem de fósforo nos tecidos vegetais das canas-de-açúcar

A determinação da percentagem de fósforo presente nas raízes, nos caules e nas folhas das canas-de-açúcar foi feita com base na massa seca de material vegetal, e a partir da concentração de fósforo resultante da solubilização de cinzas de amostras calcinadas, pelo que foi necessário secar previamente as amostras, calciná-las e solubilizá-las.

As amostras frescas de material vegetal (folhas e caules) foram limpas com papel absorvente para retirar alguma sujidade e depois pesadas. De seguida secaram-se em estufa com circulação de ar, a 60°C durante 48 horas. No caso das raízes, procedeu-se a lavagem prévia, diversas vezes com água da torneira e depois de ser retirado o excesso de água foram cortadas com uma tesoura, colocadas em tabuleiros e deixadas a secar ao ar de um dia para o outro. Nessa altura pesaram-se e considerou-se este o peso de massa fresca. De seguida secaram-se então na estufa.

Depois de secas as amostras foram novamente pesadas e calculou-se a percentagem de massa seca através da expressão (3.8) (APHA, 2005; Lopez-Hernandez e Sequera, 2012).

$$\%M_S = \frac{M_S}{M_F} \times 100\% \quad (3.8)$$

Em que,

M_F – massa da amostra fresca [g];

M_S – massa da amostra seca [g];

$\%M_S$ – percentagem de massa seca da amostra [%].

Apesar do método padrão para determinação da percentagem de massa seca de material vegetal indique a secagem a 105°C até massa constante (APHA, 2005), a maioria dos

estudos com canas-de-açúcar utiliza secagem a 60°C durante 48 horas (Lopez-Hernandez e Sequera, 2012). Deste modo foram também estas as condições utilizadas neste trabalho.

No caso dos caules, o material fresco foi previamente cortado de modo grosseiro e triturado em moinho de facas (figura 3.5) e só depois foram pesadas as amostras para secarem na estufa (figura 3.6). Optou-se por este método para permitir uma secagem eficaz do material, o que não seria possível com os caules inteiros.



Figura 3.5 - Amostras de caules de cana-de-açúcar grosseiramente cortados e depois de triturados no moinho de facas (à esquerda). Moinho de facas (à direita).



Figura 3.6 - Material vegetal a secar em estufa. Raízes das canas das unidades laboratoriais (à esquerda), caules triturados e folhas (à direita).

A partir do material vegetal seco e triturado no moinho de facas retiraram-se amostras com massa próxima das 0,25 g que se colocaram em cadinhos de porcelana tapados e foram calcinadas em mufla a 550°C, durante 4 horas (Miller, 1998). Após a calcinação e arrefecimento dos cadinhos, adicionou-se 2,5 mL de HCl 3,0 M, seguido de adição cuidadosa de 5 mL de água destilada. Os cadinhos foram novamente tapados e aquecidos em plana de aquecimento até próximo da ebulição, durante cerca de 2 minutos (figura 3.7).



Figura 3.7 - Cadinhos com amostras calcinadas na mufla (à esquerda) e na placa de aquecimento durante o processo de solubilização com HCl (à direita).

De seguida deixaram-se arrefecer e deitaram-se os conteúdos dos cadinhos em balões volumétricos de 100 mL, lavando várias vezes os cadinhos com água destilada e perfazendo para o volume total dos balões (Miller, 1998). As soluções das cinzas foram analisadas para determinação da concentração de fósforo total, pelo método descrito na secção 3.3.8.1.

A partir do valor desta concentração calculou-se a quantidade de fósforo presente nos 100 mL de solução de cinzas. Esta quantidade é a mesma que se encontrava nas amostras frescas, desprezando eventuais perdas ocorridas durante o processamento das amostras. A percentagem de fósforo na amostra vegetal seca calculou-se a partir da equação (3.9).

$$\% P = \frac{M_P}{M_S} \times 100\% \quad (3.9)$$

Em que,

M_P – massa de fósforo na amostra calcinada (e solubilizada) [g];

M_S – massa da amostra seca, antes da calcinação [g];

% P – percentagem de P na amostra, base seca [%].

3.3.8.5. Produtividade da cultura e concentração de sacarose no caldo das canas

A produtividade da cana-de-açúcar pode referir-se à cana em diversas situações e nem sempre a literatura é clara quanto a isto, dificultando muitas vezes as comparações de resultados obtidos. A produtividade pode referir-se à totalidade da planta, incluindo caules e folhas, ou só aos caules, também designados por colmos. Neste caso pode ainda dizer respeito

à chamada cana crua ou cana queimada. Na cana crua as folhas são arrancadas dos caules enquanto que na cana queimada a limpeza das folhas é feita lançando-se fogo aos canaviais, e pós a queimada cortam-se os caules já sem folhas.

A produtividade é também referida por unidade de área, o que significa que a densidade da plantação, também é um factor a ter em conta quando se pretende comparar resultados. Para além da produtividade de cana é também importante a produtividade em termos de sacarose dos caules, pois trata-se de uma matéria-prima importante para a produção de açúcar e de bioetanol.

No presente trabalho, as canas-de-açúcar foram cortadas e pesadas por inteiro, no local de corte, com uma balança dinamómetro. Após esta pesagem, as folhas foram separadas dos caules e pesadas numa balança digital, para avaliação da massa de folhas produzida. Por diferença calculou-se a massa de caules produzidos. A massa de material fresco foi dividida pela área superficial dos respectivos sistemas para estimar a produtividade.

A estimativa da produtividade em sacarose fez-se a partir do pressuposto que a percentagem de sacarose nos caules é de 0,5 g por grama de caule seco, que é o valor médio apontado como sendo o mais abrangente e robusto para as diferentes variedades de cana-de-açúcar e diversas condições de cultivo (Muchow et al, 1996). Assim, a produtividade em sacarose estimou-se através do produto da quantidade de massa seca pelo factor 0,5 g/grama de caule seco.

O caldo da cana-de-açúcar é o suco que se extrai dos caules e tem diversos componentes dissolvidos, mas na cana madura, a percentagem de sacarose é superior a 87% (Azzini et al., 1980). Deste modo, a percentagem de sólidos solúveis no caldo da cana, designada como graus °Brix, é utilizada como estimativa para o teor de açúcar do caldo.

A percentagem de sacarose na cana-de-açúcar é maior nos internós junto à base e vai diminuindo ao longo da cana e nos internós mais jovens. Assim, a determinação da sacarose em três internós de zonas diferentes da cana, base, meio e topo, permite uma boa estimativa do teor médio de sacarose do caldo da cana (Azzini et al., 1980).

Assim, em cada cana foram retirados os internós da base, meio e topo (figura 3.8). De cada internó retiraram-se porções logitudinais (a concentração de sacarose varia com a altura) que foram esmagadas manualmente num almofariz de porcelana. O material esmagado foi recolhido e espremido através de um pano de algodão. Do caldo produzido recolheram-se

algumas gotas para determinação do teor de sacarose (graus °Brix) num refractómetro de mão (Atago, modelo ATC-1) com correcção automática da temperatura (figura 3.9).

À semelhança de Caione et al. (2011), utilizou-se um refractómetro, pois é uma prática comum na agro-indústria da cana-de-açúcar e permite uma boa estimativa do teor de sacarose, de modo simples e rápido, ao invés de procedimentos analíticos mais morosos. Tem ainda a vantagem de ser necessária uma quantidade pequena de amostra; apenas algumas gotas.



Figura 3.8 – Internós do meio das canas para estimativa do teor de sacarose (°Brix).



Figura 3.9 – Refractómetro de mão para determinação da % de sólidos solúveis (°Brix).

3.3.9. Ensaios hidráulicos

Os ensaios hidráulicos foram realizados em dois tanques, sendo um com enchimento de fragmentos de tijolo e o outro com enchimento de fragmentos de calcário, antes da plantação de canas-de-açúcar, e utilizando o cloreto de sódio como traçador.

Na tubagem de alimentação de cada um dos tanques, a juzante da bomba peristáltica, introduziu-se um impulso de 200 mL de solução aquosa com concentração 40 g de NaCl por litro, à semelhança da metodologia utilizada noutros estudos (Chazarenc et al., 2003; Mateus et al., 2012a). Recolheram-se amostras regularmente e foi estimada a sua concentração em NaCl, através da condutividade eléctrica da solução. Utilizou-se um condutímetro (Meter Toledo, modelo SevenEasy) e a respectiva recta de calibração (equação 3.10).

A condutividade considerada na equação (3.10) é um valor relativo, obtido pela diferença entre a condutividade da amostra recolhida com traçador e a condutividade de base do efluente antes da adição de traçador. Esta condutividade de base, com ausência de traçador,

é um valor estável, determinado a partir de medições regulares da condutividade do efluente antes do início dos ensaios hidráulicos. A injeção do traçador foi feita apenas depois de se ter conseguido um valor de condutividade de base praticamente constante e que se considerou igual a $480 \mu\text{S cm}^{-1}$, para os dois tanques.

$$\text{NaCl (mg L}^{-1}\text{)} = 0,7298 * \text{Condutividade (}\mu\text{S cm}^{-1}\text{)} - 1,8848 \quad (3.10)$$

O tempo de recolha das amostras foi de 10 minutos. A partir da quantidade de amostra recolhida e do respectivo tempo de recolha determinou-se o caudal de saída. A quantidade de traçador recolhido em cada amostra foi determinado pelo produto do caudal pela concentração e a quantidade total recuperada foi determinada através da integração numérica da expressão (2.39), pela regra dos trapézios, abrangendo todo o período de realização dos ensaios, que foi 225 horas.

A partir da quantidade total de traçador recuperado e da quantidade recolhida em cada amostra determinaram-se os pontos da curva experimental de tempos de residência (DTR) (equação 2.38) e por integração numérica determinou-se o tempo de residência médio no interior do leito (τ) e a variância da distribuição (σ^2) (equações 2.36 e 2.37).

A partir dos valores dos parâmetros anteriores e das condições de operação dos sistemas determinaram-se indicadores de eficiência hidráulica e caracterizou-se o regime de escoamento no interior dos leitos.

3.3.10. Modelos e constantes cinéticas de remoção de fósforo

A partir dos valores experimentais obtidos na monitorização da remoção de fósforo nas ZHC piloto com meios de enchimento de fragmentos de tijolo e de calcário (T1, T2, T3 e T4) determinaram-se modelos de regressão linear, à semelhança da metodologia utilizada por diversos investigadores (Kadlec e Knight, 1996; Vymazal, 1998; Vymazal et al., 1998), modelos cinéticos de primeira ordem e valores médios para as respectivas constantes cinéticas de remoção (Kadlec e Wallace, 2009; Zurita et al., 2009).

Os valores das constantes cinéticas de remoção de fósforo foram determinadas à semelhança da metodologia utilizada por Zurita et al. (2009). Nos modelos cinéticos foram

utilizadas a equações (2.16), correspondente ao modelo cinético mais simples e a equação (2.29) correspondente ao modelo $K-C^*$, ambas considerando o escoamento pistão no interior dos leitos, e foi também utilizada a equação (2.21) correspondente ao modelo $P-K-C^*$ que considera o regime hidrodinâmico descrito pelo modelo dos N tanques em série (Kadlec e Wallace, 2009), Considerou-se o valor de $0,02 \text{ mg L}^{-1}$ para a concentração residual de fósforo (Kadlec e Wallace, 2009).

O número de tanques em série (N) foi determinado a partir dos resultados obtidos nos ensaios hidráulicos, mediante o melhor ajuste entre a curva real de DTR e a curva teórica (equação 2.32). Como melhor ajuste considerou-se aquele que produz um menor valor da somas dos quadrados dos erros entre o valor real e o teórico das curvas de DTR (Kadlec e Wallace, 2009).

Nos ajustes e cálculos referidos foi utilizado o programa Excel[®] (Microsoft, USA) e com o programa Statistica[®] (StatSoft Inc, USA) foi feita a análise estatística da correlação de Spearman para as variáveis ajustadas, para intervalos de confiança de 95%.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Parte dos resultados apresentados neste capítulo foram publicados nos seguintes artigos e comunicações em conferências:

Sugarcane as constructed wetland vegetation: Preliminary studies.

Ecological Engineering 2014, 62, 175-178.

Dina M. R. Mateus, Mafalda M. N. Vaz, Isabel Capela, Henrique J. O. Pinho

The potential growth of sugarcane in constructed wetlands designed for tertiary treatment

Water 2016, 8(3), 93. Special Issue “Constructed Wetlands Systems and Management”

Dina M. R. Mateus, Mafalda M. N. Vaz, Isabel Capela, Henrique J. O. Pinho

Use of sugarcane as constructed wetland vegetation

Book of Extended Abstracts of the 12th International Chemical and Biological Engineering Conference – CHEMPOR 2014. FEUP, Porto.

Dina M. R. Mateus, Mafalda M. N. Vaz, Isabel Capela, Henrique J. O. Pinho

ZHC para tratamento terciário de efluentes: uma tecnologia ecológica e sustentável

10^a Conferência Nacional do Ambiente/XII Congresso Nacional de Engenharia do Ambiente
Universidade de Aveiro, Novembro 2013. Aveiro

Mafalda Vaz, Raquel Branco, Henrique Pinho, Isabel Capela, Dina Mateus

4.1. Caracterização e selecção dos meios de enchimento

4.1.1. Caracterização

Os materiais estudados como potenciais meios de enchimento de leitos de macrófitas foram os seguintes: fragmentos de basalto, de calcário Moleanos e de tijolo, que são materiais existentes no mercado de resíduos de actividades industriais relacionadas com a construção; casca de ovo natural e calcinada, que são resíduos da indústria alimentar; Filtralite[®]MR e Filtralite[®]NR, como materiais adsorventes existentes no mercado. Na tabela 4.1 encontram-se os resultados obtidos para a análise granulométrica, a densidade e a condutividade eléctrica, determinadas segundo os procedimentos descritos na secção 3.3.1.

As dimensões das partículas dos meios de enchimento foram determinadas pelo método da peneiração (NP, 2000) e a partir da distribuição granulométrica determinaram-se os valores de D_{10} e de D_{60} . Estes valores significam, respectivamente, que 10% das partículas dos meios de enchimento têm dimensões iguais ou inferiores aos valores de D_{10} correspondentes e que 60% dessas mesmas das partículas têm dimensões iguais ou inferiores aos valores de D_{60} . Com estes valores calcularam-se os coeficientes de uniformidade (D_{60}/D_{10}) para os vários meios de enchimento, com excepção das cascas de ovo.

Tabela 4.1 - Algumas características dos meios de enchimento testados.

Meios de enchimento	Análise granulométrica			ρ (g cm ⁻³) (média \pm desvio padrão)	Cond. eléctrica (μ S cm ⁻¹)
	D_{10} (mm)	D_{60} (mm)	D_{60}/D_{10}		
Basalto	6,0	9,0	1,5	3,01 \pm 0,01	20,5
Calcário Moleanos	3,0	9,5	3,2	2,69 \pm 0,01	30,3
Tijolo	1,8	4,5	2,5	2,65 \pm 0,04	56,5
Casca de ovo natural	nd	nd	nd	2,53 \pm 0,02	105,7
Casca de ovo calcinada	nd	nd	nd	nd	6300
Filtralite [®] MR	4,1	7,2	1,8	0,50 – 0,60	145,5
Filtralite [®] NR	4,1	7,2	1,8	0,30 – 0,35	106,1

nd: não foi determinada

Os coeficientes de uniformidade que foram determinados encontram-se na gama de valores aconselhados na literatura para se obter uma boa condutividade hidráulica dos leitos.

Os valores de D_{60}/D_{10} devem ser inferiores a 4, caso contrário corre-se o risco de colmatação dos leitos (Ádám et al., 2006).

A condutividade eléctrica apresentada na tabela 4.1 diz respeito à água quando em contacto com os meios de enchimento e é uma indicação da facilidade de libertação de iões da matriz sólida para a fase aquosa. Quanto maior for esta condutividade, maior será a concentração iónica da solução, e quando o meio de enchimento contém iões que promovem a precipitação e a remoção de fósforo, como os iões alumínio, ferro, cálcio e magnésio, o valor da condutividade medida pode ser um dos critérios a utilizar na selecção de meios de enchimento em ZHC para remoção de fósforo (Wang et al., 2013).

A partir dos valores que se encontram na tabela 4.1 será de esperar que o basalto seja o material que oferece maior resistência à libertação de iões para a fase aquosa, pois apresenta o valor mais baixo da condutividade eléctrica medida, para todos os materiais estudados. Por outro lado, a casca de ovo calcinada apresenta o maior valor de todos e cerca de 300 vezes superior ao valor medido para o basalto. De entre os desperdícios minerais estudados, os fragmentos de tijolo apresentam o maior valor para a condutividade eléctrica, com um valor que é mais do dobro daquele medido para o basalto. No entanto, deve referir-se que os valores medidos dizem respeito a um contacto entre a água e os meios de enchimento de apenas cinco dias. Para maiores períodos de contacto, os valores obtidos poderão ser diferentes, devido à libertação gradual e mais tardia de iões da matriz sólida para a fase aquosa.

Não foram feitas análises à composição química dos meios de enchimento, pelo que as informações relativas à sua composição foram retiradas da bibliografia consultada e/ou fornecidas pelos fabricantes e encontram-se na tabela 4.2.

O basalto é rico em diversos elementos que favorecem a remoção de fósforo, tais como o alumínio, o ferro, o magnésio e o cálcio, e que levaram a suportar uma boa capacidade de adsorção de fósforo. O tijolo também é rico em alumínio e ferro, mas em percentagens mais elevadas do que se verifica para o basalto.

As argilas expandidas (Filtralite[®]MR e Filtralite[®]NR) também são ricas em alumínio e em ferro, mas as informações fornecidas pelo fabricante (Maxit) são em valores médios, não distinguindo a composição química para cada um dos dois tipos de argila, cuja composição se pensa ser diferente, dada a sua cor ser muito diferente. A Filtralite[®]NR é escura, praticamente preta e a Filtralite[®]MR apresenta uma cor rosa alaranjada, algo semelhante à cor do tijolo. A maior densidade e a cor associadas à Filtralite[®]MR poderá estar relacionada com um maior

teor em ferro desta argila, relativamente à Filtralite®NR. A Filtralite®MR é comercializada com a finalidade específica de remoção de compostos de fósforo (Maxit, 2012).

As expectativas de bons resultados na utilização do calcário e das cascas de ovo como meio de enchimento para remoção de fósforo assentam nos seus elevados teores em cálcio.

A percentagem média de CaCO_3 nas cascas de ovos naturais é de 97% (Mezenner e Bensmaili, 2009). Com a sua calcinação dá-se a conversão do CaCO_3 em CaO , que é uma forma de cálcio mais reactiva do que o CaCO_3 e por isso pode fixar mais fósforo (Drizo et al., 1999). A calcinação inicia-se por volta dos 600°C e está praticamente completa aos 800°C (Köse e Kivanç, 2011; Mezenner e Bensmaili, 2009; Tsai et al., 2006).

Tabela 4.2 - Composição química média dos meios de enchimento estudados.

Meios de enchimento	Composição química média (Costa, 2001; Coroado et al., 2010; CROP, 2010; Maxit, 2012; Mezenner e Bensmaili, 2009)
Basalto	SiO_2 mairitário; Al_2O_3 – 16,2%; Fe_2O_3 – 4,5%; FeO – 7,3%; MgO – 7,6%; CaO – 10,2%; TiO_2 – 3,1%
Calcário Moleanos	CaCO_3 – 98%; Al_2O_3 – 0,32%; Fe_2O_3 – 0,19%; MgO – 0,08%; SiO_2 – 0,18%
Tijolo	SiO_2 mairitário; Al_2O_3 – 19,4%; Fe_2O_3 – 6,1%; MgO – 1,7%; CaO – no máximo até 0,2%; TiO_2 – 3,1%
Casca de ovo natural	CaCO_3 – 97%; Al_2O_3 – 0,055%; Fe_2O_3 ; MgO – 0,845%;
Casca de ovo calcinada	CaO – mais de 95%
Filtralite®MR	SiO_2 mairitário; Al_2O_3 – 8%; Fe_2O_3 – 0,029%; MgO – 0,3%; CaO – 0,3%
Filtralite®NR	

4.1.2. Selecção de meios de enchimento - Estudos de adsorção

A avaliação das capacidades de adsorção de potenciais meios de enchimento de ZHC para remoção de fósforo constitui uma das metodologias mais importantes na selecção dos enchimentos a utilizar. Esta avaliação faz-se através da realização de ensaios de adsorção e do tratamento dos respectivos resultados experimentais que, entre outras informações, permitem estimar a capacidade teórica (ou máxima) de adsorção de fósforo.

Assim, no presente trabalho foram realizados ensaios de adsorção de fósforo. Os ensaios foram realizados em balões contendo amostras dos meios de enchimento (4 g) em

contacto com 75 mL de soluções aquosas de fosfato com diversas concentrações iniciais, durante 24 horas. Para cada meio de enchimento foram testadas oito concentrações iniciais diferentes (C_i), que se encontram nas tabelas 4.3, 4.4 e 4.5, assim como os correspondentes valores obtidos para as concentrações de equilíbrio na fase aquosa (C_e) e na fase sólida (W).

A concentração de fósforo total na fase aquosa foi determinada segundo o método descrito na secção 3.3.8.1 e a massa de fósforo adsorvido na fase sólida foi calculada a partir da expressão (3.1) que se encontra na secção 3.3.2. Os resultados experimentais obtidos nos ensaios de adsorção, após tratamento matemático adequado (Anexo A), foram ajustados às isotérmicas de Langmuir, de Freundlich e de Dubinin-Radushkevich e foram determinados os respectivos parâmetros com interesse para o estudo, tais como capacidades de adsorção de fósforo e energias de adsorção. Avaliou-se a qualidade dos ajustes dos valores experimentais aos modelos das isotérmicas através dos valores dos coeficiente de regressão linear e do factor de correlação de Spearman, para intervalos de confiança de 95%.

O pH do meio é um aspecto importante na remoção de fósforo da fase aquosa, pois pode levar, ou não, à formação de compostos de fósforo insolúveis. A formação ou solubilização destes compostos depende da composição química dos meios de enchimento e dos catiões metálicos existentes na solução, sendo que em meios alcalinos é favorecida a precipitação e remoção de fósforo através enchimentos contendo cálcio e magnésio e em meios ácidos essa precipitação e remoção é favorecida através de enchimento contendo ferro e alumínio (De-Bashan e Bashan, 2004; Oladoja et al., 2013; Vohla et al., 2005).

Na tabela 4.6 encontram-se os valores médios de pH das soluções aquosas de fósforo contidas nos balões, registados antes e depois da realização dos ensaios de adsorção.

Tabela 4.3 – Valores relativos aos ensaios de adsorção com basalto, calcário e tijolo.

Balões	C_i (mg L ⁻¹)	Basalto		Calcário		Tijolo	
		C_e (mg L ⁻¹)	W (mg g ⁻¹)	C_e (mg L ⁻¹)	W (mg g ⁻¹)	C_e (mg L ⁻¹)	W (mg g ⁻¹)
Balão 1	1,451	1,210	0,0048	1,140	0,0062	1,050	0,0079
Balão 2	2,902	2,460	0,0086	2,330	0,0113	1,990	0,0179
Balão 3	7,255	6,010	0,0245	5,720	0,0304	5,120	0,0416
Balão 4	9,673	8,510	0,0231	7,970	0,0338	7,510	0,0425
Balão 5	14,51	12,49	0,0394	11,99	0,0491	11,46	0,0607
Balão 6	21,28	18,02	0,0643	16,05	0,1022	16,00	0,1025
Balão 7	33,86	27,98	0,1144	26,46	0,1440	25,03	0,1741
Balão 8	72,55	59,05	0,2654	57,98	0,2909	59,05	0,2661

Tabela 4.4 – Valores relativos aos ensaios de adsorção com casca de ovo (natural e calcinada)

Balões	Casca de ovo natural			Casca de ovo calcinada		
	Ci (mg L ⁻¹)	Ce (mg L ⁻¹)	W (mg g ⁻¹)	Ci (mg L ⁻¹)	Ce (mg L ⁻¹)	W (mg g ⁻¹)
Balão 1	1,451	0,900	0,0108	1,408	0,028 [1]	---
Balão 2	1,935	1,020	0,0183	1,887	0,028 [1]	---
Balão 3	2,902	1,520	0,0271	2,816	0,135	0,0521
Balão 4	4,837	3,150	0,0332	4,693	0,191	0,0898
Balão 5	7,255	4,320	0,0577	7,040	0,402	0,1315
Balão 6	9,673	6,120	0,0710	9,387	0,500	0,1765
Balão 7	21,28	11,17	0,1973	20,65	0,772	0,3970
Balão 8	72,55	40,00	0,6281	70,40	4,125	1,3132

[1] Não se consideraram estes pontos no ajuste aos modelos das isotérmicas.

Tabela 4.5 – Valores relativos aos ensaios de adsorção com Filtralite[®]MR e Filtralite[®]NR.

Balões	Filtralite [®] MR.			Filtralite [®] NR		
	Ci (mg L ⁻¹)	Ce (mg L ⁻¹)	W (mg g ⁻¹)	Ci (mg L ⁻¹)	Ce (mg L ⁻¹)	W (mg g ⁻¹)
Balão 1	1,408	0,830	0,0114	1,451	1,020	0,0085
Balão 2	1,887	1,040	0,0167	1,935	1,380	0,0109
Balão 3	2,816	1,590	0,0245	2,902	1,940	0,0192
Balão 4	4,693	2,640	0,0404	4,837	3,460	0,0271
Balão 5	7,040	4,290	0,0543	7,255	5,510	0,0344
Balão 6	9,387	6,180	0,0626	9,673	6,960	0,0529
Balão 7	20,65	12,56	0,1601	21,28	15,98	0,1049
Balão 8	70,40	46,55	0,4753	72,55	50,03	0,4488

Tabela 4.6 -Valores de pH das soluções aquosas registados no início e no final dos ensaios adsorção de fósforo.

Materiais estudados (meios de enchimento)	pH antes da adsorção de P (soluções sem os sólidos)	pH após a adsorção de P (soluções com os sólidos imersos)
Basalto	6,58 ± 0,19	7,41 ± 0,21
Calcário Moleanos	6,58 ± 0,19	7,50 ± 0,41
Tijolo vermelho	6,58 ± 0,19	8,12 ± 0,53
Casca de ovo natural	6,49 ± 0,20	8,14 ± 0,07
Casca de ovo calcinada	6,47 ± 0,47	11,63 ± 0,32
Filtralite [®] MR	6,47 ± 0,47	8,67 ± 0,10
Filtralite [®] NR	6,49 ± 0,20	7,96 ± 0,36

4.1.2.1. Isotérmica de Langmuir

Os valores das concentrações de equilíbrio obtidos foram ajustados ao modelo de Langmuir, na sua forma linearizada (equação 2.52).

$$\frac{1}{W} = \frac{1}{W_{\max}} + \frac{1}{W_{\max} \cdot K_L \cdot C_e} \quad (2.52)$$

Na figura 4.1 encontram-se as representações gráficas dos resultados experimentais dos ensaios de adsorção e os respectivos ajustes para os meios de enchimento estudados. Na tabela 4.7 encontram-se os parâmetros da isotérmica de Langmuir (W_{\max} e K_L) obtidos a partir da ordenada na origem e do declive da recta de ajuste dos valores experimentais ao modelo, assim como os valores do parâmetro de equilíbrio (R_L) e da variação da energia livre de Gibbs (ΔG) para os vários meios de enchimento. Na tabela 4.7 encontram-se também indicadores da qualidade dos ajustes dos resultados experimentais ao modelo da isotérmica.

O valor de R_L foi calculado a partir da equação (2.53) e permite caracterizar a isotérmica e avaliar se o processo de adsorção é favorável ou não para as condições experimentais em causa (Chaves e Fernandes, 2013; Erdem et al., 2010; Islam et al., 2010).

O valor de ΔG permite avaliar a espontaneidade do processo de adsorção e foi calculado a partir da equação (2.60), considerando o valor da constante de Langmuir (K_L) como uma aproximação para a constante de equilíbrio termodinâmico (K_{eq}) à semelhança do método utilizado noutros estudos (Erdem et al., 2009; Gök et al., 2008). No entanto, para fazer esta aproximação deve utilizar-se um valor de K_L adimensional (Milonjic, 2007).

O novo valor de K_L adimensional foi calculado a partir da equação (5.61) multiplicando o valor de K_L obtido no presente trabalho, cujas unidades são $L \text{ mg}^{-1}$, pela densidade da água (10^6 mg L^{-1}) e foi depois utilizado na equação (2.60) como uma aproximação do valor de K_{eq} ($K_{eq} \approx K_L \cdot 10^6 \text{ mg L}^{-1}$) Milonjic (2007).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (2.53)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_{eq} \quad (2.60)$$

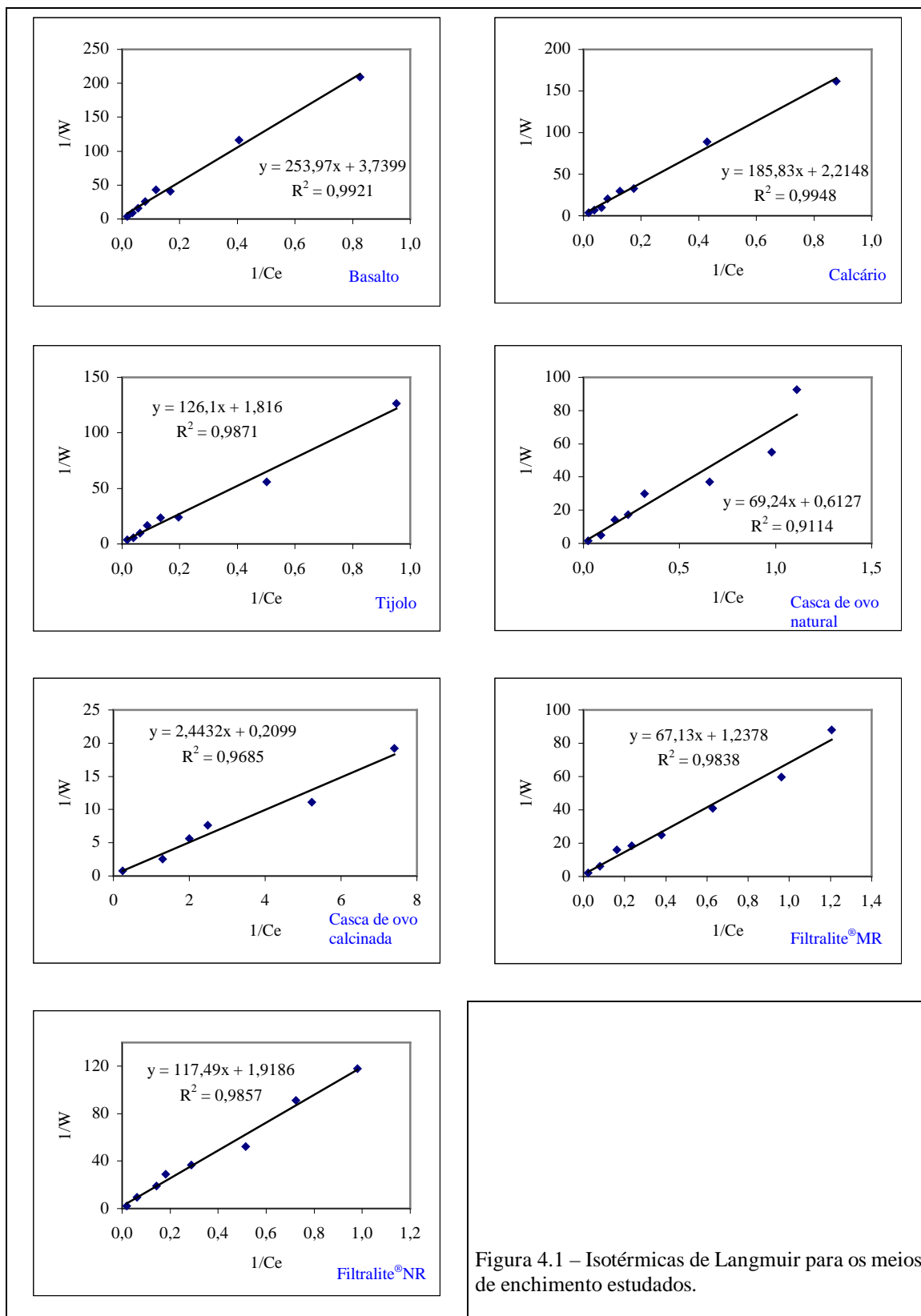


Figura 4.1 – Isotérmicas de Langmuir para os meios de enchimento estudados.

O valor de C_0 na equação (2.53) corresponde à máxima concentração inicial das soluções utilizadas nos ensaios de adsorção, que foi $72,55 \text{ mg P L}^{-1}$ para todos os materiais excepto para a casca de ovo calcinada e para a Filtralite®MR, que foi $70,44 \text{ mg P L}^{-1}$.

Tabela 4.7 – Parâmetros de Langmuir e termodinâmicos para os meios de enchimento testados.

Parâmetros	Basalto	Calcário	Tijolo	Casca de ovo		Filtralite® MR	Filtralite® NR	
				Natural	Calcinada			
$W_{\text{máx}}$ (mg g^{-1})	0,267	0,452	0,551	1,632	4,764	0,809	0,521	
K_L (L mg^{-1})	0,0147	0,0119	0,0144	0,00885	0,0859	0,0184	0,0163	
Qualidade do ajuste	R^2	0,9921	0,9948	0,9871	0,9114	0,9685	0,9838	0,9857
	Correlação de Spearman	0,9333	0,3776	0,9833	1,000	1,000	1,000	1,000
R_L (-)	0,484	0,537	0,489	0,609	0,142	0,436	0,458	
ΔG (kJ mol^{-1})	- 23,53	-23,02	-23,48	-22,29	-27,86	-29,73	-23,79	

A partir dos valores dos coeficientes de regressão linear (R^2) que se encontram na tabela 4.7 pode concluir-se que os valores experimentais são bem ajustados pelo modelo de Langmuir para todos os materiais testados, embora com um menor coeficiente de regressão para a casca de ovo natural, o que poderá indicar uma maior heterogeneidade energética para este material, uma vez que no modelo de Langmuir se consideram superfícies homogêneas. Verificou-se também que existe um elevado grau de correlação entre as variáveis ajustadas, excepto para o calcário. Para este meio de enchimento a análise estatística da correlação de Spearman produz um coeficiente de 0,3776, enquanto para todos os restantes materiais os valores são superiores a 0,9 (para intervalos de confiança de 95%). A correlação entre as variáveis é tanto mais forte quanto mais elevado for o valor deste coeficiente.

A comparação entre os valores dos dois coeficientes referidos anteriormente (regressão linear e correlação de Spearman) mostra que um bom coeficiente de ajuste por regressão linear nem sempre traduz a melhor correlação entre as variáveis ajustadas, pois para o caso dos fragmentos de calcário o valor de R^2 é o mais elevado de todos (0,9948) e o coeficiente de correlação é o mais baixo de todos (0,3776). Uma situação inversa verifica-se para a casca de ovo natural, que apresenta o pior valor de R^2 (0,9114) e o melhor nível de correlação entre as variáveis ajustadas, com um coeficiente de correlação de Spearman de valor máximo (1,000).

Relativamente às capacidades máximas de adsorção de fósforo (valor de $W_{máx}$), obtidas no presente trabalho, poder-se-á escrever a seguinte ordenação, por ordem crescente:

Basalto < Calcário < Filtralite®NR < Tijolo < Filtralite®MR < Casca de ovo < Casca de ovo calcinada

A casca de ovo calcinada apresentou o valor mais elevado para a capacidade de adsorção de fósforo, seguida da casca de ovo natural (tabela 4.7). Os valores obtidos são da mesma ordem de grandeza dos resultados de Mezenner e Bensmaili (2009), que obtiveram valores entre 3,46 e 4,75 mg g⁻¹, para cascas de ovo tratadas com Fe(OH)₃. A gama de concentrações das soluções utilizadas por estes investigadores foi de 2,5 – 110 mg P L⁻¹, que são próximas daquelas utilizadas no presente trabalho (1,451 – 72,55 mg P L⁻¹).

No entanto, o valor obtido no presente trabalho para a capacidade de adsorção é menor do que o resultado obtido por Wang et al. (2013) e superior ao resultado obtido por Seo et al. (2005), ambos para estudos com fragmentos de conchas de ostra, um material biogénico essencialmente constituído por CaCO₃ (cerca de 96%; Park, 2009), tal como se verifica com as cascas de ovo. Wang et al. (2013) obtiveram o valor de 10,97 mg P g⁻¹ e Seo et al. (2005) obtiveram 0,833 mg P g⁻¹, valores estes bastante diferentes, apesar da dimensão dos sólidos ser muito próxima nos dois estudos, cerca de 2 mm.

As concentrações utilizadas por Wang et al. (2013) variaram de 6 a 80 mg P L⁻¹ e as concentrações utilizadas por Seo et al. (2005) foram bastante superiores, variando de 0 a 320 mg P L⁻¹. Em ambos os casos foram realizados ensaios em balão com 100 mL de solução, em que nos estudos de Seo et al. (2005) foram utilizadas 10 g de sólidos e nos estudos de Wang et al. (2013) foram utilizadas 40 g. Nestas condições, seria de esperar uma maior capacidade de adsorção prevista nos estudos de Seo et al. (2005) (maior concentração de P e menor quantidade de sólidos), mas não foi o que sucedeu.

Um factor que poderá explicar o maior valor obtido por Wang et al. (2013) é a temperatura, que foi de 25°C, enquanto que Seo et al. (2005) trabalharam a 20°C. Outro aspecto importante poderá ser a diferente composição química das conchas. As ostras acumulam metais pesados nas suas conchas e a presença destes elementos nos fragmentos poderá estar na origem de maiores valores de remoção de fósforo. No entanto, a presença destes metais pode não ser propriamente um factor positivo podendo ainda ser impeditivo de

se utilizarem estas conchas em enchimentos de ZHC para tratamento de efluentes, dado poder ocorrer a sua libertação para os efluentes e posterior descarga para as águas naturais.

O valor de $W_{m\acute{a}x}$ obtido no presente trabalho para a casca de ovo calcinada é próximo dos valores encontrados na literatura, para este tipo de material. Köse e Kivanç (2011) obtiveram o valor de $6,74 \text{ mg P g}^{-1}$, para casca de ovo calcinada e Xiong et al. (2011) obtiveram o valor de $6,95 \text{ mg P g}^{-1}$ para fragmentos de conchas de mexilhão calcinadas. No primeiro caso a gama de concentrações das soluções foi de $16 - 65 \text{ mg P L}^{-1}$ e no segundo caso a gama foi de $0 - 20 \text{ mg P L}^{-1}$. Refira-se no entanto que a previsão, em ambos os estudos, foi feita utilizando outro modelo (isotérmica de D-R), o que poderá explicar, em parte, os valores um pouco mais elevados do que aquele obtido no presente trabalho.

De entre os materiais naturais estudados no presente trabalho (basalto, calcário e tijolo), o basalto foi aquele que apresentou menor capacidade de remoção de fósforo, o que foi contrário às expectativas iniciais, tendo em conta a sua composição química, com quantidades significativas de Fe, Al e Mg. No entanto, a sua elevada dureza e densidade, associadas à presença de TiO_2 e a estrutura mineralógica não terão favorecido a libertação daqueles elementos metálicos nem a sua ligação ao fósforo presente na solução aquosa. A baixa condutividade eléctrica (tabela 4.1), poderá estar na origem da fraca capacidade de remoção do fósforo pelo basalto (Wang et al., 2013).

O valor obtido para o basalto, de $0,267 \text{ mg P g}^{-1}$ é da mesma ordem de grandeza dos valores obtido noutros estudos para algumas areias e escórias da indústria de produção de alumínio. Bruch et al. (2011) obtiveram o valor de $0,23 \text{ mg P g}^{-1}$, para areias vulcânicas e Boujelben et al. (2008) obtiveram o valor de $0,287 \text{ mg P g}^{-1}$, para areias naturalmente ricas em FeOOH . Para escórias da produção de alumínio, designadas por “*red mud*” na literatura, Huang et al. (2008) obtiveram valores entre $0,271$ e $0,346 \text{ mg P g}^{-1}$.

O valor obtido no presente trabalho para a capacidade de remoção de fósforo dos fragmentos de calcário foi de $0,452 \text{ mg P g}^{-1}$ e está dentro da gama de alguns valores obtidos noutros estudos, para este tipo de material. Mateus et al. (2012a) obtiveram o valor de $0,398 \text{ mg P g}^{-1}$, em estudos realizados em coluna e Drizo et al. (1999) obtiveram o valor de $0,68 \text{ mg P g}^{-1}$, em estudos realizados em balão. As gamas de concentrações foram muito semelhantes nos dois estudos: $2,3 - 35 \text{ mg P L}^{-1}$ no primeiro caso e $2,5 - 40 \text{ mg P L}^{-1}$ no segundo caso.

Alguns estudos realizados com areias conquíferas, ricas em CaCO_3 , também apresentam resultados semelhantes, entre $0,335$ e $0,395 \text{ mg P g}^{-1}$ para concentrações máximas

de soluções aquosas até 100 mg P L^{-1} e apresentam valores superiores para estudos realizados com concentrações mais elevadas (Søvik e Kløve, 2005).

Os resultados obtidos no presente trabalho para os fragmentos de tijolo e para a Filtralite®NR ($0,551 \text{ mg P g}^{-1}$ e $0,521 \text{ mg P g}^{-1}$) são da mesma ordem de grandeza, embora o valor obtido para a capacidade máxima de remoção do tijolo seja cerca de 6% superior. Ambos os resultados estão na gama de alguns valores obtidos por outros investigadores. Wang et al. (2013) obtiveram um valor mais baixo, de $0,198 \text{ mg P g}^{-1}$, e Boujelben et al. (2008) obtiveram um valor semelhante, de $0,571 \text{ mg P g}^{-1}$, para fragmentos de tijolo.

Relativamente ao parâmetro R_L , os valores obtidos para todos os materiais estudados estão entre 0 e 1 (tabela 4.7), variando de 0,142 a 0,609, sendo o valor menor relativo à casca de ovo calcinada e valor maior relativo à caca de ovo natural. Conclui-se que o fósforo tem afinidade para os meios de enchimento e o processo de adsorção é favorável. No entanto, é menos favorável para a casca de ovo natural, que apresenta o valor de R_L mais próximo de 1.

Os valores negativos de ΔG obtidos para todos os meios de enchimento estudados, e que variaram de $-29,73$ a $-22,29 \text{ kJ mol}^{-1}$ (tabela 4.7) indicam que a processo de fixação de fósforo é espontâneo nas condições testadas (Gök et al., 2008; Islam et al., 2010). A partir dos valores de ΔG também se pode concluir sobre os mecanismos de adsorção que são predominantes nas condições de realização dos ensaios, sendo que para valores de ΔG compreendidos entre -20 e 0 kJ mol^{-1} ocorre adsorção física e para valores de ΔG compreendidos entre -400 e -80 kJ mol^{-1} ocorre adsorção química (Erdem et al., 2010). No presente trabalho, foram obtidos valores que se situam entre -80 e -20 kJ mol^{-1} , pelo que se conclui que predomina a adsorção física em todos os meios de enchimento estudados, mas não se exclui a possibilidade de ocorrerem outros mecanismo de fixação mais fortes, especialmente para a casca de ovo calcinada e para a Filtralite®MR, para as quais se obtiveram os valores de ΔG de $-27,86 \text{ kJ mol}^{-1}$ e de $-29,73 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectivamente.

Os valores mais elevados de R_L (0,609) e de ΔG ($-22,29 \text{ kJ mol}^{-1}$) (tabela 4.7) foram obtidos para a casca de ovo natural, e foi também para este material que se obteve o menor valor da constante de Langmuir (K_L). Os valores de todos estes parâmetros indicam que a casca de ovo natural é, de entre todos os materiais estudados, aquele que tem menos afinidade com o fósforo e que estabelece ligações mais frágeis.

Os processos de adsorção no basalto, no calcário e no tijolo são favoráveis e com ligações ao fósforo que são mais fortes do que se verifica no caso da casca de ovo natural,

embora as capacidades de remoção previstas para aqueles materiais sejam bastante menores, tal como se pode verificar pelos respectivos valores de $W_{m\acute{a}x}$ obtidos (tabela 4.7).

A termodinâmica da adsorção no basalto, no calcário e no tijolo é bastante semelhante àquela observada para a Filtralite[®]NR, com valores de R_L , de K_L e de ΔG da mesma ordem de grandeza. Para a Filtralite[®]MR e para a casca de ovo calcinada foram obtidos os valores de ΔG mais negativos, o que significa que a adsorção nestes materiais é mais espontânea e será mais difícil a libertação de fósforo para a fase aquosa. Esta informação é corroborada a partir dos correspondentes valores de R_L , que são os menores obtidos de entre todos os materiais estudados. Valores de R_L entre 0 e 1 indicam adsorção favorável, sendo que quanto mais baixo for o valor de R_L mais favorável será a adsorção. Os valores mais elevados da constante de Langmuir, K_L , também foram obtidos para estes dois materiais, confirmando a maior intensidade na ligação entre o fósforo adsorvido e os sólidos.

A Filtralite[®]MR apresenta o melhor compromisso entre os parâmetros relacionados com a capacidade de adsorção ($W_{m\acute{a}x}$) e com a intensidade da adsorção (K_L e R_L). No entanto, os custos de fabrico são elevados e a sua utilização não se equaciona no contexto do presente trabalho, cujos objectivos visam a procura de soluções mais económicas e sustentáveis para o tratamento de efluentes, em particular para a remoção de fósforo.

De entre os materiais estudados, aquele que se apresenta mais vantajoso é o tijolo, pois tem um bom compromisso entre os vários parâmetros que favorecem ligação ao fósforo e ao mesmo tempo tem a maior capacidade de remoção, para os materiais naturais estudados (com excepção da casca de ovo natural). Para além disto, é economicamente mais vantajoso.

4.1.2.2. Isotérmica de Freundlich

Na figura 4.2 encontram-se as representações gráficas dos resultados experimentais dos ensaios de adsorção e os respectivos ajustes ao modelo de Freundlich na sua forma linearizada (equação 2.54), para os meios de enchimento estudados.

$$\ln W = \ln K_L + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e \quad (2.52)$$

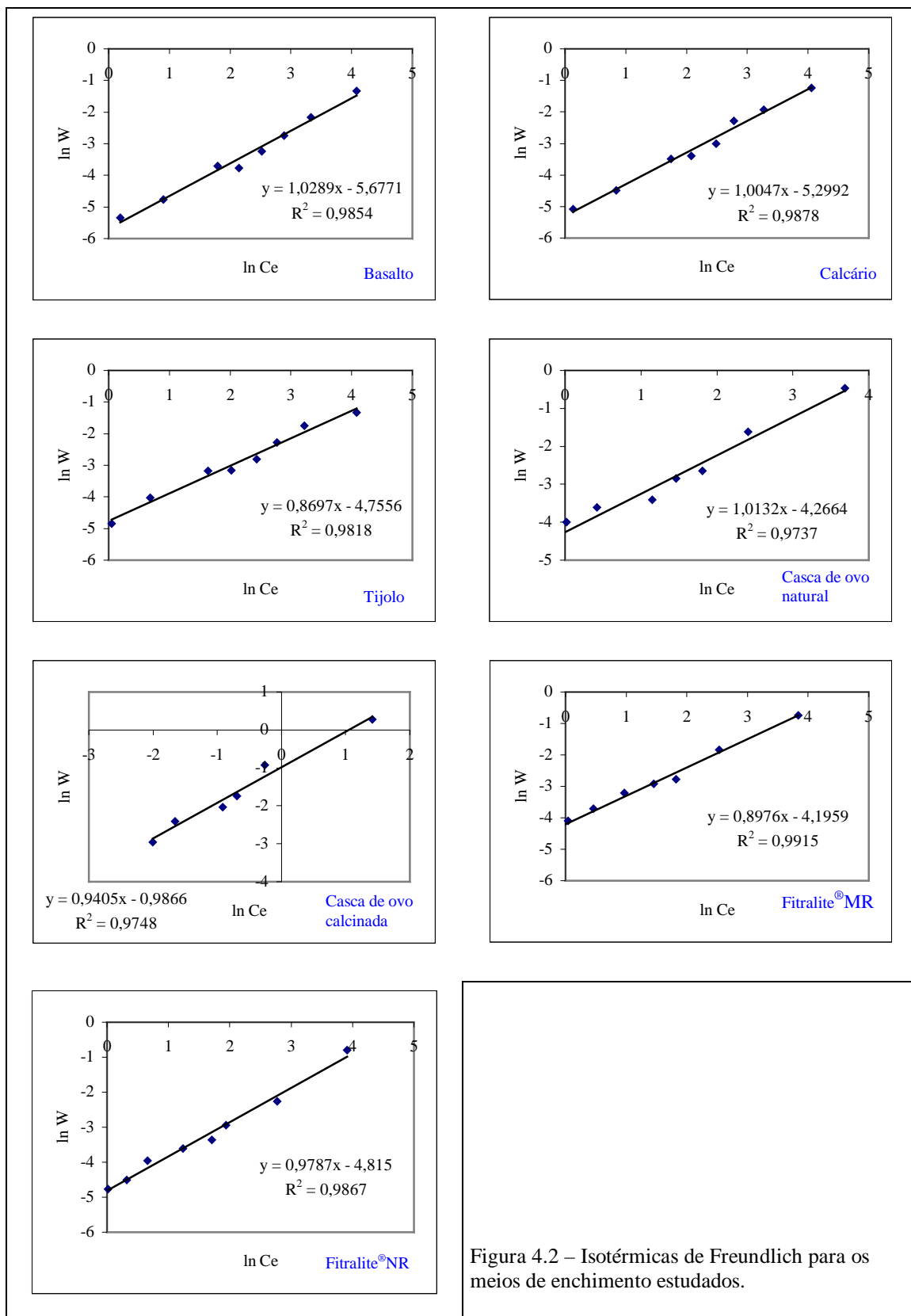


Figura 4.2 – Isotérmicas de Freundlich para os meios de enchimento estudados.

Na tabela 4.8 estão os valores obtidos para os parâmetros da isotérmica de Freundlich (K_F e n), determinados a partir da ordenada na origem e do declive da recta de ajuste dos valores experimentais ao modelo, assim como indicadores da qualidade desse ajuste.

A partir dos valores dos coeficientes de regressão linear (R^2) que constam da tabela 4.8 conclui-se que os resultados experimentais são bem ajustados pelo modelo de Freundlich, para todos os materiais testados. No entanto, os valores experimentais para a casca de ovo natural, para a Filtralite®MR e para a Filtralite®NR. Verifica-se também para aqueles materiais uma melhor correlação entre as variáveis ajustadas, através da análise estatística da correlação de Spearman a indicar coeficientes de 1,000 (para intervalos de confiança de 95%).

Na isotérmica de Freundlich, valores do parâmetro n superiores a 1 indicam que o processo de adsorção é favorável e quanto mais elevados forem esses valores mais intensas serão as ligações entre o soluto e o meio adsorvente, correspondendo a maiores energias de adsorção e a melhores características adsorptivas dos materiais testados (Erdem et al., 2009; Gök et al., 2008; Zhao et al., 2013).

Tabela 4.8 – Parâmetros de Freundlich para os meios de enchimento testados.

Parâmetros Freundlich	Basalto	Calcário	Tijolo	Casca de ovo		Filtralite®MR	Filtralite®NR
				Ao natural	Calcificada		
K_F ((mg/L) ⁿ mg/g)	0,00342	0,00499	0,00860	0,01403	0,3728	0,01506	0,00811
n	0,9719	0,9953	1,150	0,9679	1,063	1,114	1,022
R^2	0,9854	0,9878	0,9818	0,9737	0,9748	0,9915	0,9867
Qualidade do ajuste	Correlação de Spearman		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Como se pode verificar a partir da tabela 4.8, os valores mais elevados de n foram obtidos para o tijolo, para a casca de ovo calcificada, para a Filtralite®MR e para a Filtralite®NR, indicando a ocorrência de processos de adsorção mais favoráveis para estes materiais, com formação de ligações mais fortes com o fósforo. A casca de ovo natural tem o menor valor de n , indicando ligações ao fósforo com menor intensidade, e um processo de adsorção menos favorável. Por outro lado, o valor da constante de Freundlich (K_F) para a casca de ovo natural não é dos valores mais baixos obtidos entre os vários materiais estudados, indicando alguma facilidade em adsorver o fósforo. No entanto, essa adsorção é feita com um vínculo mais frágil do que se verifica para o caso dos materiais cujos valores do

parâmetro n são mais elevados. O parâmetro n descreve a intensidade da adsorção e a constante K_F está relacionada com a quantidade de soluto adsorvido (Lu et al., 2009).

O parâmetro n depende da heterogeneidade energética dos materiais adsorventes, sendo que menores valores de n indicam maior heterogeneidade e ocorrência de interações entre as partículas adsorvidas (Erdem et al., 2009; Gök et al., 2008; Zhao et al., 2013). Como se pode verificar a partir da tabela 4.8, os materiais com menores valores de n são exactamente aqueles que não passaram por nenhum tipo de processamento e foram utilizados em bruto: o basalto, o calcário e a casca de ovo. Os restantes materiais (tijolo, casca de ovo calcinada, Filtralite[®]MR e Filtralite[®]NR) passaram todos por tratamentos térmicos de cozedura e calcinação a elevadas temperaturas. Neste sentido, os resultados obtidos poderão estar relacionados com alguma homogeneização energética dos sítios de adsorção dos materiais, originada pelos tratamentos térmicos a que foram sujeitos.

A casca de ovo natural apresentou o menor valor de n (tabela 4.8) e o menor valor do coeficiente de regressão linear no ajuste ao modelo de Langmuir (tabela 4.7), indicando que este material é o mais heterogéneo entre todos os meios de enchimento estudados.

A casca de ovo calcinada e a Filtralite[®]MR são os materiais que apresentam maiores valores de K_F , indicando facilidade em ligar-se ao fósforo, e maiores valores de n , indicando também ligações mais fortes. Entre o basalto, o calcário e o tijolo, aquele que apresenta maiores valores de n e de K_F é o tijolo, seguido do calcário. Estes resultados indicam melhores capacidades adsorptivas do tijolo, e reforça a sua escolha como meio de enchimento em ZHC para remoção de fósforo.

4.1.2.3. Isotérmica de Dubinin-Radushkevich (D-R)

Na figura 4.3 encontram-se as representações gráficas dos resultados experimentais dos ensaios de adsorção e os respectivos ajustes ao modelo da isotérmica de D-R na sua forma linearizada (equação 2.57) para os meios de enchimento estudados e na tabela 4.9 encontram-se os parâmetros da isotérmica da (W_s e B), assim como indicadores da qualidade desses ajustes (coeficiente de regressão linear e factor de correlação de Spearman), para intervalos de confiança de 95%.

Os valores experimentais na forma de $\ln W$ foram representados em função dos valores experimentais de ε^2 e fez-se o ajuste, por regressão linear, ao modelo de D-R. A variável independente ε^2 corresponde ao quadrado do potencial de Polanyi, dado pela equação (2.58). A partir desta recta determinou-se o valor de W_s (ordenada na origem) e o valor de B (coeficiente angular).

$$\ln W = \ln W_s - B.\varepsilon^2 \quad (2.53)$$

Na tabela 4.9 encontram-se também os valores calculados para as energias de adsorção de fósforo (E). Os valores de E foram calculados a partir da equação (2.55) (Akar et al., 2012; Köse e Kivanç, 2011).

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B}} \quad (2.55)$$

A partir dos valores dos coeficientes de regressão linear (R^2) conclui-se que os resultados experimentais são bem ajustados pelo modelo de D-R, verificando-se também uma forte correlação entre as variáveis ajustadas por este modelo, para todos os meios de enchimento estudados. A correlação mais fraca verifica-se para o calcário, com coeficiente de correlação de Spearman de -0,9300, mas ainda assim bastante boa pois este valor está próximo do extremo indicativo da máxima correlação, que é -1,000.

O valor do parâmetro W_s (capacidade teórica de saturação) é utilizado por alguns investigadores como estimativa para a capacidade de adsorção dos meios de enchimento (Köse e Kivanç, 2011; Xiong et al., 2011) e corresponde à saturação dos poros dos meios de enchimento com partículas de soluto adsorvido (Awwad e Salem, 2014).

Para a casca de ovo calcinada, os valores de W_s obtidos no presente trabalho (tabela 4.9) são superiores a alguns resultados encontrados na literatura consultada. Köse e Kivanç (2011) obtiveram o valor de 6,74 mg g⁻¹ para casca de ovo calcinada e Xiong et al. (2011) obtiveram o valor de 6,95 mg g⁻¹ para conchas de mexilhão calcinadas. Para os restantes meios de enchimento estudados não foram encontrados na literatura consultada resultados de estudos de adsorção de fósforo ajustados ao modelos de D-R.

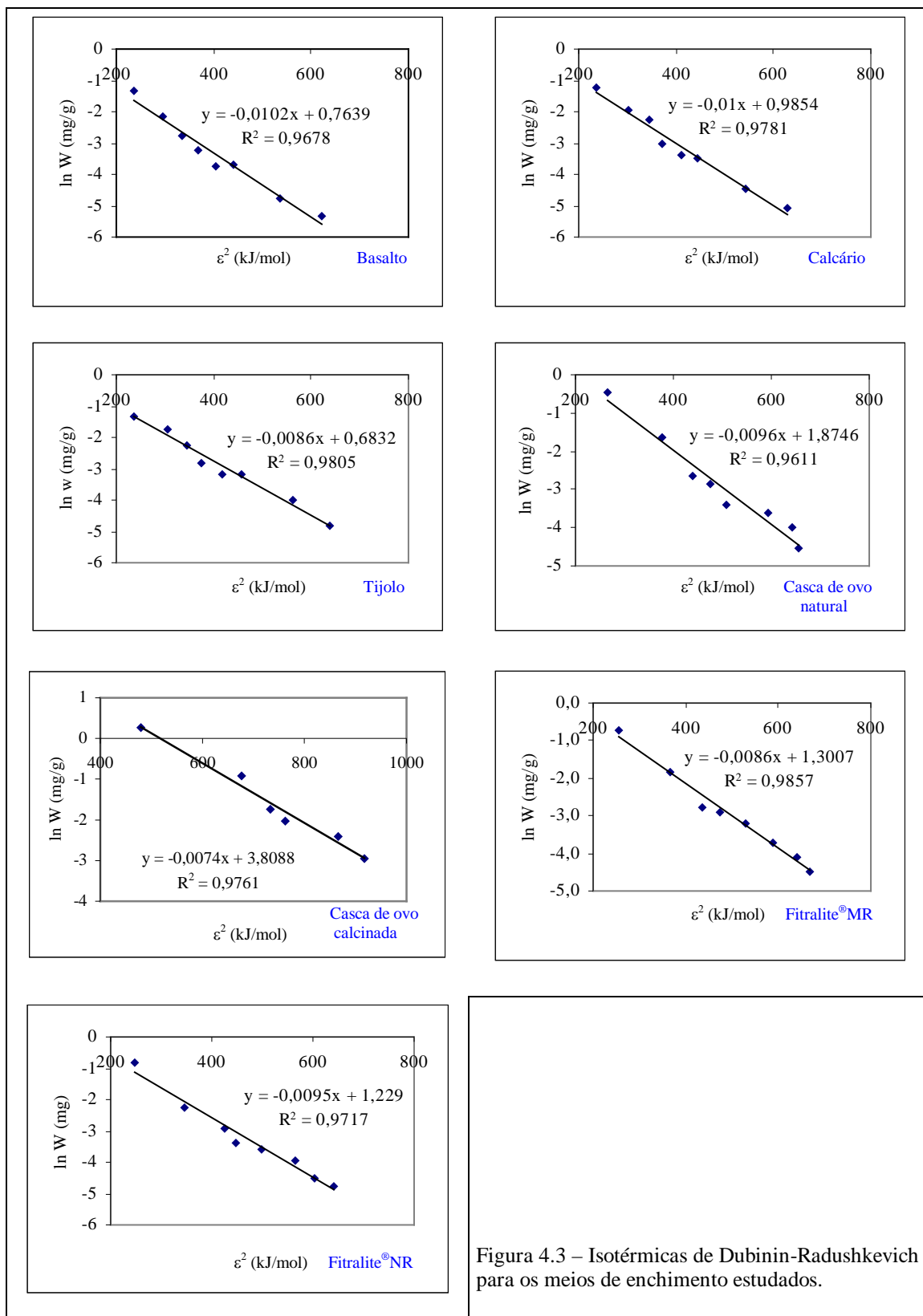


Figura 4.3 – Isotérmicas de Dubinin-Radushkevich para os meios de enchimento estudados.

No presente trabalho, a partir do modelo de D-R, a ordem crescente das capacidades de adsorção previstas foi a seguinte:

Tijolo < Basalto < Calcário < Filtralite®NR < Filtralite®MR < Casca de ovo < Casca de ovo calcinada

A partir dos valores das energias de adsorção (E) (tabela 4.9) pode concluir-se sobre a intensidade e sobre os mecanismos de fixação do fósforo aos meios de enchimento. Valores de E mais elevados correspondem a ligações mais fortes entre o soluto os sólidos adsorventes. Alguns investigadores utilizam o termo sorção, em vez de adsorção, para incluir mecanismos como a precipitação química e a permuta iónica, que são considerados como contributos para a capacidade de adsorção dos materiais, mas cujo mecanismo de fixação não é a adsorção.

Estabelecem-se dois valores orientadores para E. Para valores inferiores a 8 kJ mol^{-1} , o mecanismo de fixação é essencialmente adsorção física, não invalidando a ocorrência de outros mecanismos mais fortes, que se tornam mais prováveis à medida que o valor de E aumenta. Para valores superiores a 8 kJ mol^{-1} , mas inferiores a 16 kJ mol^{-1} , a remoção de fósforo da fase líquida faz-se essencialmente por permuta iónica. À medida que o valor se aproxima de 16 kJ mol^{-1} , aumentam as possibilidades de ocorrência de precipitação química. A precipitação química será o mecanismo predominante para valores de E superiores a 16 kJ mol^{-1} (Islam et al., 2010; Köse e Kivanç, 2011; Wang et al., 2013; Yan et al., 2014).

Tabela 4.9 – Parâmetros de Dubinin-Radushkevich (D-R) para os meios de enchimento testados.

Parâmetros D-R	Basalto	Calcário	Tijolo	Casca de ovo		Filtralite® MR	Filtralite® NR	
				Natural	Calcinada			
W_s (mg g ⁻¹)	2,1466	2,6789	1,9802	6,618	45,096	3,6719	3,4178	
B (mol kJ ⁻¹) ²	-0,102	-0,010	-0,0086	-0,0098	-0,0074	-0,0086	-0,0095	
E (kJ mol ⁻¹)	7,0014	7,0710	7,6249	7,2168	8,2199	7,6249	7,2548	
Qualidade do ajuste	R^2	0,9678	0,9781	0,9805	0,9611	0,9761	0,9857	0,9717
	Correlação de Spearman	-0,9833	-0,9300	-1,000	-1,000	-1,000	-1,000	-1,000

Assim, comparando os valores orientadores para E referidos anteriormente com os valores das energias de adsorção que constam na tabela 4.9 conclui-se que a adsorção física é o mecanismo predominante em todos os meios de enchimento estudados no presente trabalho, excepto na casca de ovo calcinada cujo valor de E é o mais elevado e é superior a 8 kJ mol^{-1} ,

indicando a ocorrência de permuta iónica como principal mecanismo de fixação do fósforo e com a possibilidade de ocorrência de precipitação química.

Após a casca de ovo calcinada surgem dois materiais com energias de adsorção exactamente iguais, a Filtralite[®]MR e o tijolo. A energia de adsorção para estes dois materiais é de 7,6249 kJ mol⁻¹, um valor que está mais próximo de 8 kJ mol⁻¹ do que se verifica para o basalto ou para o calcário, cujas energias de adsorção são inferiores e indicam ligações mais fracas ao fósforo, com predominância da adsorção física, especialmente no caso do basalto, que apresenta o menor valor para a energia de adsorção (7,0014 kJ mol⁻¹) (tabela 4.9).

O facto de as energias de adsorção do tijolo e da Filtralite[®]MR serem iguais reforça a ideia da grande semelhança destes dois tipos de materiais, ao mesmo tempo que se confirma a diferença entre a Filtralite[®]MR e a Filtralite[®]NR. Apesar de serem fornecidas pelo fabricante iguais características médias para ambas as argilas, sabe-se, também através do fabricante, que a Filtralite[®]MR tem um aditivo de calcário por forma a facilitar a remoção de fósforo.

No presente trabalho, a ordem crescente para as energias de adsorção de fósforo obtidas foi a seguinte:

Basalto < Calcário < Casca de ovo < Filtralite[®]NR < Filtralite[®]MR = Tijolo < Casca de ovo calcinada.

O tijolo surge como um dos materiais cuja capacidade de adsorção prevista é a menor (tabela 4.9) e no entanto apresenta o segundo maior valor da energia de adsorção, indicando ligações fortes com o fósforo e baixas possibilidades de libertação do soluto para a fase líquida. Conclui-se que nem sempre as ligações mais fortes soluto-adsorvente são acompanhadas de maiores quantidades de soluto adsorvido.

4.1.3. Discussão de resultados e conclusões

A comparação de resultados é dificultada pela diversidade de condições experimentais. Cucarella e Renman (2009) apresentam um estudo de revisão bibliográfica que sublinha esta questão. São reportados mais de 40 estudos de adsorção em que as condições experimentais são muito diversas, com consequências nos resultados obtidos. De acordo com isto, aqueles investigadores fazem a distinção entre fósforo removido, que depende das

condições experimentais e são diferentes se aquelas variarem, e entre capacidade de remoção de fósforo dos materiais testados. Os dois valores serão diferentes entre si e também diferentes dos valores obtidos em situações de ZHC reais.

Na revisão de Cucarella e Renman (2009) reportam-se estudos realizados com sólidos com dimensões mínimas entre 0,08 e 9,5 mm e com dimensões máximas entre 0,1 e 19 mm. As concentrações mais elevadas das soluções de fósforo reportadas variaram entre 25 e 10000 mg P L⁻¹, com a uma pequena parte dos estudos a utilizarem concentrações próximas daquelas encontradas em efluentes reais. Em efluentes reais, os valores mais elevados encontram-se em efluentes agro-industriais e são da ordem dos 400 mg P L⁻¹ (Oliveira, 1995).

Quanto mais elevadas forem as concentrações das soluções utilizadas nos ensaios de adsorção, maiores serão as capacidades de adsorção previstas. Drizo et al. (2002) realizaram estudos de adsorção de fósforo em escórias ricas em cálcio e obtiveram capacidades de remoção que aumentaram de 0,31 mg P g⁻¹ para 3,93 mg P g⁻¹, quando a gama de concentrações das soluções utilizadas passou de 0 – 20 mg P L⁻¹ para 0 – 300 mg P L⁻¹.

Os resultados dos estudos de Søvik e Kløve (2005), também reflectem o que foi referido anteriormente. Estes investigadores avaliaram as capacidades de adsorção de fósforo de areias da costa da Noruega, ricas em cálcio, e obtiveram o valor de 0,395 mg P g⁻¹ quando utilizaram concentrações na gama de 5 – 100 mg P L⁻¹, mas para a gama de concentrações de 5 – 1500 mg P L⁻¹, o valor obtido para a capacidade de adsorção foi de 0,811 mg P g⁻¹.

O quociente entre a massa de sólidos (g) e o volume de solução (mL) também afecta os resultados obtidos. Para menores quantidades de sólidos (menor valor do quociente), a quantidade de fósforo removido por unidade de massa será maior, ao mesmo tempo que se garante que todos os sólidos contactam bem com a fase líquida.

Cucarella e Renman (2009) reportam estudos em que o quociente referido varia entre 1:2 até 1:200. O estudo reportado que corresponde ao menor valor do quociente (1:200) corresponde também a sólidos de menores dimensões (inferiores a 0,15mm), a ambientes bastante alcalinos (pH entre 9,37 e 11,70) e a uma gama de concentrações bastante elevada, de 0,1 – 3100 mg P L⁻¹. Para além disso, os materiais testados nos ensaios de adsorção foram escórias de alumínio (lama vermelha “*red mud*”) e cinzas volantes ricas em elementos como Ca, Al e Fe. Todos os factores apontados afectaram positivamente a adsorção de fósforo pelos sólidos e como resultado, os valores obtidos no referido estudo foram dos mais elevados. Os valores reportados são de 63,22 mg P g⁻¹, para as cinzas e 113,87 mg P g⁻¹, para as escórias

(Cucarella e Renman, 2009). Estes são valores mais elevados do que qualquer um dos resultados obtidos no presente trabalho.

No presente trabalho, as concentrações de fósforo das soluções aquosas utilizadas nos ensaios de adsorção variaram entre 1,45 e 72,55 mg P L⁻¹. As dimensões dos sólidos, com exceção dos fragmentos de cascas de ovo, são adequadas à utilização em ZHC reais sem grande risco de colmatção dos leitos, uma vez que os valores dos quocientes D₆₀/D₁₀ se encontram dentro da gama aconselhada para permitir uma boa condutividade hidráulica. Os valores de D₆₀/D₁₀ devem ser inferiores a 4 (Ádám et al., 2006).

Para além da diversidade de condições experimentais em que são realizados os ensaios, também o modo com são tratados os resultados experimentais e o tipo de modelos de isotérmicas que são utilizados, podem conduzir a resultados e a conclusões diversas. Em particular, a verificação ou não das condições de aplicabilidade dos modelos e da robustez da sua aplicação nas diversas condições experimentais testadas.

Os modelos de Langmuir e de Freundlich descrevem melhor os processos de adsorção em sistemas com baixas concentrações de soluto do que em sistemas com elevadas concentrações (Cucarella e Renman, 2009). Em particular no caso do modelo de Langmuir podem ocorrer diferenças muito grandes entre os valores obtidos para as capacidades de adsorção quando os ensaios são realizados com soluções com elevadas concentrações e quando os ensaios são realizados com soluções com concentrações mais baixas.

No presente trabalho, os resultados dos ensaios de adsorção foram ajustados aos modelos de Langmuir, de Freundlich e de D-R. Os coeficientes de regressão linear (R²) têm valores muito próximos em todos os ajustes e indicam um bom ajuste para as três isotérmicas. Os valores médios obtidos para estes coeficientes foram de 0,9748 ± 0,029, para o ajuste à isotérmica de Langmuir, de para o ajuste à isotérmica de Freundlich 0,9831 ± 0,007 e de 0,9744 ± 0,008 para o ajuste à isotérmica de D-R (valores apresentados na forma média ± desvio padrão).

O modelo de Langmuir descreve o processo de adsorção em materiais homogéneos e é mais adequado para materiais microporosos. O modelo de Freundlich, de base empírica, é mais adequado para a descrição da adsorção em multicamada, em meios adsorventes heterogéneos, com interações entre as partículas adsorvidas. Essas interações aumentam com a quantidade de partículas adsorvidas, ou seja, com a área de superfície coberta, fazendo diminuir a energia de adsorção à medida que aumenta a área superficial coberta. Desta forma,

os materiais adsorventes são energeticamente heterogéneos e a energia/intensidade de ligação às partículas adsorvidas diminui exponencialmente com o aumento da área de superfície coberta (Awwad e Salem, 2014; Sohn e Kim, 2005).

No entanto, é comum os resultados experimentais de ensaios de adsorção serem igualmente bem ajustados pelos modelos de Langmuir e de Freundlich, tal como se verifica no presente trabalho. No entanto, os meios de enchimento não podem ser homogéneos e heterogéneos ao mesmo tempo. Alguns investigadores (Kónya e Nagy, 2009) justificam este comportamento com a ocorrência de interacções do tipo atractivo entre as partículas adsorvidas e que contrariam a diminuição da energia de adsorção que ocorre durante o processo e à medida que superfície dos meios de enchimento vai estando mais coberta com partículas adsorvidas.

Deste modo, materiais energeticamente heterogéneos comportam-se como sendo homogéneos e são bem descritos pelas duas isotérmicas (Langmuir e Freundlich). No entanto, quando as interacções entre as partículas adsorvidas são do tipo repulsivo, não contribuem para reforçar a intensidade das ligações do soluto aos meios adsorventes e a energia de adsorção é tanto menor quanto maior for a área coberta e as interacções entre as partículas. Neste caso, os resultados experimentais serão eventualmente bem ajustados pelo modelo de Freundlich, mas não pelo modelo de Langmuir (Kónya e Nagy, 2009).

O facto de os resultados experimentais obtidos no presente trabalho serem igualmente bem ajustados pelos modelos de Langmuir, de Freundlich e de D-R pode estar relacionado com a ocorrência de interacções atractivas entre as partículas adsorvidas.

Para além do coeficiente de regressão linear, a análise estatística das correlações existentes entre as variáveis ajustadas no âmbito dos diferentes modelos para as isotérmicas permite recolher informações adicionais sobre a qualidade dos ajustes. No presente trabalho, isto foi feita a análise estatística das correlações de Spearman e conclui-se que existe uma forte correlação em todos os casos, excepto no caso do ajuste dos resultados experimentais dos fragmentos de calcário aos modelos de Langmuir e de Freundlich. No entanto, no ajuste ao modelo de D-R já se obteve uma forte correlação. Sendo este o modelo que produz correlações mais fortes entre as variáveis ajustadas, para todos os meios de enchimento testados, com os respectivos coeficiente de correlação mais próximos de 1 (ou de -1) (ver tabelas 4.7, 4.8 e 4.9)

Um dos principais objectivos da realização de ensaios de adsorção e do ajuste a diversos modelos para as isotérmicas de adsorção é a previsão da capacidade de adsorção de poluentes pelos meios de enchimento testados. Neste contexto é importante referir as diferenças de resultados obtidos na previsão das capacidades de remoção de fósforo quando esta é feita a partir do ajuste dos valores experimentais ao modelos de Langmuir ou de Dubinin-Radushkevich (D-R).

O valor do parâmetro W_s da isotérmica de D-R, designado na literatura como capacidade teórica de saturação, é utilizado por alguns investigadores como estimativa para a capacidade de adsorção dos meios de enchimento (Köse e Kivanç, 2011; Xiong et al., 2011), embora o parâmetro $W_{máx}$ da isotérmica de Langmuir seja utilizado com mais frequência para este fim. No entanto, os valores obtidos pela isotérmica de D-R são geralmente mais elevados, tal, como se pode verificar comparando os valores das tabelas 4.7 e 4.9, correndo-se o risco de sobrevalorização das capacidades adsorptivas dos meios de enchimento testados.

Tomando como exemplo os valores obtidos para as capacidade de remoção dos fragmentos de basalto, de calcário e de tijolo, temos, através da isotérmica de Langmuir (tabela 4.7) os valores de $0,267 \text{ mg P g}^{-1}$; $0,452 \text{ mg P g}^{-1}$; $0,551 \text{ mg P g}^{-1}$, respectivamente. E pela isotérmica de D-R (tabela 4.9) os valores obtidos são $2,1466 \text{ mg P g}^{-1}$; $2,6789 \text{ mg P g}^{-1}$; $1,9802 \text{ mg P g}^{-1}$, respectivamente. Ou seja, para além de os valores obtidos pelos dois modelos terem sido diferentes, também a sua grandeza relativa variou, prevendo-se a partir do modelo de Langmuir uma maior capacidade de adsorção para o tijolo do que para os outros dois meios de enchimento (basalto e calcário) e prevendo-se a partir do modelo de D-R o contrário, ou seja, com o tijolo a apresentar menor valor para a capacidade de adsorção de fósforo do que os outros dois materiais.

Para além das questões relacionadas com as condições experimentais e com o tipo de isotérmicas utilizadas, existe ainda um aspecto não menos importante e que diz respeito à viabilidade económica e ambiental da utilização de um determinado meio de enchimento em ZHC reais. Não faz muito sentido utilizarem-se meios de enchimento cuja preparação é pouco sustentável ou que induzem alterações nos efluentes tratados que implicam correcções antes das descargas em águas naturais, por muito elevadas que sejam as previsões para as suas capacidade de adsorção de poluentes.

Os materiais ricos em cálcio, especialmente na forma de CaO, estão entre aqueles que têm maior capacidade de remoção de fósforo, sendo a calcinação de materiais ricos em

CaCO₃ utilizada como processo para aumentar o teor de CaO (equação 4.1), que é uma forma de cálcio mais activa na remoção de fósforo (Drizo et al., 1999). No entanto, a calcinação faz-se a temperaturas elevadas, próximas dos 600°C (Köse e Kivanç, 2011), e por isso é um processo muito consumidor de energia e torna-se dispendioso na produção de grandes quantidades de materiais para enchimento para ZHC. Assim, por muito eficazes que sejam estes materiais, a sua utilização não será uma verdadeira alternativa aos sistemas convencionais de tratamento.



O principal objectivo do tratamento térmico de materiais ricos em cálcio é a conversão do CaCO₃ em CaO, mas nesta transformação a porosidade e a área superficial do material também aumentam, assim como o volume total de poros, o que também contribui para um aumento de eficácia na adsorção de fósforo (Drizo et al., 1999), para além do aumento do teor de CaO. Após terem feito a calcinação de fragmentos de cascas ovo, Köse e Kivanç (2011) obtiveram aumentos superiores a 270%, na área superficial e no volume total de poros.

No presente trabalho verificou-se um aumento da capacidade de adsorção de fósforo da casca de ovo após a sua calcinação. A capacidade prevista para a casca de ovo natural foi de 1,632 mg P g⁻¹ e para a casca de ovo calcinada foi de 4,764 mg P g⁻¹, pelo modelo de Langmuir (tabela 4.7). A partir do modelo de D-R, a capacidade prevista para a casca de ovo natural foi de 6,618 mg P g⁻¹ e para a casca de ovo calcinada foi de 45,096 mg P g⁻¹. Estes resultados correspondem a aumentos de capacidade de adsorção de fósforo da casca de ovo natural relativamente à casca de ovo calcinada de cerca de 192%, segundo o modelo de Langmuir, e de cerca de 481% segundo o modelo de D-R.

A grande diferença entre os valores obtidos através dos dois modelos (Langmuir e D-R) pode dever-se à sua inadequação para descreverem os processos de adsorção nas condições específicas em que foram realizados os ensaios, especialmente em relação ao modelo de Langmuir que tem condições de aplicabilidade mais restritivas do que o modelo de D-R.

Para além disso, as isotérmicas de adsorção são utilizadas para descrever processos que podem envolver outros mecanismos de fixação para além da adsorção, tais como permuta iónica e precipitação química e nem todos os modelos apresentam a mesma robustez e aplicabilidade a sistemas onde a adsorção não é o único mecanismo envolvido. Sistemas com

elevadas concentrações de soluto e sistemas onde ocorra precipitação química, geralmente não são bem descritos pelo modelo de Langmuir (Cucarella e Renman, 2009).

Quando se passa da casca de ovo natural para a casca de ovo calcinada, os coeficientes de regressão linear (R^2) obtidos nos ajustes dos resultados experimentais ao modelo de Langmuir apresentam uma melhoria significativa, de 0,9114 para 0,9685 (tabela 4.7), pelo que, aparentemente, no caso da casca de ovo calcinada se verificou maior observância dos pressupostos do modelo, do que no caso da casca de ovo natural. De facto, o modelo de Langmuir é mais adequado à descrição da adsorção em materiais microporosos e o aumento da porosidade, e do volume total de poros, nas cascas de ovo calcinadas, relativamente às cascas naturais, deve-se essencialmente à formação de microporos, em detrimento da formação de poros com maior diâmetro (mesoporos) (Köse e Kivanç, 2011). Assim, a melhoria da qualidade do ajuste dos resultados experimentais ao modelo de Langmuir poderá estar relacionada com a formação de grande quantidade de microporos.

Relativamente à casca de ovo natural, os valores elevados obtidos para a capacidade de adsorção de fósforo são reflexo da sua composição química e também da baixa granulometria, pois o calcário, tal como a casca de ovo, também é essencialmente constituído por CaCO_3 , mas os valores das capacidades de adsorção previstas para o calcário foram bastante menores do que os valores obtidos para a casca de ovo. Para o calcário obteve-se o valor de $0,452 \text{ mg P g}^{-1}$ pelo modelo de Langmuir (tabela 4.7) e o valor de $2,679 \text{ mg P g}^{-1}$ pelo modelo de D-R (tabela 4.9), ou seja, para a casca de ovo natural os valores obtidos foram cerca de 261% superiores aos valores obtidos para o calcário, quando se considera o modelo de Langmuir, e cerca de 147% superiores quando se considera o modelo de D-R.

O calcário Moleanos utilizado no presente trabalho tem uma porosidade aberta que varia entre 1,7 e 4,4% (CROP, 2010) e para a casca de ovo natural esta porosidade é de 1,62% (Tsai et al., 2006), pelo que se pode concluir que a diferença entre os valores obtidos para as capacidades de remoção de fósforo para estes dois materiais se devem essencialmente à sua diferença de granulometria.

A casca de ovo calcinada foi o material que maior capacidade de adsorção apresentou. No entanto, apesar da sua elevada capacidade de adsorção de fósforo, a utilização da casca de ovo calcinada não se apresenta como o meio de enchimento mais adequado em ZHC para remoção de fósforo, pois para além do consumo energético no seu processamento, este material produz efluentes com valores de pH muito elevados, próximos de 12 (tabela 4.6),

para além de ser muito fino, pois a calcinação reduz o material praticamente a pó. A baixa granulometria dos meios de enchimento aumenta os riscos de colmatção e mau funcionamento dos leitos.

O elevado pH provocado pelos meios de enchimento poderá ser uma vantagem quanto se tratam efluentes ácidos. De outro modo, a sua utilização implica fazer correcções do pH antes da descarga dos efluentes em águas naturais, para além de condicionar a sobrevivência de microrganismos e de plantas nos leitos de enchimento.

Uma estratégia para contornar as limitações atrás referidas poderá passar pela incorporação das cascas de ovo noutros materiais, como por exemplo em argilas e barros para produção de cerâmicas industriais. Com esta opção resolvia-se também a questão do consumo energético para a calcinação das cascas de ovo, pois durante o processo de cozedura da cerâmica ocorreria a calcinação do CaCO_3 . Desta forma, os resíduos e desperdícios desses materiais cerâmicos poderiam apresentar melhores capacidades de adsorção do que aquelas apresentadas pelo tijolo vermelho e continuariam a ser uma opção económica e sustentável, uma vez que utilizariam “a boleia” do processo de produção de cerâmica industrial. Para além disto, a utilização da casca de ovo evitaria a sua deposição em aterros.

Para além da capacidade de remoção, associada à quantidade de fósforo ligado aos meios de enchimento, a energia de adsorção, que fornece informação quanto à intensidade dessas ligações, é também um factor importante quando se trata da selecção de meios de enchimento para utilização em ZHC reais.

As informações sobre a intensidade das ligações entre soluto e meio adsorvente podem retirar-se a partir do parâmetro K_L , da isotérmica de Langmuir, a partir do parâmetro n da isotérmica de Freundlich e a partir do valor da energia de adsorção calculada no âmbito do ajuste dos resultados experimentais dos ensaios de adsorção à isotérmica de D-R. Quanto mais elevados forem os valores destes parâmetros, mais intensas serão as ligações do fósforo aos meios de enchimento e menores os riscos de libertação fase aquosa em situações de alteração de condições operatórias ou de características do efluente a tratar.

Relativamente ao ajuste pelo modelo de Freundlich (tabela 4.8), os valores mais elevados do parâmetro n foram obtidos para o tijolo, para a casca de ovo calcinada, para a Filtralite[®]MR e para Filtralite[®]NR, indicando processos de adsorção mais favoráveis para estes materiais. Estes resultados estão de acordo com as conclusões retiradas a partir dos valores de K_L e de R_L relativos à isotérmica de Langmuir (tabela 4.7), uma vez que valores

mais elevados de K_L indicam ligações mais fortes entre o fósforo e o meio de enchimento e valores mais baixos de R_L (inferiores a 1) indicam um processo de adsorção favorável, o que se verifica para os meios de enchimentos referidos.

No ajuste a modelo de Freundlich, casca de ovo calcinada e a Filtralite[®]MR são os meios de enchimento estudados que apresentam maiores valores de K_F , indicando facilidade em ligar-se ao fósforo, e maiores valores de n , indicando também ligações mais fortes. Estas conclusões estão em harmonia com as conclusões retiradas a partir da isotérmica de Langmuir, referidas anteriormente. Entre o basalto, o calcário e o tijolo, aquele que apresenta maiores valores de n e de K_F é o tijolo, seguido do calcário.

A partir dos valores das energias de adsorção que constam da tabela 4.9 pode concluir-se que a adsorção física é o mecanismo predominante em todos os meios de enchimento testados excepto na casca de ovo calcinada. A energia de adsorção de fósforo obtida para este material tem o valor de $8,2199 \text{ kJ mol}^{-1}$ e é apenas para este meio de enchimento que a energia de adsorção (E) tem um valor superior a 8 kJ mol^{-1} , o que indica a ocorrência de permuta iónica e precipitação química. Esta conclusão corrobora as informações retiradas a partir das isotérmicas de Langmuir e de Freundlich, a partir das quais também se concluiu que a fixação de fósforo à casca de ovo calcinada era a mais intensa, pois foi o material que apresentou o valor de K_L mais elevado e o segundo valor de n mais elevado, de entre todos os meios de enchimento testados.

A casca de ovo calcinada é o material cujas conclusões relativamente às capacidades de adsorção são mais consensuais. A partir das três isotérmicas estudadas, conclui-se que este é o material que adsorve mais fósforo e com maior intensidade. No entanto, de entre os potenciais meios de enchimento testados no presente trabalho, e após a análise das capacidades adsorptivas, dos factores termodinâmicos, económicos e ambientais, os fragmentos de tijolo apresentam-se como a opção mais viável como materiais de enchimento para remoção de fósforo, seguidos pelos fragmentos de calcário. Assim, foram estes os materiais seleccionados como meios de enchimento para as ZHC piloto que foram construídas e estudadas na fase V do presente trabalho.

4.2. Produção de mudas de cana-de-açúcar

Os pedaços de caules de canas-de-açúcar foram colocados no solo para germinação em Fevereiro de 2012 e em Março de 2013, relativamente à primeira e à segunda produção de mudas, respectivamente. Tanto num caso como no outro, os primeiros rebentos surgiram cerca de um mês e meio depois, de modo um pouco irregular. No entanto, ao fim de 3 meses as novas canas apresentavam um desenvolvimento bastante uniforme (figura 4.4).

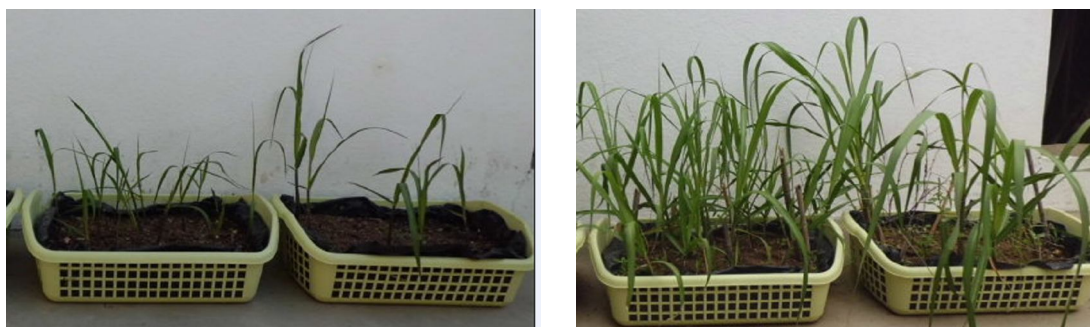


Figura 4.4 - Tabuleiros contendo canas-de-açúcar ao fim de dois meses (esquerda) e ao fim de três meses (direita) dos toletes terem sido colocados no solo.

Relativamente às raízes, verificou-se que apenas a partir dos dois meses e meio as novas canas apresentavam um sistema radicular suficientemente desenvolvido (figura 4.5) e em condições de serem mudadas para as ZHC com algumas garantias de sobrevivência. Assim, todas as novas de canas-de-açúcar que foram mudadas para as diversas ZHC durante todo o estudo foram transplantadas com idades entre os dois meses e meio e os três meses.



Figura 4.5 - Tolete da cana-de-açúcar ao fim um mês e meio (esquerda) e ao fim de três meses (direita) terem sido colocados no solo.

4.3. Leitos à escala laboratorial com meios de enchimento não convencionais e canas-de-açúcar

Os vasos (ZHC à escala laboratorial) foram mantidos entre Maio de 2012 e Fevereiro de 2014. Entre Maio e Novembro de 2012 foi feita a monitorização do desenvolvimento das canas-de-açúcar e da eficiência de remoção de fósforo, com duas amostragens por mês, tanto para o fósforo como para as canas-de-açúcar. Os valores experimentais relativos à monitorização da remoção de fósforo e ao desenvolvimento das canas-de-açúcar encontram-se no Anexo B.

Desde Dezembro de 2012 e até Fevereiro de 2014, a alimentação dos vasos foi feita de forma descontínua e não foi feita a monitorização da remoção de fósforo nem do desenvolvimento das canas-de-açúcar, verificou-se apenas o estado das plantas por inspecção visual, com o objectivo de avaliar a sua adaptação e resistência ao frio do Inverno.

As canas foram plantadas nos vasos (uma por cada vaso) em Maio de 2012, com dois meses e meio de idade e foram arrancadas em Fevereiro de 2014, com 24 meses de idade. Determinou-se a produtividade da cultura, o teor de sacarose no caldo das canas e a quantidade de fósforo existente nos caules, raízes e folhas.

Os resultados e valores médios que são apresentados nas tabelas e ao longo do texto encontram-se na forma média \pm desvio padrão.

4.3.1. Desenvolvimento das canas-de-açúcar e remoção de fósforo

O desenvolvimento das canas-de-açúcar foi avaliado quer em termos da altura e do diâmetro dos caules, quer em termos das dimensões das folhas e da área foliar. Avaliou-se também a taxa de crescimento dos caules e a taxa de crescimento da área foliar. Os procedimentos aplicados estão descritos na secção 3.3.8.3.

Verificou-se uma boa adaptação das plantas a todos os meios de enchimentos testados (fragmentos de basalto, de calcário, de tijolo e Filtralite®NR) assim como às condições de alagamento e às características do efluente a tratar, embora com alguma diferença nos ritmos de desenvolvimento das plantas. A cana-de-açúcar plantada no vaso com enchimento de basalto a revelou um crescimento inicial mais lento, enquanto que as canas-de-açúcar

plantadas nos vasos com fragmentos de calcário e com Filtralite®NR cresceram mais rapidamente (figuras 4.6 a 4.9). No entanto, no final de 2013, as diferenças no desenvolvimento das canas plantadas nos diferentes vasos já não eram tão evidentes e praticamente não existiam quando se deu por concluída esta parte do trabalho e se desactivaram os vasos, em Fevereiro de 2014.



Junho de 2012



Novembro de 2012



Julho de 2013



Outubro de 2013

Figura 4.6 - ZHC laboratoriais, com canas-de-açúcar em diferentes fases de desenvolvimento (*Campus* do IPT). Da esquerda para a direita: vaso com tijolo; vaso com calcário; vaso com Filtralite®NR; vaso com basalto.

Para os quatro meios de enchimento testados, o desenvolvimento das canas fez-se mais lentamente durante os primeiros 3 meses, certamente até se adaptarem e enraizarem nos meios de enchimento, mas a partir daí cresceram mais rapidamente, tal como se pode avaliar

pelos traçados gráficos das figuras 4.7 a 4.9. Verificaram-se as maiores taxas de crescimento nas canas-de-açúcar plantadas nos vasos com fragmentos de calcário e de tijolo e as menores taxas de crescimento na cana-de-açúcar plantada no vaso com fragmentos de basalto. No entanto, em todas as canas se verificou um período inicial em que o desenvolvimento das canas foi mais lento. Isto foi mais notório na taxa de aumento da área foliar (TAAF), que praticamente não variou até aos 60 dias após a plantação das canas nos vasos (figura 4.9). A cana plantada no vaso com Filtralite[®]NR superou a fase de adaptação inicial mais rapidamente.

A altura dos caules para as canas com 4 meses variou entre 29 e 68 cm, para os 4 vasos com enchimentos diferentes, sendo o valor mais baixo para a cana-de-açúcar plantada no vaso com enchimento de basalto e o valor mais elevado para a cana-de-açúcar plantada no vaso com calcário (figura 4.7). As taxas correspondentes de crescimento dos caules, em altura, variaram entre 0,25 e 0,63 cm dia⁻¹.

Estes valores são da mesma ordem de grandeza de outros valores encontrados na literatura para canas-de-açúcar com a mesma idade. Foram encontrados na literatura valores entre 46,6 e 70 cm para a altura dos caules (Santos et al., 2009; Silva et al., 2012), e taxas de crescimento em altura entre 0,3 e 0,9 cm dia⁻¹ (Oliveira et al., 2005; Santos et al., 2009; Silva et al., 2012). Esta taxa é designada na literatura da especialidade, essencialmente brasileira, como taxa de alongamento dos caules (TEC). No presente trabalho é utilizada a mesma designação.

Os diâmetros obtidos variaram entre 9,88 mm, para a cana-de-açúcar do vaso com basalto e 16,60 mm, para a cana-de-açúcar no vaso com calcário. Estes valores são inferiores aos 20 mm obtidos por Silva et al. (2012).

Aos 4 meses as canas-de-açúcar tinham uma média de 7 ± 2 folhas verdes, e área foliar entre 1554 e 2488 cm² cana⁻¹ (figura 4.8), correspondente a um índice de área foliar (IAF) entre 2,2 e 3,6. As taxas de aumento de área foliar variaram entre 51 e 101 cm² dia⁻¹, sendo os valores mais baixos para a cana plantada no vaso com basalto e os valores mais elevados para a cana plantada no vaso com calcário (figura 4.9). O número de folhas verdes e a área foliar encontram-se dentro dos valores apresentados noutros estudos (Silva et al., 2012). No entanto, os valores da área foliar são menores do que alguns valores encontrados na literatura e que se situam entre 3000 e 4000 cm² cana⁻¹ (Robertson et al. 1996; Streck et al. 2100).

Os valores obtidos para o IAF situam-se na gama de valores encontrados noutros estudos, para cana com 4 meses. Na literatura consultada encontraram-se valores entre 1,38 e 7 (Gilbert et al., 2008; Robertson et al., 1996; Santos et al., 2009; Scarpari e Beauclair, 2008; Silva et al., 2012).

A monitorização da remoção de fósforo foi feita segundo os procedimentos descritos na secção 3.3.8.2. As tabelas com os valores experimentais obtidos encontram-se no Anexo B e a respectiva representação gráfica encontra-se na figura 4.10.

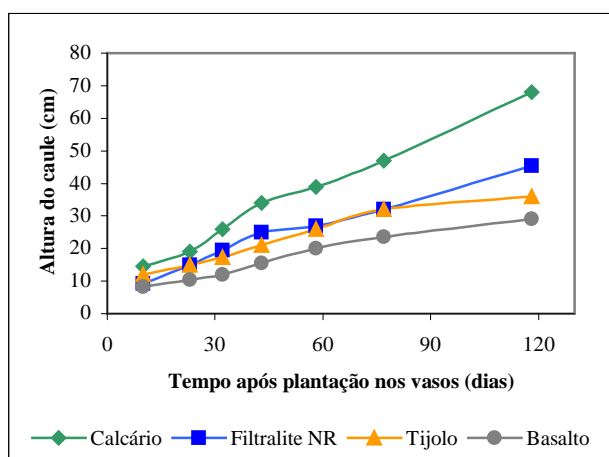


Figura 4.7 – Variação da altura dos caules.

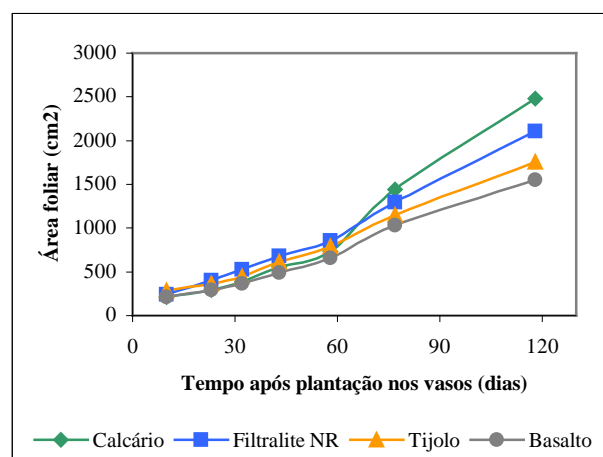


Figura 4.8 – Variação da área foliar total.

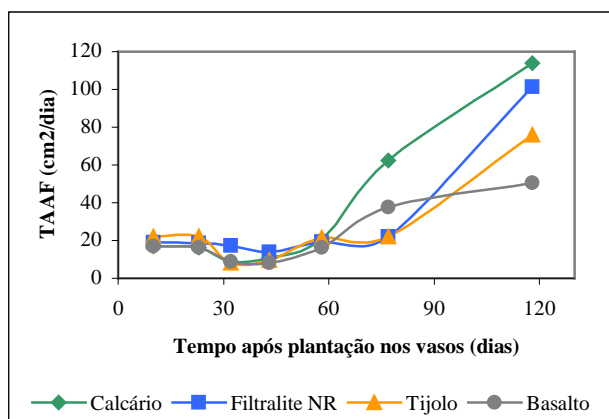


Figura 4.9 – Variação da taxa de aumento da área foliar.

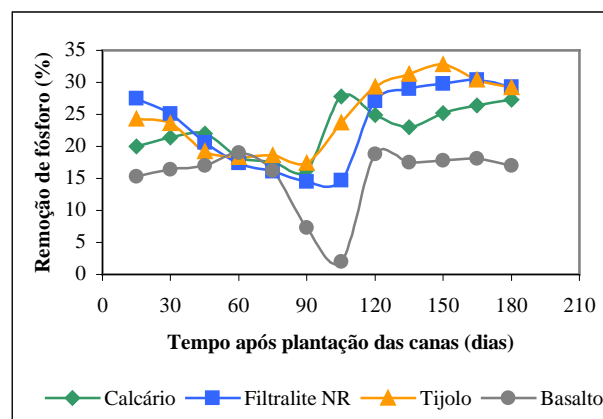


Figura 4.10 – Variação da remoção de fósforo.

No início da monitorização as eficiências de remoção situaram-se entre os 15% e os 28%, sendo o valor mais baixo obtido para o vaso com basalto e o valor mais elevado obtido para o vaso com Filtralite®NR. A eficiência da remoção de fósforo diminuiu depois, atingindo

os valores mais baixos, para todos os vasos, por volta dos 100 dias de monitorização. No caso do vaso com basalto, a capacidade de remoção de fósforo atingiu o valor mais baixo, com uma eficiência de remoção próxima dos 2%.

Os resultados obtidos na monitorização da remoção de fósforo estão de acordo com os valores previstos para a capacidade máxima de adsorção obtidos nos ensaios de adsorção (secção 4.1.2), com a Filtralite®NR e os fragmentos de tijolo a apresentarem as maiores capacidade de adsorção de fósforo e o basalto a apresentar a menor capacidade.

Durante os primeiros três meses a remoção de fósforo deve-se essencialmente à adsorção, uma vez que as canas ainda não estavam completamente desenvolvidas e pouco contributo poderiam dar para a remoção de nutrientes. No entanto, após este período verificou-se um aumento na eficiência de remoção de fósforo, de 15% para cerca de 30% em todos os vasos, excepto no vaso com meio de enchimento de basalto, cujo aumento foi de 2% para cerca de 15% (figura 4.10 e Anexo B).

Os resultados da remoção de fósforo são consistentes com os indicadores de crescimento das canas-de-açúcar obtidos, e que foram menores para o caso do basalto. O desenvolvimento das canas é mais acentuado a partir dos 80 dias após a plantação (figuras 4.8 e 4.9), verificando-se também um aumento na remoção de fósforo a partir desta altura (figura 4.10). Assim, a diminuição inicial na eficiência de remoção de fósforo poderá ser explicada pela saturação dos materiais de enchimento e o posterior aumento de eficiência poderá ser devido ao desenvolvimento e adaptação das canas-de-açúcar, assim como à instalação de microrganismos na matriz sólida.

A eficiência de remoção de fósforo obtida nos quatro vasos foi baixa, quando comparada com os valores obtidos noutros estudos em ZHC (ver tabela 2.7), o que poderá dever-se à elevada carga hidráulica aplicada aos vasos, que foi de $0,419 \text{ m dia}^{-1}$, ou seja, cerca dez vezes superior ao verificado na maior parte dos estudos.

4.3.2. Produtividade de cana, concentração de sacarose e percentagem de massa seca

As canas-de-açúcar foram plantadas nos vasos em Maio de 2012, uma planta em cada vaso, e foram retiradas em Fevereiro de 2014. Nessa altura, os vasos com tijolo e com calcário já tinham três canas novas cada um, e os outros vasos tinham duas canas novas cada

um. No final dos ensaios em vaso (Fevereiro de 2014), as canas foram arrancadas pela raiz e separadas em caules, raízes e folhas. Foram determinadas as produtividades de cana e de sacarose, assim como a concentração de sacarose no caldo das canas. Determinaram-se também as percentagens de massa seca e de fósforo nas diferentes parte das plantas. Aplicaram-se os métodos descritos nas secções 3.3.8.4 e 3.3.8.5. Os resultados obtidos encontram-se nas tabelas 4.10 a 4.14.

A produtividade de biomassa fresca foi muito semelhante em todos os vasos (tabela 10), excepto no vaso com Filtralite®NR, que foi bastante superior às restantes. Contrariamente às expectativas iniciais, tendo em conta o maior desenvolvimento da cana-de-açúcar no vaso com fragmentos de calcário durante o período de monitorização, a produtividade obtida neste vaso(1322 g) foi a menor de todas, sendo cerca de 50% inferior à produtividade obtida no vaso com Filtralite®NR (1996 g), que apresentou a maior produtividade de todas.

Tabela 4.10 – Produção de canas-de-açúcar nos vasos (biomassa fresca).

Sistema/vaso	Caules (g)	Folhas(g)	Raízes (g)	Total (g)
Basalto	1061	190	192	1443
Calcário	906	186	230	1322
Filtralite®NR	1517	287	192	1996
Tijolo	1041	266	261	1568

Na tabela 4.11 encontram-se os valores obtidos para a percentagem de massa seca que foram obtidos no presente trabalho, e que são ligeiramente inferiores aos valores encontrados na literatura, que variam entre 26,8 e 32,2%, para cana com 12 meses (Muchow et al., 1996), e entre 28,6 e 35,2% para cana com 9 meses (Allison e Pammenter, 2004).

Tabela 4.11 – Percentagem de massa seca nas diversas parte das canas-de-açúcar.

Sistema/vaso	Caules (%)	Folhas ^[1] (%)	Raízes (%)
Basalto	25,5	25,3	23,0
Calcário	26,2	26,5	24,9
Filtralite NR	24,9	26,0	22,3
Tijolo	25,8	27,0	22,9
Média ± DP	25,6 ± 0,5	26,2 ± 0,7	23,3 ± 1,1

[1] Determinada a partir da folha +3

A produção de cana-de-açúcar obtida nos quatro vasos está dentro dos valores obtidos para cultura tradicional em solo. A produção indicada na tabela 4.10 convertida para produtividade por área de cultivo corresponde a valores entre 129 e 217 ton ha⁻¹, para caules frescos, tendo em conta que a área superficial dos vasos é de 0,07 m² (tabela 4.12). Esta produtividade encontra-se dentro da gama obtida em sistemas tradicionais de cultivo de cana. 65 a 226 ton ha⁻¹, no Brasil (Agostinho e Ortega, 2012; Caione et al., 2011; Júnior et al., 2007; Muraro et al., 2011, Santos et al., 2009); 68 a 110 ton ha⁻¹, nos Estados Unidos da América (Gilbert et al., 2008); 60 a 167 ton ha⁻¹, na Austrália (Muchow et al., 1996; Robertson et al., 1996; Thorburn et al., 2011); 38 a 106 ton ha⁻¹, em África (Watson et al., 2011); e 68 a 149 ton ha⁻¹ no Paquistão (Maqsood et al., 2005).

Tabela 4.12 – Produtividade de caules de canas-de-açúcar e de sacarose.

Sistema/vaso	Sacarose do caldo (°Brix)	Massa fresca (ton ha ⁻¹)	Massa seca (ton ha ⁻¹)	Produtividade de sacarose (ton ha ⁻¹)
Basalto	19,9	151	38	19
Calcário	21,1	129	34	17
Filtralite NR	20,5	217	53	26
Tijolo	20,5	148	38	19
Média ± DP	20,5 ± 0,5	162 ± 38	41 ± 8	20 ± 4

A concentração de sacarose no suco extraído dos caules, ou seja, no caldo da cana, foi determinada de acordo com o método da descrito na secção 3.3.8.5 e os valores obtidos variaram entre 19,9 e 21,1 °Brix, sendo o valor mais baixo para a cana plantada no vaso com basalto e o valor mais elevado para a cana plantada no vaso com calcário (tabela 4.12).

Os valores obtidos no presente trabalho são da ordem de grandeza dos resultados encontrados na bibliografia consultada. Encontraram-se valores de °Brix entre 12,86 e 17,06 (Scarpari e Beauclair, 2008), entre 16,09 e 17,50 (Abayomi, 1987), entre 18,6 e 23,1 (Júnior et al., 2007) e entre 19,5 e 20,1 (Aude et al., 1992), para cana com 12 meses. Para cana com 8 meses, os valores variaram entre 21,50 e 21,97 (Caione et al., 2011). No entanto, importa sublinhar que as canas do presente trabalho foram analisadas com 24 meses de idade.

A produtividade de sacarose foi determinada com base na massa seca de caules e considerando 5 g de sacarose por cada grama de caule seco (secção 3.3.8.5) (Muchow et al., 1996; Robertson et al., 1999). Os valores obtidos variaram entre 17 e 26 ton ha⁻¹ (tabela 4.11)

e encontram-se dentro da gama de resultados reportados na literatura. Foram encontrados valores entre 24,7 e 25,5 ton ha⁻¹, para cana com 12 meses (Muchow et al., 1996) e entre 13,9 e 18,0 ton ha⁻¹, para cana com 9 meses (Allison e Pammenter, 2004).

4.3.3. Percentagem e acumulação de fósforo nas raízes, caules e folhas

A percentagem de fósforo nos tecidos vegetais das canas-de-açúcar foi determinada de acordo com os procedimentos descritos na secção 3.3.8.4. Os valores obtidos para as diferentes partes das canas-de-açúcar encontram-se na tabela 4.13.

Para as folhas foram obtidas percentagens de fósforo que variaram entre 0,143 e 0,211%, sendo o valor mais baixo para a cana plantada no vaso com basalto e o valor mais elevado para a cana plantada no vaso com tijolo. Estas percentagens de fósforo encontram-se dentro da gama de valores encontrados na literatura consultada e que variaram entre 0,14 e 0,25% para canas com 6 meses (Haslam e Allison, 1985; Lopez-Hernandez e Sequera, 2012; Reis e Cabala-Rosand, 1986); entre 0,10 e 0,22% para canas com 9 meses (Gallo e Hiroce, 1968; Haslam e Allison, 1985). Para folhas de canas com 12 meses, o valor encontrado na literatura foi de 0,10% (Haslam e Allison 1985).

Tabela 4.13 - Percentagem de fósforo, base seca, nas diversas parte das canas, produzidas nos vasos.

Sistema/vaso	Caules (%)	Folhas (%) ^[1]	Raízes (%)
Basalto	0,140	0,143	0,161
Calcário	0,138	0,147	0,161
Filtralite NR	0,149	0,202	0,136
Tijolo	0,144	0,211	0,163
Média ± DP	0,143 ± 0,005	0,176 ± 0,036	0,155 ± 0,013

[1] Determinada a partir da folha +3

As percentagens de fósforo obtidas para os caules variaram entre 0,138 e 0,149% (tabela 4.13). Estes valores são mais elevados do que os valores encontrados na literatura. Para os caules, foram encontrados na literatura valores de percentagens de fósforo entre 0,11 e 0,18 % para cana inteira (caules analisados conjuntamente com as folhas) com 8 meses, sendo

o valor mais baixo para canas sujeitas a 3 meses de alagamento (Gilbert et al., 2008) e valores entre 0,126 e 0,133% para caules de canas com 10 meses (Lopez-Hernandez e Sequera, 2012). Em relação à percentagem de fósforo nas raízes, não foram encontrados valores na literatura consultada.

A partir da biomassa vegetal produzida e das percentagens de fósforo em cada uma das partes das canas, calculou-se massa de fósforo acumulado pelas canas-de-açúcar. Os resultados obtidos variaram entre 70 e 110 kg P ha⁻¹ (tabela 4.14), sendo o valor mais baixo correspondente à cana cultivada no vaso com calcário e o valor mais elevado correspondente à cana cultivada no vaso com Filtralite®NR.

Os valores obtidos para a acumulação de fósforo pelas canas-de-açúcar estão de acordo com alguns resultados encontrados na literatura. Lopez-Hernandez e Sequera (2012) obtiveram valores de acumulação de fósforo que variaram entre 65 e 76 kg ha⁻¹, em canas com um ano. No entanto, outros investigadores obtiveram valores mais baixos. Oliveira et al. (2011) obtiveram valores entre 18,6 e 29,9 kg ha⁻¹, em estudos realizados com 11 variedades de cana-de-açúcar com um ano de idade e Oliveira et al. (2003) obtiveram valores entre 22 e 34 kg ha⁻¹, para 7 variedades diferentes de cana com 14 meses de idade.

Tabela 4.14 – Acumulação fósforo nas canas-de-açúcar produzidas nos vasos.

Vaso	Massa de fósforo acumulado (g)			Acumulação de P Caules+Folhas		Acumulação de P Cana inteira	
	Caules	Folhas	Raízes	No vaso (g)	Kg /ha	No vaso (g)	Kg/ha
Basalto	0,379	0,069	0,071	0,448	64	0,519	74
Calcário	0,328	0,072	0,092	0,400	57	0,492	70
Filtralite®NR	0,563	0,151	0,058	0,714	102	0,772	110
Tijolo	0,387	0,152	0,097	0,538	77	0,636	91

4.3.4. Discussão de resultados e conclusões

A partir dos resultados obtidos nos estudos com ZHC à escala laboratorial plantadas com cana-de-açúcar conclui-se que estas plantas se adaptam a ambientes alagados, atingindo níveis de desenvolvimento e produtividade semelhantes aos valores obtidos em culturas

tradicionais, em solo não alagado. Confirma-se assim as potencialidades de utilização destas plantas em ZHC para tratamento de efluentes.

As produtividades de caules limpos obtidas no presente trabalho, variaram entre 129 e 217 ton ha⁻¹, e situam-se entre as maiores produtividades obtidas em culturas tradicionais, assim como a acumulação de fósforo. A acumulação total de fósforo nas folhas e caules variou entre 70 e 110 kg P ha⁻¹, para um período de crescimento de dois anos. Estes valores são superiores à maioria dos resultados encontrados na literatura, que se situam entre 18,6 e 34 kg P ha⁻¹, para canas-de-açúcar com um ano.

A monitorização da remoção de fósforo foi realizada durante seis meses, entre Maio e Novembro de 2012, e embora as eficiências obtidas fossem baixas, entre 15 e 30%, deve ter-se em consideração a elevada carga hidráulica aplicada, pelo que os resultados obtidos permitem confirmar as potencialidades de utilização dos materiais de enchimento testados. Durante o período pós monitorização da remoção de fósforo, a cana plantada no vaso com enchimento de basalto desenvolveu-se bastante, acabando por atingir maior produtividade e por acumular mais fósforo do que a cana plantada no vaso com enchimento de calcário, que foi aquela que menos fósforo acumulou (tabela 4.14).

Os valores obtidos no presente trabalho para a acumulação de fósforo encontram-se dentro da gama de valores reportados para macrófitas tradicionais. A acumulação anual neste tipo de plantas situa-se entre 30 e 150 kg P ha⁻¹ (Brix, 1997). Conclui-se que a capacidade de acumulação de fósforo das canas-de-açúcar em ambientes alagados, encontra-se ao nível das macrófitas tradicionais, juntando-se ainda a mais valia da produção de uma cultura energética que facilmente se pode converter em bioetanol.

Relativamente à concentração de sacarose nos caules, os valores obtidos no presente trabalho variaram entre 19,9 e 21,1 °Brix, o que se encontra ao nível dos valores encontrados na literatura. Fora encontrados valores na gama 12,86 – 21,97 °Brix (Scarpari e Beauclair, 2008; Caione et al., 2011), embora para canas com 9 ou 12 meses, ou seja, mais novas do que aquelas do presente estudo. Em todo o caso, e tendo-se verificado uma boa adaptação à passagem do inverno, o ciclo cultural mais longo das canas do presente trabalho parece ter compensado as condições de clima menos favorável ao seu desenvolvimento, no sentido de se atingir uma maturação da cana para níveis de sacarose mais elevados e da mesma ordem de grandeza daqueles obtidos em canas com apenas um ano, mas em climas tropicais.

A produtividade média de sacarose situou-se entre 17 e 26 ton ha⁻¹, o que se encontra na gama de valores obtidos em cultivo convencional em solo, embora com ciclos culturais de menor duração. Foram encontrados na literatura valores na gama 13,9 – 25,5 ton ha⁻¹ (Muchow et al., 1996; Allison e Pammenter, 2004).

De entre os meios de enchimento testados, o calcário e o tijolo são aqueles que permitem um melhor compromisso entre preço, capacidade de remoção de fósforo e desenvolvimento das canas-de-açúcar. Sendo estes materiais desperdícios da construção, de baixo custo, a sua reutilização como meios de enchimento em ZHC traz ganhos económicos e ambientais, evitando-se a produção de meios de enchimento específicos para remoção de fósforo, como argilas expandidas. Evita-se ainda a deposição destes resíduos em aterros.

4.4. Leitos à escala piloto com meios de enchimento de argilas expandidas e canas-de-açúcar

Os dois tanques à escala piloto com meios de enchimento de Filtralite[®]MR e de Filtralite[®]NR estiveram em funcionamento contínuo e foram monitorizados quanto à remoção de fósforo durante 11 meses, desde Janeiro de 2012 a Novembro desse mesmo ano. Em Maio de 2012 foram plantadas 6 canas-de-açúcar em cada um dos tanques e fez-se a monitorização do seu desenvolvimento até Dezembro de 2012, altura em que se cortaram as canas, determinou-se a produtividade da cultura e a concentração de sacarose no caldo das canas. Calculou-se também a quantidade de fósforo acumulado nas canas-de-açúcar e o seu contributo para a eficiência de remoção de fósforo. Os valores experimentais relativos à monitorização da remoção de fósforo e à monitorização do desenvolvimento das canas-de-açúcar encontram-se no Anexo C.

4.4.1. Desenvolvimento e produtividade das canas-de-açúcar

As canas adaptaram-se bem e desenvolveram-se rapidamente nos dois tanques, com meios de enchimento de argila expandida (figuras 4.11 e 4.12). As dimensões das

canas-de-açúcar e a produtividade do tanque com Filtralite®NR superou aquela obtida no tanque com Filtralite®MR (figuras 4.11 a 4.14).

Nas figuras 4.13 e 4.14 encontram-se os gráficos relativos à monitorização do desenvolvimento das canas-de-açúcar, podendo observar-se um maior desenvolvimento nas plantas do tanque com enchimento de Filtralite®NR. Neste tanque, tanto a área foliar média de cada cana como a altura média dos caules são superiores aos valores obtidos para o tanque com enchimento de Filtralite®MR. Os diâmetros dos caules também são maiores, mas com uma diferença menos significativa. Os perfis de crescimento das folhas e dos caules seguem um padrão sigmoidal, à semelhança dos resultados encontrados na literatura (Lopez-Hernandez e Sequera, 2012).



Duas semanas após a muda dos tabuleiros de germinação, em Junho de 2012



Canas com 5 meses de idade, em Agosto de 2012

Figura 4.11 – Canas-de-açúcar, nos tanques com enchimentos de Filtralite®NR (à esquerda) e de Filtralite®MR (à direita), em diferentes fases de desenvolvimento.



Figura 4.12 – Canas-de-açúcar com 9 meses, no tanque com Filtralite®NR (à esquerda) e no tanque com Filtralite®MR (à direita). Novembro de 2012 (*Campus do IPT*).

O período de maior crescimento observou-se entre Julho e Setembro, ou seja, entre os 5 e os 7 meses de idade (150 e 220 dias após a plantação), o que está de acordo com os resultados de outros investigadores. Santos et al. (2009) obtiveram as maiores taxas de crescimento entre os 4 e os 8 meses, em canas plantadas na região de Alagoas, Brasil.

A partir de finais de Setembro verificou-se uma diminuição acentuada do crescimento, com a área foliar e a altura dos caules a estabilizarem (figuras 4.13 e 4.14). Com a estabilização no crescimento, as canas entraram na fase de maturação e acumulação de sacarose nos caules (Robertson et al., 1996; Mia, 2007). Os perfis de crescimento observados, e as dimensões das plantas, estão de acordo com resultados encontrados na bibliografia.

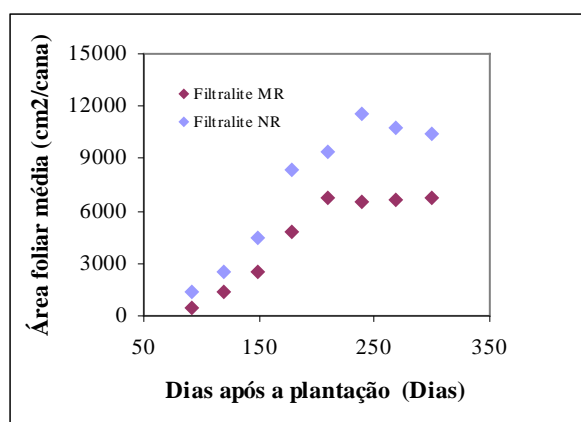


Figura 4.13 – Variação da área foliar média, por cana, durante o período do estudo.

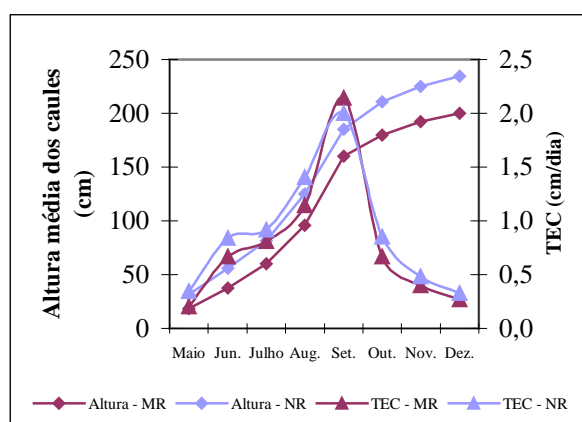


Figura 4.14 – Variação da altura média dos caules, e da sua taxa de alongamento, durante o período do estudo.

Para o tanque com Filtralite®MR, a taxa de alongamento dos caules (TEC) aumentou de 0,20 cm dia⁻¹ (Maio) até ao máximo de 2,14 cm dia⁻¹, em Setembro. Depois voltou a diminuir até 0,27 cm dia⁻¹, em Dezembro, na fase de maturação. No caso do tanque com Filtralite®NR, a TEC aumentou de 0,35 cm dia⁻¹ (Maio) até ao máximo de 2,00 cm dia⁻¹, em Setembro, voltando depois a diminuir até 0,33 cm dia⁻¹, em Dezembro, na fase de maturação.

O maior valor máximo da TEC foi atingido nas canas do tanque com Filtralite®MR (2,14 cm dia⁻¹) (figura 4.32), mas os valores iniciais da TEC, assim como o seu valor médio para todo o período de monitorização foram mais elevados nas canas do tanque com Filtralite®NR, confirmando-se a melhor adaptação das plantas a este tipo de argila.

Os valores máximos da TEC obtidos no presente trabalho são próximos dos valores reportados na literatura, que variam entre 0,91 e 2,0 cm dia⁻¹ (Oliveira et al., 2005; Ramesh, 2000; Santos et al., 2009; Silva et al., 2012).

Na tabela 4.15 encontram-se os valores relativos à última monitorização das canas-de-açúcar, antes do seu corte em Dezembro de 2012. As alturas dos caules encontram-se dentro da gama de valores encontrados na literatura consultada, e que variam entre 118 e 222 cm para canas com idades entre 8 e 9 meses (Caione et al., 2011; Santos et al., 2009). No entanto, os diâmetros obtidos são superiores àqueles obtidos por Caione et al. (2011), que se situaram entre 21,8 e 22,0 mm.

Tabela 4.15 – Valores médios da última monitorização das canas-de-açúcar, antes do corte em Dezembro de 2012.

ZHC piloto (tanques)	Caules		Folhas			
	Altura (cm)	Diâmetro (mm)	Área foliar (cm ² cana ⁻¹)	Área foliar total (cm ²)	IAF (m ² m ⁻²)	Área folhas +3 (cm ²)
Filtralite®MR	200 ± 22	28,34 ± 1,85	6781 ± 961	67807	6,8	606 ± 41
Filtralite®NR	235 ± 55	28,88 ± 5,87	10374 ± 806	155604	15,7	695 ± 70

Relativamente ao índice de área foliar (IAF), os valores reportados na literatura, para canas com idades entre 9 meses e um ano, variam entre 1,66 e 8 m² m⁻² (Gilbert et al., 2008; Robertson et al., 1996; Santos et al., 2009; Silva et al., 2012). No presente trabalho, o valor obtido para as canas plantadas na Filtralite®MR encontra-se dentro desta gama de valores, mas para as canas plantadas na Filtralite®NR foi atingido um valor bastante mais elevado, cerca do dobro (tabela 4.15).

Na tabela 4.16 encontram-se os valores obtidos para as produtividades de cana-de-açúcar e de sacarose, assim como para a concentração de sacarose no caldo das canas (°Brix), segundo os procedimentos descritos na secção 3.3.8.5.

Para o cálculo da quantidade de massa seca dos caules utilizou-se a média dos valores de percentagem de massa seca dos caules produzidos nos vasos com enchimentos de Filtralite®NR de tijolo (25,4%), pois para as canas das ZHC piloto com Filtralite®MR e com Filtralite®NR não foram realizados ensaios para determinação da percentagem de massa seca.

Tabela 4.16 – Produtividade de cana-de-açúcar e de sacarose nos tanques com Filtralite.

ZHC piloto (tanques)	Nº de canas		Produção (kg)		Sacarose (°Brix)	Produtividade dos caules (ton/ha)		
	Inicial	Final	Caules	Folhas		Massa fresca	Massa seca	Sacarose
Filtralite®MR	6	10	6	2,6	14,1 ± 0,8	50	13	6,5
Filtralite®NR	6	18	19	7,4	12,9 ± 0,7	158	40	20

A produtividade de caules no tanque com Filtralite®NR foi cerca de três vezes superior àquela obtida no tanque com Filtralite®MR. A produtividade de caules foi 50 ton ha⁻¹ para o tanque com Filtralite®MR e de 158 ton ha⁻¹ para o tanque com Filtralite®NR. Quando se considera a totalidade de biomassa vegetal produzida (caules e folhas) a produtividade correspondente foi de 72 ton ha⁻¹ e de 220 ton ha⁻¹, para os tanques com Filtralite®MR e com Filtralite®NR, respectivamente. A diferença de produtividade obtidas nos dois tanques é notória quando se comparam os caules produzidos nos dois sistemas (figuras 4.15 e 4.16).

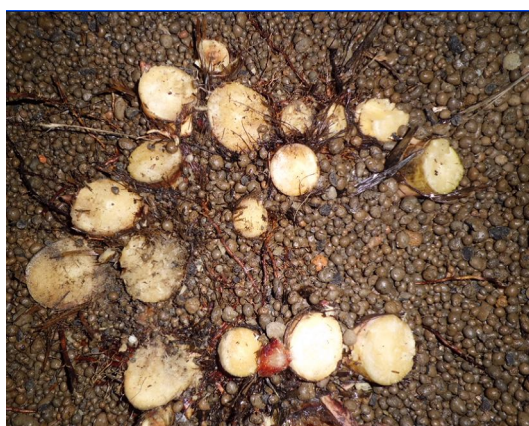


Figura 4.15 – Caules de cana-de-açúcar cortados no tanque com Filtralite®NR (as esferas de argila têm diâmetros na gama 3 – 8 mm).



Figura 4.16 – Caules de cana-de-açúcar produzidos no tanque com Filtralite®NR (à esquerda) e no tanque com Filtralite®MR (à direita).

4.4.2. Eficiência da remoção de fósforo

Na figura 4.17 encontram-se representadas as eficiências médias mensais de remoção de fósforo total e a concentração média de fósforo no efluente a tratar, para o ano de 2012. Na figura 4.18 estão representadas as eficiências médias mensais de remoção de fósforo em simultâneo com a taxa de crescimento das canas, em termos de TEC, apenas para o tanque com Filtralite®NR. Os valores experimentais encontram-se tabelados no Anexo C.

A eficiência média de remoção de fósforo desde Janeiro até Novembro de 2012 foi de $55,2 \pm 15,2\%$, para o tanque com Filtralite®MR e foi de $51,0 \pm 18,9\%$, para o tanque com Filtralite®NR, observando-se valores mais elevados para os meses mais quentes e que coincidem com os períodos de maior crescimento das canas-de-açúcar, ou seja desde Julho até Setembro (figuras 4.14, 4.17 e 4.18). Durante este período, para o tanque com Filtralite®MR a remoção média de fósforo foi de $69,0 \pm 11,9\%$ e para o tanque com Filtralite®NR foi de $69,5 \pm 14,3\%$, com valores máximos de remoção de fósforo próximos dos 80%, que se verificaram durante o mês de Agosto nos dois tanques.

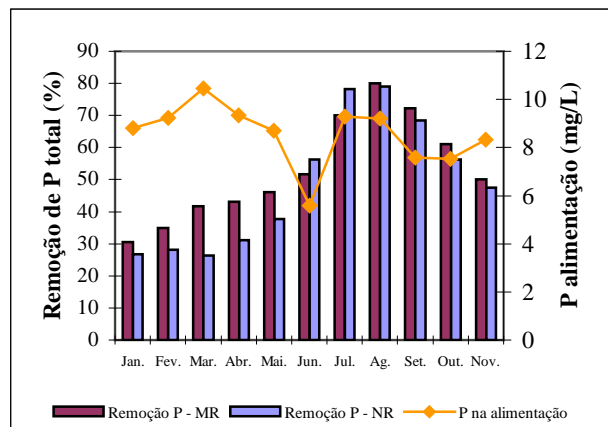


Figura 4.17 – Variação da eficiência de remoção de fósforo nos tanques com Filtralite, em 2012.

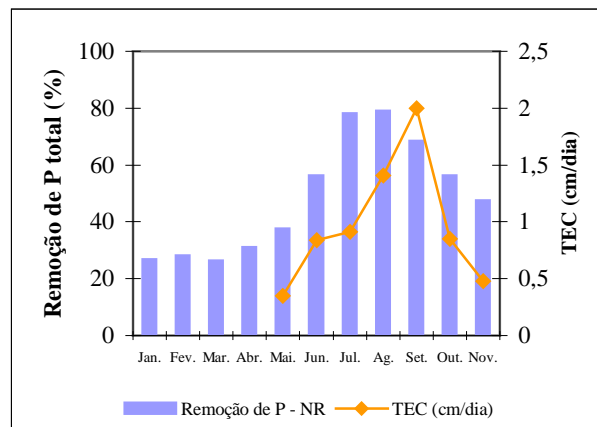


Figura 4.18 – Variação da eficiência de remoção de fósforo e da taxa de alongamento dos caules das canas-de-açúcar, para o tanque com Filtralite®NR, em 2012.

Através de balaços mássicos abrangendo todo o período de monitorização das ZHC determinou-se a quantidade total de fósforo removido do efluente e retido nos sistemas, estando parte deste fósforo acumulado nas canas de açúcar.

Na tabela 4.17 encontram-se as quantidades de fósforo removidas nos dois tanques desde Janeiro até Novembro de 2012. A quantidade total de fósforo removido no tanque com

Filtralite®MR foi de 61,05 g e no tanque com Filtralite®NR foi de 55,23 g, sendo os meses de Julho Agosto aqueles em que se verificaram as maiores remoções de fósforo.

Tabela 4.17 - Quantidade (g) de fósforo removido nas ZHC com enchimento de Filtralite, em 2012.

ZHC piloto	Jan.	Fev.	Mar.	Abr.	Mai.	Jun.	Jul.	Ag.	Set.	Out.	Nov.	Total
Filtralite®MR	3,9	4,16	5,39	4,92	4,91	3,52	8,08	9,05	6,95	5,72	4,45	61,05
Filtralite®NR	2,76	3,37	3,40	3,55	4,01	3,32	9,01	9,01	6,65	5,24	5,05	55,23

4.4.3. Acumulação e remoção de fósforo pelas canas-de-açúcar

Na tabela 4.18 encontram-se os valores obtidos para a remoção de fósforo nas duas ZHC piloto, assim como a massa de fósforo acumulado pelas canas-de-açúcar e o correspondente contributo para a eficiência de remoção de fósforo.

Para as canas destes sistemas piloto não foram determinadas as percentagens de massa seca nem de fósforo. Assim, consideraram-se os valores médios, obtidos a partir dos valores determinados para as canas produzidas nos vasos com argila expandida e fragmentos de tijolo. Deste modo, para os caules considerou-se 25,4% para a percentagem de massa seca e 0,147% para a percentagem de fósforo. Para as folhas considerou-se 26,5% para a percentagem de massa seca e 0,207% para a percentagem de fósforo. A partir destes valores calcularam-se as quantidades de fósforo acumulado nos caules e nas folhas, tendo em conta a produtividade respectiva (tabela 4.16).

Tabela 4.18 – Eficiência média de remoção de fósforo e contributo das canas-de-açúcar, nos tanques com enchimentos de Filtralite, em 2012.

ZHC piloto (tanques)	Remoção de P em 2012		Acumulação P nas canas (g)		Contributo das canas para a remoção de fósforo (%)
	Eficiência média (%)	Massa de P (g)	Caules	Folhas	
Filtralite®MR	55,2 ± 15,2	61,05	2,24	1,43	6,0
Filtralite®NR	51,0 ± 18,9	53,23	7,09	4,06	21,0

A quantidade de fósforo acumulado nas canas (caules e folhas) do tanque com Filtralite®MR foi de 3,67 g e esta acumulação correspondeu a 6,0% do fósforo retido no sistema. As canas do tanque com Filtralite®NR acumularam 11,15 g de fósforo, o que

corresponde a 21,0% do fósforo retido no sistema. Estas percentagens traduzem o contributo das canas-de-açúcar para a eficiência de remoção de fósforo durante o ano de 2012.

A acumulação de fósforo nas canas do tanque com Filtralite®MR corresponde a uma remoção de 30,6 kg P ha⁻¹, e para o tanque com Filtralite®NR corresponde a uma remoção de 92,9 kg P ha⁻¹, considerando a área superficial do tanque de 1,2 m². Estes valores são superiores aos resultados obtidos por Oliveira et al. (2010) que obtiveram resultados entre 25,2 e 30,1 kg P ha⁻¹ para cana-planta com 12 meses de idade em culturas irrigadas. A idade das plantas poderá ser uma das razões para os resultados do presente trabalho serem superiores, uma vez que, embora a biomassa vegetal acumulada aumente com a idade das plantas, a percentagem de fósforo nas partes aéreas vai diminuindo, não só na cana-de-açúcar (Gallo et al., 1962) mas também nas macrófitas (Kadlec e Wallace, 2009). Assim, dependendo de cada situação em particular, poderá sobrepor-se a diminuição da percentagem de fósforo ou o aumento da biomassa vegetal produzida.

Os valores de acumulação de fósforo nos caules e folhas das canas-de-açúcar estão dentro dos valores previstos para as macrófitas emergentes tradicionalmente utilizadas em ZHC, que variam entre 30 e 150 kg P ha⁻¹, por ano (Brix, 1997), pelo que se conclui que a utilização de canas-de-açúcar em ZHC, em vez das tradicionais macrófitas, não diminui a eficiência de remoção de fósforo nestes sistemas de tratamento.

4.4.4. Discussão de resultados e conclusões

Esta parte do trabalho foi realizada numa fase ainda bastante exploratória do projecto, ainda com muitas dúvidas quanto à sua conclusão, com sucesso, e segundo as linhas de investigação e objectivos propostos inicialmente, uma vez que a utilização de canas-de-açúcar em ZHC para tratamento de efluentes se apresentava como uma proposta completamente inovadora, pois não se trata de uma planta típica de zonas húmidas. Para além disso, é uma cultura típica de climas tropicais e semi-tropicais. Assim, no projecto que se propunha desenvolver, as canas-de-açúcar seriam sujeitas a diversas condições potencialmente geradoras de stress nas plantas, como o cultivo em leitos alagados e em clima pouco favorável.

De facto, o principal objectivo nesta fase do trabalho era verificar se as canas-de-açúcar se adaptariam a substratos inundados e avaliar o seu grau de

desenvolvimento. Ao mesmo tempo seriam produzidas novas canas-de-açúcar, em quantidade e qualidade suficientes para serem utilizadas no ano seguinte, em fases posteriores do projecto, nos tanques com os enchimentos também seleccionados neste trabalho (tijolo e calcário). As expectativas iniciais confirmaram-se, dado se ter verificado que a cana-de-açúcar se adaptou e desenvolveu bem nas ZHC piloto, tendo assim potencialidade para ser utilizada em vez das tradicionais macrófitas

A eficiência de remoção de fósforo, não era nesta fase do trabalho a maior prioridade, uma vez que se reutilizaram meios de enchimento de projectos anteriores já concluídos. Antes de terem sido plantadas as canas-de-açúcar, os tanques piloto já estavam em funcionamento há cerca de 10 anos, como unidades de controlo sem plantas, no âmbito de estudos anteriores (Mateus et al., 2012b), apresentando uma eficiência média de remoção de fósforo no final de 2011 de 40% para a ZHC com enchimento de Filtralite®NR e de 58% para a ZHC com enchimento de Filtralite®MR.

Durante o ano de 2012, e já com as canas-de-açúcar que se plantaram em final de Maio, a eficiência média de remoção de fósforo foi de cerca de 51% para a ZHC com Filtralite®NR e de cerca de 55% para a ZHC com Filtralite®MR, incluindo o período desde Janeiro a Novembro. No caso da ZHC com Filtralite®NR isto corresponde a um aumento de eficiência de 11%, relativamente a 2011. No caso da ZHC com Filtralite®MR não se observou um aumento de eficiência, mas sim uma diminuição, pois passou de 58% em 2011, para 55% em 2012. No entanto, estes resultados não significam que a presença das canas-de-açúcar não tenham contribuído para a melhoria da eficiência de remoção de fósforo neste sistema piloto, pois sem as plantas é provável que se tivesse obtido uma eficiência média em 2012 inferior a 55%. No entanto, a melhoria da eficiência não terá sido tão significativa, nem suficientemente elevada, para ultrapassar os 58% obtidos em 2011.

Os resultados obtidos para a eficiência de remoção de fósforo nestas unidades piloto sublinham a importância da presença de plantas nos leitos com meios de enchimento com menores capacidades adsorventes (Kadlec e Wallace, 2009). A Filtralite®NR tem uma capacidade de adsorção de fósforo inferior à da Filtralite®MR, mas a maior produtividade de cana-de-açúcar e a respectiva acumulação de fósforo nos caules e nas folhas que foram obtidas no tanque com enchimento de Filtralite®NR, traduziu-se num aumento de eficiência de remoção de fósforo neste sistema que ultrapassou o nível de desempenho obtido no ano anterior (em 2011), antes da plantação das canas-de-açúcar.

Durante o ano de 2012, as canas-de-açúcar plantadas no tanque com Filtralite®MR assimilaram nas suas folhas e caules 3,67 g de fósforo, enquanto que as canas do tanque com Filtralite®NR acumularam uma quantidade superior, de 11,15 g, para a mesma carga de fósforo fornecida na alimentação dos dois sistemas.

Aparentemente, uma menor capacidade de adsorção de fósforo da Filtralite®NR terá sido compensada pela maior absorção de fósforo pelas canas, que deram um contributo significativo para a remoção total de fósforo (21%; tabela 4.18). No caso do tanque com Filtralite®MR a maior capacidade de adsorção e a maior energia de adsorção (secção 4.1.2.3), de fósforo pelo meio de enchimento terão dificultado a libertação de nutrientes e limitado o acesso das raízes das canas ao fósforo existente na solução aquosa e na superfície da matriz sólida, levando a uma menor acumulação de fósforo nas canas-de-açúcar produzidas neste tanque.

A maior capacidade de remoção de fósforo da Filtralite®MR poderá estar associada a mecanismos de ligação mais fortes como sejam a adsorção química, precipitação e permuta iónica, o que terá dificultado a libertação dos nutrientes (desorção) e a sua posterior utilização pelas canas-de-açúcar, ao contrário do que parece ter ocorrido na Filtralite®NR. O valor obtido para a energia de adsorção da Filtralite®MR foi de $7,6249 \text{ kJ mol}^{-1}$ e para a Filtralite®NR foi de $7,2548 \text{ kJ mol}^{-1}$ (secção 4.1.2.3).

As produtividades de cana-de-açúcar obtidas encontram-se dentro da gama de valores obtidos em culturas tradicionais, em solo. A produtividade de sacarose obtida para as canas do tanque com Filtralite®NR encontra-se dentro da gama de valores encontrados na literatura, enquanto que para o tanque com Filtralite®MR, a produtividade de sacarose é inferior aos valores reportados na literatura. Isto é decorrente da concentração em sacarose (°Brix) obtida neste trabalho ser inferior à generalidade dos valores obtidos em canas-de-açúcar para processamento industrial e que normalmente rondam os 20 °Brix. No caso deste trabalho os valores obtidos foram 12,9 °Brix, para a Filtralite®NR e 14,1 °Brix, para a Filtralite®MR.

4.5. Leitões à escala piloto com meios de enchimento de calcário e de tijolo e canas-de-açúcar

Nesta secção apresentam-se conjuntamente os resultados obtidos para as quatro ZHC piloto estudadas, por forma a facilitar a comparação e a análise dos mesmos, assim como as correspondentes conclusões. Estes sistemas foram montados em Maio de 2013 e foram monitorizados desde essa altura até Novembro de 2014. Esta monitorização foi feita relativamente à remoção de fósforo e ao desenvolvimento das canas, durante dois ciclos de produção da cana-de-açúcar, referentes ao ano de 2013 e de 2014.

As canas-de-açúcar foram plantadas em Junho de 2013, com três meses de idade. Foram então plantadas 12 canas num tanque com meio de enchimento de fragmentos de tijolo e outras 12 canas num segundo tanque com meio de enchimento de fragmentos de calcário. Foram deixados dois tanques sem canas, cada um com um tipo de enchimento em estudo, que funcionaram como sistemas de controlo. Em Novembro de 2013 e em Novembro de 2014 as canas foram cortadas, com 9 meses de idade em cada corte, e determinou-se a produtividade da cultura, a concentração de sacarose no caldo, a quantidade de fósforo acumulado nas canas e o seu contributo na remoção total de fósforo.

Os valores experimentais relativos à monitorização da remoção de fósforo e ao desenvolvimento das canas-de-açúcar encontram-se no Anexo D.

Os resultados e valores médios que são apresentados nas tabelas e ao longo do texto encontram-se na forma média \pm desvio padrão.

4.5.1. Primeiro ano: ciclo de cana-planta

O ciclo de cana-planta diz respeito ao primeiro ciclo de produção da cultura, no qual as canas-de-açúcar se desenvolvem a partir da germinação de toletes colocados no solo. Este ciclo decorreu desde Maio de 2013 até final de Novembro do mesmo ano.

As quatro unidades piloto utilizadas operaram em contínuo e as características médias do efluente tratado, desde Maio até Novembro de 2013 foram as seguintes: concentração de fósforo total de $10,36 \pm 1,96 \text{ mg L}^{-1}$; concentração de azoto total de $30,02 \pm 5,12 \text{ mg L}^{-1}$; CQO de $40 \pm 4 \text{ mg L}^{-1}$ e valor de pH de $7,71 \pm 0,15$.

4.5.1.1. Adaptação e desenvolvimento das canas-de-açúcar

A monitorização do desenvolvimento das canas-de-açúcar foi feita apenas no primeiro ano, ou seja, em 2013, correspondente ao ciclo de cana-planta, segundo Utilizaram-se os procedimentos descritos na secção 3.3.8.3.

Verificou-se que as canas-de-açúcar se adaptaram bem aos leitos inundados, tanto no tanque com fragmentos de tijolo (T1) como no tanque com fragmentos de calcário (T3). Ao fim de duas semanas após a plantação nos tanques, o aspecto apresentado pelas canas permitiu concluir que já estavam enraizadas, pois as folhas, até aí sem alteração de tamanho, começaram a desenvolver-se e apresentavam um tom verde intenso (figura 4.19).



Figura 4.19 - Canas-de-açúcar em diferentes fases de desenvolvimento, plantadas nas unidades piloto com enchimentos de tijolo (tanque à esquerda) e de calcário (tanque à direita), em 2013.

Embora se tenham adaptado bem aos dois meios de enchimento, observou-se que as canas plantadas no leito com fragmentos de tijolo se tinham adaptado melhor, tendo-se desenvolvido mais do que as canas plantadas no tanque com fragmentos de calcário. Em final

de Agosto, cerca de 3 meses após a plantação nos leitos inundados, as diferenças de desenvolvimento eram bastante evidentes, como se pode verificar na figura 4.19.

Os resultados da monitorização do desenvolvimento das canas (figuras 4.20 a 4.23) confirmam o que foi referido anteriormente. As canas foram plantadas no tanque T1 e no tanque T3 em Junho, com 3 meses de idade, tendo sido seleccionadas plantas de aspecto saudável e com um grau de desenvolvimento semelhante.

As diferenças de desenvolvimento entre as canas plantadas no tanque T1 e no tanque T3 começaram a notar-se por volta dos 4 meses de idade (ao fim de 1 mês após a muda), quer na altura dos caules (figura 4.20) quer na área foliar (figura 4.23), e um pouco mais cedo no diâmetro dos caules (figura 4.22).

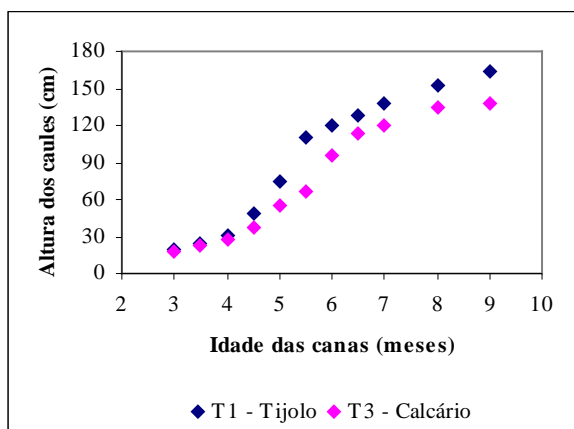


Figura 4.20 – Variação da altura média dos caules da cana-planta com a sua idade.

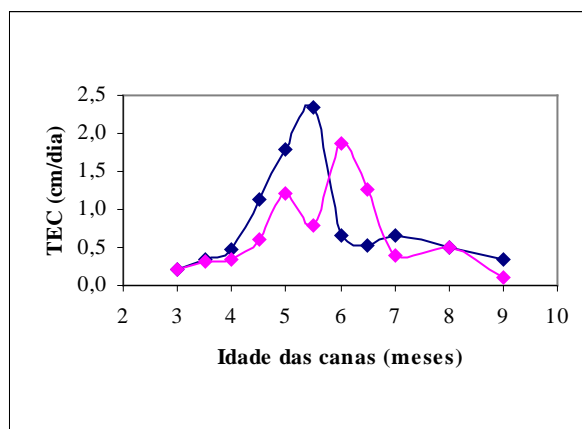


Figura 4.21 – Variação da taxa média de alongamento dos caules (TEC) da cana-planta com a sua idade.

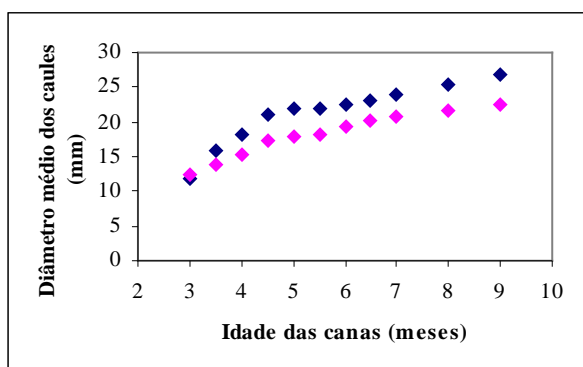


Figura 4.22 – Variação do diâmetro médio dos caules da cana-planta com a sua idade.

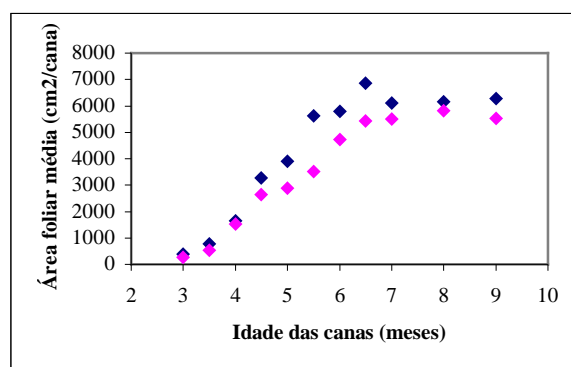


Figura 4.23 – Variação da área foliar média da cana-planta com a sua idade.

Os períodos de maior crescimento verificaram-se entre os 4 e os 7 meses, para as canas dos dois tanques. No entanto, as canas do tanque T1 atingiram uma maior taxa de

crescimento dos caules, do que se verificou com as canas do tanque T3, tal como se pode verificar a partir da figura 4.21.

Até aos 4 meses a TEC variou entre 0,20 e 0,47 cm dia⁻¹. Entre os 7 e os nove meses, o crescimento abrandou e a TEC variou desde 0,67 até 0,10 cm dia⁻¹. As canas-de-açúcar plantadas no tanque T1 atingiram um valor máximo de TEC de 2,33 cm dia⁻¹ aos 5,5 meses de idade, enquanto as canas plantadas no tanque T3 atingiram o máximo correspondente de 1,87 cm dia⁻¹ aos 6 meses de idade, ou seja, desenvolveram-se menos e mais tardiamente. Para além disto, as canas do tanque T3 apresentam um retrocesso na taxa de alongamento dos caules por volta dos 5,5 meses de idade (figura 4.38), não tendo sido encontrada explicação para este facto.

O perfil de crescimento está de acordo com resultados encontrados na literatura, assim como as taxas de maior crescimento, em termos de alongamento dos caules (TEC), que variam entre 0,91 e 2,0 cm dia⁻¹ (Lopez-Hernandez e Sequera, 2012; Oliveira et al., 2005; Ramesh, 2000; Santos et al., 2009; Silva et al., 2012). No entanto, os valores máximos de TEC obtidos neste trabalho (figura 4.21) são superiores à generalidade dos valores reportados noutros estudos, embora muito próximos dos resultados obtidos por Oliveira et al. (2005) e por Silva et al. (2012).

Ramesh (2000) estudou diversas variedades de cana-de-açúcar na Índia, sujeitas a diferentes níveis de stress hídrico e observou três fases de crescimento: na primeira fase, entre os 2 e os 3 meses após a plantação, designada por fase de formação, a TEC foi de 0,85 cm dia⁻¹; na segunda fase, entre os 3 e os 8 meses após a plantação, designada por fase de grande crescimento, a TEC foi de 1,12 cm dia⁻¹; na terceira fase, entre os 8 e 12 meses, designada por fase de maturação, a TEC foi de 0,57 cm dia⁻¹.

Santos et al. (2009) estudaram o efeito da adição de fertilizantes em culturas de cana-de-açúcar, na região canavieira de Alagoas, Brasil. Verificaram que as maiores taxas de crescimento ocorreram entre os 4 e os 8 meses de idade e obtiveram valores máximos de TEC de 0,91 cm dia⁻¹, em canas com 5 meses (sem adubação), e de 1,25 cm dia⁻¹ em canas com 6 meses (com adubação).

Oliveira et al. (2005) avaliaram o desenvolvimento de cana-de-açúcar no Estado do Paraná, num ciclo de produção de 16,5 meses, em três variedades de cana. Obtiveram valores máximos de TEC entre 1,6 e 2,0 cm dia⁻¹, na cana-planta por volta dos 10 meses de idade.

Silva et al. (2012) avaliaram o desenvolvimento de cana-soca em culturas irrigadas no Brasil. O valor máximo de TEC obtido foi de 1,837 cm dia⁻¹, aos 7,5 meses após o corte das canas de primeiro ciclo e diminuiu depois até 0,5 cm dia⁻¹, aos 12 meses após o corte. Neste caso, o estudo foi feito em canas-de-açúcar de segundo ciclo, e não em cana-planta. No entanto, este é o valor mais próximo dos resultados obtidos no presente trabalho.

No presente trabalho, as canas-de-açúcar foram cortadas com 9 meses. Na altura do corte as diferenças de desenvolvimento nas canas plantadas no tanque T1 e no tanque T3 eram significativas, tal como se pode verificar a partir dos valores da tabela 4.19. Estas diferenças verificaram-se não só em termos das dimensões médias das canas, que são mais elevadas nas canas plantadas no enchimento de tijolo (T1), como ao nível dos desvios obtidos para as diversas dimensões medidas, que são mais elevadas nas canas plantadas no enchimento de calcário (T3).

Isto significa que as canas mais desenvolvidas e com dimensões mais uniformes são aquelas do tanque T1 (tijolo) e as canas menos desenvolvidas e com dimensões mais heterogéneas cresceram no tanque T3 (calcário). Isto poderá dever-se à maior dificuldade de enraizamento das canas no substrato de calcário, pois as dimensões dos fragmentos eram superiores às dimensões dos fragmentos de tijolo e ainda devido à maior formação de correntes preferenciais e de zonas mortas no enchimento de calcário. Estas condições poderão dificultar o acesso de algumas raízes das canas-de-açúcar aos nutrientes transportados pelo efluente que atravessa os leitos.

No caso do tanque T1, a hidráulica de escoamento permite uma distribuição mais homogénea de efluente, e de nutrientes, por todo o leito, o que poderá explicar o desenvolvimento maior e mais homogéneo das canas plantadas nesse tanque.

Tabela 4.19 – Valores médios da última monitorização da cana-planta antes do corte, em Nov. de 2013.

ZHC piloto (tanques)	Caules		Folhas			
	Altura (cm)	Diâmetro (mm)	Área foliar (cm ² cana ⁻¹)	Área foliar total (cm ²)	IAF (m ² m ⁻²) ^[1]	Área folhas +3 (cm ²)
T1-Tijolo + canas	163 ± 10	26,69 ± 2,03	6290 ± 1114	138391	14,0	533 ± 68
T3-Calcário + canas	138 ± 32	22,57 ± 2,98	5523 ± 1374	76195	7,7	465 ± 83

[1] IAF = Área foliar/área do leito (Santos et al., 2009)

As alturas médias dos caules obtidos no presente trabalho (138 e 163 cm) encontram-se dentro da gama de valores reportados por Santos et al. (2009) que obtiveram

alturas entre 118 e 199 cm para cana-planta com 9 meses, sem e com aplicação de fertilizantes, respectivamente. Mas são inferiores aos valores reportados por Caione et al. (2011), que obtiveram resultados entre 192 e 222 cm, em cana-planta com 8 meses, cultivada na zona de Cerrado, no Estado de Mato Grosso, Brasil.

Por outro lado, os valores obtidos no presente trabalho para os diâmetros médios das canas (22,6 e 26,7 mm) são superiores aos resultados de Caione et al. (2011), que obtiveram diâmetros entre 21,8 e 22,0 mm.

Relativamente ao desenvolvimento das folhas (figura 4.23 e Anexo D), os resultados obtidos no presente trabalho correspondem a um perfil de variação semelhante àquele descrito na literatura, com uma fase de desenvolvimento mais lento, normalmente até aos 3 meses, seguido de um período de crescimento rápido e finalmente uma fase de estabilização (Santos et al., 2009; Silva et al., 2012).

Na fase final de desenvolvimento, entre o 6 e os 7 meses, poderá ocorrer um decréscimo do IAF, antes da fase de estabilização. Depois dessa fase, as canas entram numa fase de maturação e concentração de sacarose nos caules, acompanhado do envelhecimento de algumas folhas e menor rapidez no desenvolvimento de folhas novas. Santos et al. (2009) reportam este decréscimo em canas com 10 meses e Robertson et al. (1996) em canas a partir dos 8 meses. Por outro lado, os resultados de Farias et al. (2012) reflectem o mesmo fenómeno, em canas com 10 meses cultivadas sem irrigação, e em canas irrigadas com idades entre os 5 e os 6 meses.

Os valores de IAF obtidos no presente trabalho (tabela 4.19) são superiores aos valores reportados por Santos et al. (2009), que obtiveram resultados entre 3 e 4 m² m⁻², e por Farias et al. (2012), que obtiveram valores entre 1,66 e 2,99 m² m⁻². Farias et al. (2012) avaliaram o efeito de diferentes níveis de irrigação em culturas de cana no Estado de Paraíba, Brasil. Obtiveram valores de IAF mais elevados nas culturas sujeitas a maior irrigação, tendo o estudo sido realizado com cana-planta de 9 meses de idade.

No entanto, os valores obtidos no presente trabalho são mais próximos dos valores obtidos por Robertson et al. (1996), cujos resultados variaram entre 5 e 8 m² m⁻², também em cana-planta com 9 meses de idade. O estudo de Robertson et al. (1996) desenvolveu-se em Queensland, na Austrália, em zona de clima tropical.

Os valores da área foliar média por cada cana-de-açúcar obtidos neste trabalho (5523 e 6290 cm² cana⁻¹) são da mesma ordem de grandeza dos valores obtidos por Robertson et al. (1996), cujos resultados variaram entre 4000 e 6000 cm² cana⁻¹.

Confirma-se assim, a capacidade de adaptação e desenvolvimento das canas-de-açúcar em leitoa alagados com meios de enchimento não convencionais, neste caso fragmentos de tijolo e fragmentos de calcário, embora com melhores resultados no leito com tijolo.

4.5.1.2. Percentagem de massa seca e de fósforo nas partes aéreas da cana-planta

Na tabela 4.20 encontram-se os valores obtidos para as percentagens de massa seca e de fósforo, nas partes aéreas das canas-de-açúcar cortadas com 9 meses de idade. Foram aplicados os procedimentos descritos na secção 3.3.8.4.

As percentagens de massa seca obtidas para os caules (21,5 e 21,8%) são um pouco inferiores aos valores reportados na literatura e que variam entre 26,8 e 32,2% (Muchow et al., 1996; Robertson et al., 1999). No entanto, deve ter-se em conta que os valores encontrados na literatura dizem respeito a canas com 12 meses e que a percentagem de massa seca aumenta com a idade das plantas.

Robertson et al. (1999) avaliaram o efeito da falta de água no desenvolvimento e produtividade de canas-de-açúcar cultivadas em zona de clima tropical semi-árido, no Nordeste da Austrália. Para cana-planta com 12 meses de idade, os valores obtidos para as percentagens de massa seca, foram de 29%, para culturas com falta de água na fase de alongamento dos caules, entre os 4 e 7 meses de idade (FAO, 2013; Aude, 1993; Mia 2007; Wood et al., 1996) e de 31% para culturas bem irrigadas.

Tabela 4.20- Percentagens de massa seca e de fósforo nas partes aéreas da cana-planta com 9 meses.

ZHC piloto (tanques)	Caules		Folhas	
	Massa seca (%)	Fósforo (%)	Massa seca (%)	Fósforo (%)
T1-Tijolo + canas	21,54 ± 0,89	0,199 ± 0,036	25,75 ± 1,65	0,306 ± 0,043
T3-Calcário + canas	21,78 ± 0,92	0,197 ± 0,033	25,23 ± 0,87	0,298 ± 0,039

As diferenças obtidas entre os resultados do presente trabalho e os resultados encontrados na literatura poderão estar em diversos factores, tais como condições de cultivo,

as variedades de cana-de-açúcar e as metodologias utilizadas, por exemplo, na determinação da percentagem de massa seca, de onde se salienta o grau de trituração dos caules, que poderá ter sido diferente, e as temperaturas de secagem.

Neste trabalho as amostras de caules triturados foram secas a 60°C, durante 48 horas, e no estudo de Robertson et al. (1999), a temperatura de secagem foi de 80°C, não havendo indicação do tempo de secagem.

Santos et al. (2009) apontam o desenvolvimento de elevada área foliar, traduzido em valores elevados de IAF, como uma das causas para o desenvolvimento de baixa percentagem de massa seca dos caules, referindo que o auto-sombreamento das canas-de-açúcar reduz a taxa fotossintética de toda a área foliar e causa uma diminuição no crescimento e maturação dos caules. Esta poderá ser também uma das causas que conduziu a valores mais baixos de percentagens de massa seca obtidos neste trabalho, quando comparados com os valores encontrados na literatura consultada, para além dos aspectos já referidos tais como a variedade e a idade das canas-de-açúcar.

Relativamente à percentagem de fósforo nos caules (0,20%), os valores obtidos neste trabalho (tabela 4.20) são cerca de 52% superiores aos valores obtidos por Oliveira et al. (2010). Estes investigadores analisaram a percentagem de fósforo em caules de onze variedades canas-de-açúcar com um ano de idade, em primeiro ciclo de produção (cana-planta) em plantações com irrigação. Os valores obtidos variaram entre 0,10 e 0,17%, com um valor médio de 0,13%.

Os valores obtidos no presente trabalho são também superiores aos resultados de Lopez-Hernandez e Sequera (2012), que obtiveram percentagens de fósforo nos caules de canas com 10 meses, entre 0,126 e 0,133%.

No que diz respeito à percentagem de fósforo nas folhas, os valores obtidos neste trabalho (0,30%) também são superiores aos resultados obtidos por Gallo et al. (1962). Estes investigadores desenvolveram o seu estudo em canaviais sem irrigação e obtiveram teores de fósforo que variaram entre 0,165 e 0,200%, para a folha +3, em cana-planta com 9 meses de idade e dependendo da aplicação, ou não, de fertilizantes.

Os valores obtidos neste trabalho são também superiores aos valores obtidos por Gilbert et al. (2008), que obtiveram 0,11%, em culturas sujeitas a 3 meses de alagamento durante um período de grande crescimento das canas (4 a 7 meses de idade) e 0,18%, para

culturas sem alagamento (cultura de controlo). E também são superiores aos valores de Lopez-Hernandez e Sequera (2012), que obtiveram 0,20% em folhas de canas com 10 meses.

Em resumo, os valores obtidos neste trabalho são globalmente superiores aos valores encontrados na literatura, muito provavelmente devido ao facto de neste estudo o objectivo ser a remoção de fósforo de efluentes provenientes de estações de tratamento.

4.5.1.3. Produtividade de cana-de-açúcar e de sacarose

Na tabela 4.21 encontram-se os valores obtidos para as produtividades de cana e de sacarose, assim como a percentagem de sacarose no caldo das canas, determinadas segundo a metodologia da secção 3.3.8.5.

A massa de caules e folhas produzidos no tanque T1 (tijolo) perfazem 14,9 kg e no tanque T3 (calcário) o valor correspondente foi de 9,4 kg. Para a área superficial dos tanques de 0,99 m² estes valores correspondem a produtividades de cerca de 149 ton ha⁻¹ para o tanque T1 e de 94 ton ha⁻¹ para o tanque T3. Se forem considerados apenas os caules, os valores são de 120 ton ha⁻¹ e 79 ton ha⁻¹, respectivamente.

No que diz respeito à produtividade de caules, os valores obtidos neste trabalho são inferiores aos resultados de Oliveira et al. (2010), que obtiveram produtividades entre 155 e 256 ton ha⁻¹, dependendo da variedade de cana. Estes investigadores analisaram onze variedades diferentes de cana-de-açúcar, com um ano de idade, em primeiro ciclo de produção e com irrigação.

Tabela 4.21 – Produtividade de cana-de-açúcar e de sacarose na cana-planta com 9 meses.

ZHC piloto (tanques)	Nº de canas		Produção (kg)		Sacarose (°Brix)	Produtividade de caules (ton/ha)		
	Inicial	Final	Caules	folhas		Massa fresca	Massa seca	Sacarose
T1-Tijolo + canas	12	22	12	2,9	13,3 ± 0,3	120	26	12,9
T3-Calcário + canas	12	14	7	2,4	13,7 ± 1,6	70	15	7,6

A diferença de produtividade poderá dever-se ao facto de neste trabalho a densidade inicial de plantação ser de 12 canas m⁻², enquanto no estudo de Oliveira et al. (2010) a densidade foi de 16 canas m⁻². Para além disto, a variedade de cana utilizada no presente

trabalho poderá ser diferente e as canas também foram cortadas e analisadas com idades diferentes. No caso do presente trabalho as canas tinham 9 meses e no trabalho de Oliveira et al. (2010) as canas eram cerca de 3 meses mais velhas.

Robertson et al. (1999) avaliaram a produtividade de cana-planta com um ano de idade em culturas sujeitas a déficit hídrico e com irrigação adequada às necessidades das canas. Os valores obtidos foram 113 ton ha⁻¹ e 149 ton ha⁻¹, respectivamente. Embora se estejam a comparar situações diferentes de suprimento de água, sendo o valor de 149 ton ha⁻¹, mas o valor de 113 ton ha⁻¹ é inferior à produtividade obtida no tanque T1 (tijolo+canas).

No entanto, a produtividade obtida neste trabalho é da ordem de grandeza dos valores obtidos por Santos et al. (2009), que reportam resultados entre 71,7 e 91,5 ton ha⁻¹, para cana-planta com 12 meses, sem e com aplicação de fertilizantes, respectivamente.

Caione et al. (2011) avaliaram o efeito de diferentes fertilizantes fosfatados em canas de açúcar cultivadas em zonas de Cerrado brasileiro, no Estado de Mato Grosso, nas quais o fósforo é o nutriente que mais limita a produtividade da cana. A produtividade e qualidade das canas foram avaliadas em cana-planta com 8 meses de idade. Os valores obtidos para a produtividade variaram desde 106,2 ton ha⁻¹, na cultura sem aplicação de fertilizantes, até 149,1 ton ha⁻¹, em culturas adubadas. Na descrição feita por estes investigadores não é claro se estes valores incluem apenas os caules ou a totalidade da cana.

Os estudos relativos a canas-de-açúcar em ambientes alagados não são abundantes. No entanto, Gilbert et al. (2008) avaliaram o efeito de 3 meses de alagamento em canaviais no Sul da Florida. As canas desenvolveram-se em ambiente alagado entre os 4 e os 7 meses de idade e a sua produtividade baixou relativamente à cultura de controlo, sem alagamento. Aqueles investigadores avaliaram culturas de cana-planta e de cana-soca. As produtividades variam de 68 a 84 ton ha⁻¹, nas culturas inundadas, e de 100 a 110 ton ha⁻¹, nas culturas sem alagamento.

Relativamente à produtividade de sacarose, os valores obtidos no presente trabalho foram de 12,9 ton ha⁻¹ para o tanque T1 (tijolo) e de 7,6 ton ha⁻¹, para o tanque T3 (calcário). Estes valores são inferiores aos reportados por Robertson et al. (1999), cujos resultados foram de 15,3 ton ha⁻¹ e de 24,2 ton ha⁻¹, para culturas com e sem déficit hídrico, respectivamente.

As produtividades de sacarose reportadas no estudo de Muchow et al. (1996) também são superiores aos valores obtidos no presente trabalho. Estes investigadores obtiveram

valores que variaram entre 24,7 e 25,5 ton ha⁻¹, para cana-planta com 12 meses, correspondendo o valor mais baixo à aplicação da maior quantidade de fertilizantes azotados.

O facto de a produtividade de sacarose obtida no presente trabalho ser mais baixa deve-se, certamente, a diversos aspectos. No entanto, salienta-se a idade das canas, que é diferente nos dois casos e que poderá ter bastante influência na acumulação de sacarose nos caules. Esta acumulação é maior na fase mais tardia de desenvolvimento das canas-de-açúcar, a partir dos 7 meses de idade (Aude, 1993; FAO, 2013; Mia, 2007; Wood et al., 1996). As canas referentes ao trabalho de Robertson et al. (1999) já tinham um ano e aquelas do presente trabalho foram cortadas com 9 meses. Esta tendência confirma-se com os resultados obtidos com as canas-de-açúcar cultivadas nos vasos. Estas foram cortadas com cerca de dois anos, apresentando um teor de sacarose no caldo na gama 19,9 – 21,1 °Brix, valores bastante superiores aos resultados obtidos nas canas-de-açúcar produzidas nas ZHC piloto, e que foram cortadas com menos de um ano de idade.

No entanto, e para além da idade das canas e de outros possíveis factores, os diferentes valores da percentagem de massa seca obtidos afectam directamente a estimativa de produtividade da sacarose. No cálculo da produtividade de sacarose no presente trabalho considerou-se um teor de sacarose de 0,5 g de sacarose por grama de caule seco (Muchow et al, 1996) mas, se for considerado um teor de sacarose por unidade de massa fresca, os valores da produtividade estimada no presente trabalho já serão mais elevados. Assim, se for considerado um teor de sacarose de 0,15 g de sacarose por grama de caule fresco (Robertson et al., 1999), as produtividades estimadas serão de 18 ton ha⁻¹, para o tanque T1 e de 10,5 ton ha⁻¹, para o tanque T3, ao invés dos valores que constam na tabela 4.21. Os valores assim obtidos estariam mais próximos dos resultados de Robertson et al. (1999) e reforçam a dúvida relativamente à diferença de metodologia na determinação da percentagem de massa seca dos caules utilizada por diferentes investigadores.

Em relação à concentração de sacarose no caldo das canas-de-açúcar, os valores obtidos neste trabalho variaram entre 13,3 ± 0,3 °Brix e 13,7 ± 1,6 °Brix, para o tanque T1 e T3 respectivamente, valores que são maioritariamente um pouco inferiores à maior parte dos resultados reportados na literatura, embora se tenham encontrado alguns valores da mesma ordem de grandeza e alguns menores. Caione et al. (2011) obtiveram concentrações de sacarose que variaram desde 21,20 °Brix, na cultura sem aplicação de fertilizante até 21,97 °Brix, em culturas fertilizadas, em cana-planta com 8 meses. No entanto, Abreu et al. (2007;

citados por Caione et al., 2011) obtiveram um valor mais baixo, de 9,19 °Brix. É de referir que o valor de °Brix depende da variedade de cana-de-açúcar (Aude, 1993; Mia, 2007).

4.5.1.4. Monitorização e eficiência da remoção de fósforo

As ZHC piloto ficaram prontas em Maio de 2012, pelo que só a partir dessa altura se fez a sua monitorização, que durante o primeiro ano se realizou até Novembro de 2012. Os valores experimentais registados encontram-se no Anexo D.

As quatro unidades piloto foram alimentadas com efluente sintético bombeado continuamente a partir do mesmo depósito, que para o período do estudo apresentou uma concentração média de fósforo total de $10,36 \pm 1,96 \text{ mg L}^{-1}$ e um valor médio de pH de $7,75 \pm 0,15$.

Na tabela 4.22 encontram-se os valores médios dos caudais de alimentação das quatro unidades assim como algumas características médias das respectivas correntes de saída, em termos de pH e da concentração de fósforo total.

Tabela 4.22- Características médias das correntes de entrada e de saída nos tanques com enchimentos de tijolo e de calcário, em 2013.

ZHC piloto (tanques)	Caudal de entrada (L dia ⁻¹)	Corrente de saída		
		Caudal (L dia ⁻¹)	[P] total (mg L ⁻¹)	pH
T1-Tijolo + canas	$40,74 \pm 1,20$	$36,98 \pm 1,61$	$2,57 \pm 1,06$	$7,68 \pm 0,38$
T2- Tijolo	$40,44 \pm 1,62$	$36,14 \pm 3,00$	$3,54 \pm 0,66$	$7,93 \pm 0,20$
T3-Calcário + canas	$40,33 \pm 1,24$	$38,15 \pm 1,82$	$3,38 \pm 1,03$	$7,86 \pm 0,34$
T4-Calcário	$40,06 \pm 1,16$	$37,42 \pm 2,50$	$4,57 \pm 1,00$	$7,96 \pm 0,25$

A partir dos valores da tabela 4.22 pode verificar-se que as concentrações médias de fósforo à saída dos tanques plantados com canas-de-açúcar são menores do que à saída dos respectivos tanques de controlo, onde não foram plantadas canas. Para além disso, verifica-se ainda que as concentrações de fósforo à saída são mais baixas para os tanques com enchimento de tijolo (T1 e T2). Em relação ao valor médio de pH da alimentação, observa-se uma descida nas correntes de saída das unidades com plantas e uma subida nas correntes de saída das unidades sem plantas.

Na tabela 4.23 encontram-se os valores das eficiências médias de remoção de fósforo para os quatro tanques estudados, assim como a quantidade total de fósforo retido nos sistemas (materiais de enchimento e canas), que foi obtida por balanços mássicos realizados aos 4 tanques, e considerando duas amostragens em cada mês, para os caudais e para as concentrações de fósforo total.

Pode verificar-se que os tanques com canas-de-açúcar (T1 e T3) apresentaram maiores eficiências de remoção de fósforo do que os correspondentes tanques de controlo (T2 e T4) e também que os tanques com enchimentos de fragmentos de tijolo (T1 e T2) apresentaram melhores eficiências do que os correspondentes tanques com fragmentos de calcário (T3 e T4).

O tanque T1 foi aquele que apresentou maior eficiência de remoção de fósforo, com uma remoção média de $77,05 \pm 8,98\%$, ou seja, cerca de 10% superior à eficiência obtida no tanque de controlo (T2), sem plantas. A eficiência de remoção no tanque T3 (enchimento de calcário e canas-de-açúcar) foi muito idêntica àquela obtida no tanque T2 (enchimento de tijolo e sem plantas), pelo que, a menor capacidade de adsorção do calcário relativamente ao tijolo, tal como verificado nos estudos de adsorção (secção 4.1.2) parece ter sido compensada pela presença das plantas.

Tabela 4.23 – Eficiências médias de remoção de fósforo para os tanques com enchimentos de tijolo e de calcário, em 2013.

ZHC piloto (tanques)	Eficiência média de remoção de fósforo total (%)	Fósforo retido no sistema (g)
T1-Tijolo + canas	$77,05 \pm 8,98$	66,88
T2- Tijolo	$66,67 \pm 3,75$	59,00
T3-Calcário + canas	$68,25 \pm 8,10$	58,89
T4-Calcário	$56,61 \pm 4,64$	49,29

A menor eficiência na remoção de fósforo, tal como seria de esperar, diz respeito ao tanque T4, sem canas e com enchimento de calcário. A presença das plantas contribui para um aumento da eficácia de remoção de fósforo, em especial durante os meses mais quentes que coincidem com os períodos de maior crescimento (figura 4.24).

Na figura 4.24 encontram-se representados os valores das eficiências médias de remoção de fósforo total. No tanque T1 a remoção variou de 70,18% em Maio, altura em que foram plantadas as canas, a 83,42% em Novembro. O valor mais elevado foi obtido em

Outubro (88,58%) e o valor mais baixo para este tanque foi obtido em Junho (63,13%), o que poderá dever-se a alguma decomposição de folhas e raízes das canas que tinham sido apenas transplantadas no início desse mês. No tanque T2, com enchimento de tijolo, mas sem canas, a eficiência média de remoção de fósforo variou entre 63,61 e 72,55%, sendo este último o valor mais elevado e foi obtido em Setembro. No tanque T3, com enchimento de calcário e canas, a eficiência de remoção variou entre 58,46 e 78,82%. O valor mais elevado (78,82%) foi obtido em Outubro.

O tanque que apresentou menor eficiência foi o T4, com enchimento de calcário e sem canas. Neste tanque, a menor percentagem de remoção de fósforo foi obtida em Maio (55,27%) e a máxima foi obtida em Julho (73,53%).

Em resumo, no caso dos tanques T1 e T3, os valores mais elevados de remoção de fósforo foram obtidos em Outubro, próximo da altura de corte das canas-de-açúcar e numa fase em que estas já estavam bastante desenvolvidas, removendo assim grandes quantidades de nutrientes das águas residuais.

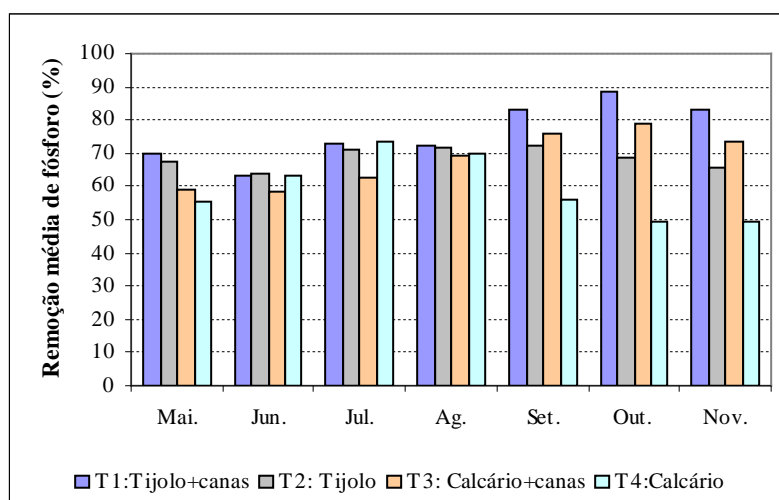


Figura 4.24 - Variação da eficiência média de remoção de fósforo nos tanques com enchimentos de tijolo e de calcário, em 2013.

4.5.1.5. Acumulação e remoção de fósforo pela cana-planta

Através de balanços mássicos aos sistemas ZHC piloto determinou-se a quantidade total de fósforo retido em cada unidade e cujos valores se encontram na tabela 4.24. No tanque T1, a quantidade total de fósforo retido em 2013 foi de 66,88 g e no tanque T3 foi de 58,89 g, sendo parte deste fósforo assimilado pelas canas-de-açúcar. No final do ciclo de crescimento, em Novembro de 2013, as canas-de-açúcar foram cortadas e determinou-se a massa de fósforo acumulada nos seus tecidos, assim como o seu contributo para a eficiência de remoção de fósforo nos tanques respectivos. Utilizaram-se os procedimentos descritos na secção 3.3.8.3.

Tabela 4.24 - Eficiências médias de remoção de fósforo nos tanques T1 e T3 e contributo das canas-de-açúcar, em 2013.

ZHC piloto (tanques)	Remoção de P em 2013		Acumulação de P (g)		Contributo das canas para a remoção de P (%)
	Eficiência (%)	Massa (g)	Caules	Folhas	
T1-Tijolo + canas	77,05 ± 8,98	66,88	5,35 (65%)	2,83 (35%)	12,2
T3 – Calcário + canas	68,25 ± 8,10	58,89	3,39 (62%)	2,05 (38%)	9,2

A partir da produtividade de caules e de folhas, e da respectiva percentagem de fósforo, determinaram-se as quantidades de fósforo acumuladas nas canas. Estes valores permitiram estimar o contributo das canas-de-açúcar para a remoção de fósforo nos sistemas ZHC piloto. Na tabela 4.24 encontram-se os resultados obtidos.

A acumulação de fósforo nos caules e folhas das canas foi de 8,18 g, para o tanque T1 e de 5,44 g para o tanque T3, o que corresponde a 12,2% e a 9,2% da totalidade de fósforo removido nos respectivos sistemas (tabela 4.24). Por unidade de área superficial dos tanques, a acumulação de fósforo nas canas-de-açúcar corresponde a cerca de 82,6 kg P ha⁻¹ e a 54,9 kg P ha⁻¹, para os tanques T1 e T3, respectivamente. Este fósforo foi removido dos sistemas quando se cortaram as canas-de-açúcar, em Novembro de 2013, para um total de biomassa vegetal produzida de 149 ton ha⁻¹, para o tanque T1 e de 94 ton ha⁻¹, para o tanque T3 (ver secção 5.5.1.3).

Embora a acumulação total de fósforo nas canas produzidas no tanque T1 (com enchimento de tijolo) seja cerca de 50% superior relativamente às canas produzidas no tanque T3 (com enchimento de calcário), a acumulação relativa entre caules e folhas é bastante semelhante. No caso do T1, 65% do fósforo acumulado nas partes aéreas encontra-se nos

caules e 35% nas folhas. No caso do T3, temos 62% acumulado nos caules e 38% acumulado nas folhas.

Os valores obtidos no presente trabalho, para a acumulação de fósforo nas partes aéreas das canas, são superiores àqueles encontrados na literatura (Mia, 2007; Oliveira et al. (2010). Oliveira et al. (2010) analisaram onze variedades diferentes de cana-de-açúcar com um ano de idade, em ciclo de cana-planta irrigada, em que os valores que obtiveram variaram entre 25,2 e 30,1 kg P ha⁻¹, para uma densidade inicial de plantação de 16 canas m⁻². No presente trabalho, a densidade de plantação foi de 12 canas m⁻².

Mia (2007) reporta valores de acumulação de fósforo em canas-de-açúcar de primeiro ciclo de 24 kg P ha⁻¹, sendo 15 kg P ha⁻¹ acumulados nos caules, 8 kg P ha⁻¹ acumulados nas folhas e 1 kg P ha⁻¹ acumulados nas raízes. Estes valores correspondem a cerca de 4% acumulado nas raízes, 33% acumulado nas folhas e 63% acumulado nos caules, sendo próximos daqueles obtidos no presente trabalho (tabela 4.24).

4.5.1.6. Discussão de resultados e conclusões

O objectivo principal que está na base das ZHC estudadas neste trabalho é a remoção de fósforo utilizando meios de enchimento acessíveis, de preferência resíduos de actividades industriais, e aliar a cultura de cana-de-açúcar no sentido de se otimizar a sustentabilidade deste tipo de ETAR, nomeadamente através da utilização da biomassa vegetal produzida como matéria-prima para a produção de biocombustíveis.

Os resultados obtidos neste primeiro ano confirmam as potencialidades de utilização quer dos fragmentos de tijolo quer dos fragmentos de calcário como meios de enchimento, assim como a possibilidade de utilização das canas-de-açúcar como vegetação dos leitos, em vez das macrófitas tradicionalmente utilizadas em ETAR de plantas. A utilização da cana-de-açúcar constitui uma vantagem relativamente às macrófitas tradicionais devido ao elevado teor de sacarose existente nos seus caules e que são a principal matéria-prima para produção de açúcar e de bioetanol.

Durante o primeiro ano de monitorização, a eficiência média de remoção de fósforo foi de 77,05% para o tanque com enchimento de tijolo e canas-de-açúcar (T1) e de 66,67% para o tanque de controlo, sem canas (T2). Relativamente aos tanques com enchimentos de

calcário, as eficiências de remoção foram de 68,25% para o tanque com canas-de-açúcar (T3) e de 56,61% para o tanque de controlo (T4).

Os tanques com enchimentos de tijolo apresentaram maior eficácia, em particular o T1, não só pelo facto de este material ter maior capacidade de adsorção de fósforo do que o calcário, mas também devido à menor dimensão dos fragmentos de tijolo, o que favorece ainda mais o processo de adsorção. E também devido ao facto de as canas-de-açúcar se terem desenvolvido mais no tanque com fragmentos de tijolo. O maior desenvolvimento das canas no tanque T1 terá proporcionado uma maior libertação de oxigénio no interior do leito e também uma maior acumulação de fósforo nos tecidos vegetais das canas-de-açúcar.

Em todo o caso, os valores médios das eficiências de remoção de fósforo obtidas nos quatro tanques são da mesma ordem de grandeza dos resultados obtidos por outros investigadores em sistemas com macrófitas tradicionais. Mateus et al. (2012a) obtiveram eficiências de remoção de fósforo entre 54 e 68%, enquanto Trang et al. (2010) obtiveram eficiências entre 72 e 99%, e Renman e Renman (2010) obtiveram eficiências entre 87 e 91%.

A acumulação de fósforo obtida nas partes aéreas das canas-de-açúcar situa-se na gama de valores reportados para macrófitas emergentes tradicionalmente utilizadas em ZHC para tratamento de efluentes, e que varia normalmente entre 30 e 150 ton ha⁻¹, por ano (Brix, 1997). No entanto, deve salientar-se que a remoção de fósforo obtida com as canas-de-açúcar ocorreu logo no primeiro ano de produção, o que dificilmente é atingido com as macrófitas emergentes, em que a vegetação se encontra perfeitamente estabelecida e desenvolvia apenas por volta do terceiro ano de implantação na ZHC (Kadlec e Wallace, 2009). No caso do caniço, poderão atingir-se remoções próximas daquelas obtidas com a cana-planta, mas ao fim de 4 ou 5 anos após a plantação das primeiras plantas.

Os processos de remoção de poluentes em ZHC são afectados pela temperatura, obtendo-se melhores desempenhos nos meses mais quentes. No caso de os leitos terem alguma vegetação esse desempenho poderá ser ainda maior, pois normalmente estes meses também coincidem com o período de maior desenvolvimento das plantas.

No período mais quente, e para se desenvolverem, as plantas absorvem mais nutrientes das águas, o que contribui para a sua depuração e, por outro lado, libertam mais oxigénio na zona das raízes, devido à actividade fotossintética mais intensa. Este oxigénio permite o desenvolvimento de microrganismos aeróbios, intervenientes na remoção de poluentes das águas, e a oxidação de espécies químicas tóxicas para plantas, como é o caso do ferro. Os

óxidos e hidróxidos de ferro formados depositam-se sobre as raízes, constituindo superfícies adicionais de fixação de poluentes, como acontece no caso do fósforo (Batty et al., 2002; Otte et al., 1989). Este mecanismo poderá explicar, em parte, a maior eficácia de remoção de fósforo nos tanques com canas-de-açúcar (T1 e T3), para além da assimilação e acumulação nos tecidos vegetais das plantas.

O bom desenvolvimento das canas-de-açúcar, e a conseqüente acumulação de fósforo nos seus tecidos vegetais, contribuem para a remoção total de fósforo dos efluentes. No tanque T1, cerca de 12,2% do fósforo removido foi acumulado nas canas, enquanto que no tanque T3 essa percentagem foi um pouco menor, de 9,2%, derivado tanto da menor produtividade de cana-de-açúcar no tanque T3, como das menores percentagens de fósforo presentes nos caules e nas folhas das canas produzidas neste tanque. Estes resultados indicam maior facilidade de adaptação das canas-de-açúcar ao enchimento de tijolo.

A produtividade de caules frescos foi de 120 ton ha⁻¹ para o T1 e de 70 ton ha⁻¹ para o T3, e a correspondente produtividade em sacarose estimou-se em 7,6 e 12,9 ton ha⁻¹, respectivamente. Estes resultados encontram-se dentro da gama de valores encontrados na literatura (Caione et al., 2011; Robertson et al., 1999; Santos et al., 2009), embora sejam ligeiramente inferiores para o caso da produtividade em sacarose. No entanto, deve referir-se que as canas do presente trabalho foram cortadas com 9 meses, numa fase de acumulação máxima de açúcar, enquanto o corte em plantações convencionais de cana-de-açúcar ocorre com um ano ou mais de idade das canas.

Os resultados deste primeiro ano de monitorização nas ZHC piloto montadas de raiz permitiram concluir que o sistema com enchimento de tijolo e canas-de-açúcar é o mais eficiente quer na remoção de fósforo quer na produtividade de biomassa vegetal e de açúcar.

4.5.2. Segundo ano: ciclo de cana-soca (primeira soca)

O ciclo de cana-soca, também designado por ciclo de primeira soca, diz respeito à cultura de cana-de-açúcar produzida a partir dos rebentos formados após o corte das canas de primeiro ciclo, ou seja, é uma cultura de segunda geração de plantas. O ciclo de cana-soca desenvolveu-se em 2014. Durante este ano não foi feita a monitorização regular do desenvolvimento das canas-de-açúcar, tendo sido feita uma inspecção visual do seu estado ao

longo do ano e realizada uma única medição no final do ciclo de crescimento e antes do corte, no final de Novembro de 2014.

As quatro ZHC piloto funcionaram em contínuo e foram alimentadas com efluente sintético bombeado a partir do mesmo depósito, com as características médias seguintes: concentração de fósforo total de $11,72 \pm 2,69 \text{ mg L}^{-1}$, concentração em azoto total de $31,52 \pm 6,12 \text{ mg L}^{-1}$, concentração em CQO de $37 \pm 6 \text{ mg L}^{-1}$ e valor de pH de $7,54 \pm 0,19$. A monitorização da remoção de fósforo total foi feita desde Janeiro até Novembro de 2014.

Os primeiros rebentos de canas-de-açúcar de segundo ciclo surgiram em Março de 2014 (figura 4.25). As canas foram cortadas no final de Novembro de 2014, com 9 meses de idade, e determinou-se a produtividade da cultura e a concentração de sacarose no caldo. Determinou-se também a massa de fósforo acumulado nas canas-de-açúcar e seu contributo para a eficiência de remoção de fósforo nos respectivos sistemas.

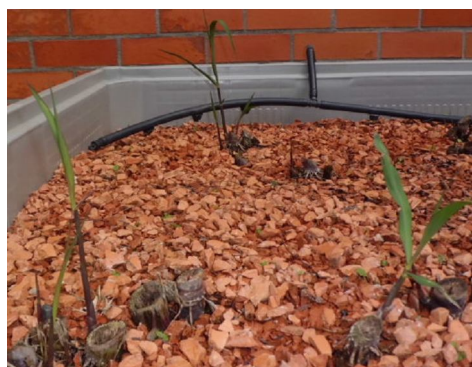
Os resultados que são apresentados nas tabelas e ao longo do texto encontram-se na forma média \pm desvio padrão.

4.5.2.1. Desenvolvimento das canas-de-açúcar após o primeiro corte

Em 2014, os primeiros rebentos de cana-de-açúcar (cana-soca) surgiram em finais de Março de 2014 (figura 4.25). Os rebentos surgiram primeiro no tanque com fragmentos de tijolo (T1) e mais tarde no tanque com fragmentos de calcário (T3), notando-se um maior vigor e rapidez de desenvolvimento nas canas do tanque com tijolo, à semelhança do que se tinha verificado no ano anterior.

O desenvolvimento de um sistema radicular consistente e saudável no primeiro ano do ciclo da cana é muito importante para assegurar a renovação da planta no ano seguinte, após o corte, de modo a proporcionar o desenvolvimento de plantas fortes no ciclo de cana-soca (Van Antwerpen, 1999). O menor desenvolvimento das canas no tanque com calcário no ano anterior poderá ter contribuído para a dificuldade na formação de novos rebentos em 2014.

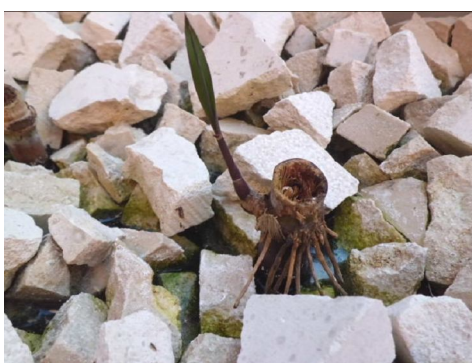
Em Junho, o tanque com fragmentos de calcário (T3) sofreu uma ruptura na base e secou completamente, o que levou a que as canas secassem precocemente. A partir dessa altura deixou de se contar com o tanque T3 para a continuação deste trabalho. Durante o ano de 2014, ou seja, no segundo ano de funcionamento, a avaliação do desempenho dos leitos plantados com canas-de-açúcar fez-se apenas no tanque T1 (com tijolo e canas).



T1 - Março de 2014



T1 - Maio de 2014



T3 - Março de 2014



T3 - Maio de 2014

Figura 4.25 - Desenvolvimento de novos rebentos de cana-de-açúcar, em ciclo de primeira soca, no tanque com enchimento de tijolo (em cima) e no tanque com enchimento de calcário (em baixo).

No tanque com enchimento de tijolo (T1), as canas de primeira soca desenvolveram-se bem (figura 4.26). Em Novembro apresentaram 29 caules com aspecto saudável (figura 4.27). No ano anterior o número de caules produzidos foi de 22, mas tinham maiores dimensões e maiores massas (tabela 4.21).



Agosto de 2014



Novembro de 2014

Figura 4.26 - Canas-de-açúcar de primeira soca, no tanque com fragmentos de tijolo (T1).



Figura 4.27 - Pormenores dos caules antes do corte, apresentando raízes adventícias e restos de caules da cana-planta cortada no ano anterior. Novembro de 2014.

Na tabela 4.25 encontram-se os valores relativos ao desenvolvimento das canas-de-açúcar do tanque T1, e referentes a uma única amostragem realizada antes do corte das canas de segundo ciclo, com 9 meses. Os caules produzidos apresentaram dimensões inferiores àqueles reportados por Silva et al. (2012), para cana-soca irrigada e com a mesma idade. Estes investigadores obtiveram caules com alturas médias de 3 metros e com diâmetros médios de 27,0 mm, enquanto que os valores correspondentes obtidos no presente trabalho foram de 1,55 m e de 21,8 mm.

Guilbert et al. (2008) avaliaram o efeito de 3 meses de alagamento em canaviais de segundo ciclo de produção, no Sul da Florida, e observaram uma diminuição da altura média dos caules. Em canas com 8 meses, a altura dos caules de canas sujeitas a alagamento foi de 85,7 cm e para canas sem inundação, o valor obtido foi de 137 cm. Estes valores podem ser considerados da mesma ordem de grandeza dos obtidos no presente trabalho, pois embora sejam menores, dizem respeito a canas com menos um mês de crescimento.

Tabela 4.25 – Valores médios da última monitorização da cana-soca antes do corte, em Nov. de 2014.

ZHC piloto (tanques)	Caules		Folhas			
	Altura (cm)	Diâmetro (mm)	Área foliar (cm ² cana ⁻¹)	Área foliar total (cm ²)	IAF (m ² m ⁻²)	Área da folha +3 (cm ²)
T1-Tijolo + canas	155 ± 15	21,82 ± 2,95	3698 ± 1835	106325	10,5	492 ± 121
T3-Calcário + canas	---	---	---	---	---	---

A área foliar média obtida neste trabalho é ligeiramente inferior aos resultados obtidos por Robertson et al. (1996), para cana-soca com a mesma idade. Ainda assim, considerando o valor do desvio, está dentro da gama de valores obtidos por aqueles investigadores, cujos resultados variaram entre 4000 e 8000 cm² cana⁻¹.

No entanto, a área da folha +3 obtida no presente trabalho é superior aos resultados de Silva et al. (2012), para cana de primeira soca irrigada, com 9 meses. As dimensões médias das folhas da posição +3 obtidas por estes investigadores foram de 150 cm de comprimento e 4,0 cm de largura máxima, a que corresponde uma área foliar de 432 cm². No presente trabalho o valor médio obtido foi de 492 ± 212 cm² (tabela 4.25).

O valor do índice de área foliar (IAF) obtido no presente trabalho foi de 10,5 e é superior aos valores obtidos por Silva et al. (2012), que obtiveram o valor de 5,5 e por Robertson et al. (1996), que obtiveram valores entre 5,5 e 8,0.

4.5.2.2. Percentagem de massa seca e de fósforo nas partes aéreas da cana-soca

Na tabela 4.26 encontram-se os valores obtidos para as percentagens de massa seca e de fósforo dos caules e das folhas das canas-de-açúcar em segundo ciclo de produção (primeira soca), para o tanque com enchimento de fragmentos de tijolo (T1). Aplicaram-se os procedimentos e métodos descritos na secção 3.3.8.4. O tanque com enchimento de calcário (T3) ficou desactivado em Junho de 2014, tal como tinha sido referido.

A partir da comparação dos valores relativos à cana-planta (tabela 4.20) com os correspondentes valores relativos à cana-soca (tabela 4.26) verifica-se que nos caules a percentagem de massa seca aumentou cerca de 21,54 ± 0,89% para 23,93 ± 1,28%, ou seja, cerca de 11%, e a percentagem de fósforo aumentou de 0,199 ± 0,036% para 0,268 ± 0,047%, ou seja, cerca de 35%.

Tabela 4.26 - Percentagens de massa seca e de fósforo nas partes aéreas da cana-soca com 9 meses.

ZHC piloto (tanques)	Caules		Folhas	
	Massa seca (%)	Fósforo (%)	Massa seca (%)	Fósforo (%)
T1-Tijolo + canas	23,93 ± 1,28	0,268 ± 0,047	25,52 ± 0,66	0,387 ± 0,051
T3-Calcário + canas	---	---	---	---

Relativamente às folhas, a percentagem de massa seca obtida para a cana-planta foi de $25,75 \pm 1,65\%$ e para a cana-soca foi $25,52 \pm 0,66\%$, o que corresponde a uma variação inferior a 1%. No entanto, a percentagem de fósforo existente nas folhas da cana-soca aumentou cerca de 26% em relação à cana-planta, de $0,306 \pm 0,043\%$ para $0,387 \pm 0,051\%$.

Os valores obtidos no presente trabalho (tabela 4.26) são inferiores ao resultados de Robertson et al. (1999), que obtiveram percentagens de massa seca em caules de cana-soca com um ano de idade que variaram entre 30 e 31%, e para cana-planta os valores variaram entre 29 e 31%. A tendência, embora menos notória do que no presente trabalho, é para um aumento da percentagem de massa seca quando se passa de canas de primeiro ciclo de cultivo (cana-planta) para canas de segundo ciclo (cana-soca).

O aumento da percentagem de massa seca da cana-soca em relação à cana-planta também foi observado no trabalho de Muchow et al. (1996), realizado com plantas com 12 meses. Estes investigadores obtiveram um valor médio de 29,2% para cana-planta e um valor médio de 31,7% para cana-soca.

Mais uma vez, a diferença de valores obtidos no presente trabalho e naqueles de outros investigadores poderá estar afectada pela idade das canas. Muchow et al. (1996) e Robertson et al. (1999) avaliaram a percentagem de massa seca em caules de canas com diferentes idades. A partir da análise dos resultados obtidos por aqueles investigadores conclui-se que em canas mais jovens a diferença de valores das percentagens de massa seca nos caules de cana-planta e de cana-soca é maior do que no caso de canas mais velhas. Com o desenvolvimento e maturação das canas esta diferença vai-se esbatendo, e a percentagem de massa seca nos caules da cana-planta vai-se aproximando correspondente valor nos caules da cana-soca, sendo este último o mais elevado.

Tal como já referido, as canas-de-açúcar do presente trabalho foram cortadas com 9 meses e as canas referentes ao estudo de Robertson et al. (1999) tinham 12 meses. Esta poderá ser, em parte, a explicação para a maior diferença de valores obtidos para a percentagem de massa seca nos caules de cana-planta ($21,54 \pm 0,89\%$) e de cana-soca ($23,93 \pm 1,28\%$), obtidas neste trabalho, uma vez que em canas mais jovens há maior diferença entre a percentagens de massa seca das canas de primeiro e de segundo ciclo, do que em canas mais velhas. Para além disto, acresce a questão do elevado IAF ($10,5 \text{ m}^2 \text{ m}^{-2}$) que, segundo alguns investigadores é favorecido por um elevado nível de irrigação das canas, o que poderá originar uma diminuição da percentagem de massa seca produzida (Santos et al., 2009).

4.5.2.3. Produtividade de cana-de-açúcar e de sacarose

Na tabela 4.27 encontram-se os valores obtidos para as produtividades de cana e de sacarose, assim como a percentagem de sacarose no caldo da cana, determinados de acordo com os procedimentos da secção 3.3.8.5.

A massa de caules produzidos foi de 9,8 kg e a massa de folhas foi de 2,6 kg, o que corresponde a uma produtividade total (caules e folhas) por unidade de área de 124 ton ha⁻¹ e de 98 ton ha⁻¹, quando considerados apenas os caules. A produtividade em sacarose foi calculada com base na massa seca de caules e considerando a existência de 0,5 g de sacarose por grama de caule seco (Muchow et al, 1996; Robertson et al., 1999).

Comparando estes valores com aqueles relativos ao ciclo de cana-planta no tanque T1, e que se encontram na tabela 4.21, verifica-se que ocorreu um decréscimo de produtividade de caules frescos, de 120 para 98 ton ha⁻¹, ou seja, uma diminuição de produtividade de cerca de 18%, da cana de primeira soca em relação à cana-planta. Estes resultados estão de acordo com valores reportados na literatura, a partir dos quais se conclui que ocorre um decréscimo de produtividade em ciclos sucessivos de cultura da cana-de-açúcar.

Robertson et al. (1999), obtiveram uma diminuição de produtividade 19%, em canaviais irrigados e diminuições entre os 36 e os 38% em canaviais sujeitos a falta de água, na fase de crescimento dos caules e na fase de formação de rebentos, respectivamente.

A produtividade de caules frescos obtida no presente trabalho é da ordem de grandeza dos resultados reportados por Robertson et al. (1999), que obtiveram valores entre 72,6 e 120 ton ha⁻¹, para cana de segundo ciclo com 12 meses. A produtividade mais baixa obtida por aqueles investigadores diz respeito a culturas sujeitas a falta de água na fase de crescimento dos caules e a produtividade mais elevada foi obtida em culturas sem falta de água.

Tabela 4.27 – Produtividade de cana-de-açúcar e de sacarose na cana-soca com 9 meses.

ZHC piloto (tanques)	Nº de canas		Produção (kg)		Sacarose (°Brix)	Produtividade de caules (ton/ha)		
	Ano anterior	2º ciclo	Caule	Folhas		Massa fresca	Massa seca	Sacarose
T1-Tijolo + canas	22	29	9,8	2,6	13,6 ± 1,1	98	23	11,7
T3-Calcário + canas	---	---	---	---	---	---	---	---

Robertson et al. (1996), também obtiveram uma diminuição de produtividade entre 4 e 8%, dependendo da variedade de cana, no segundo ciclo de produção, em plantas com 8 meses de idade.

Mais uma vez se sublinha a importância da idade das canas, pois em estádios mais precoces, até aos 100 dias, a produtividade de cana-soca pode ser superior à produtividade da correspondente cana-planta, tal como verificado por Robertson et al. (1996). Isto deve-se ao facto de o sistema radicular já estar mais desenvolvido e permitir o desenvolvimento de plantas novas mais cedo, o que também vai permitir a formação de maior área foliar mais precocemente, levando a uma maior captação de luz solar e a uma maior actividade fotossintética. No entanto, com o desenvolvimento e maturação da cultura, este avanço inicial acaba por desaparecer e não se fazer sentir na produtividade de cana, sendo a produtividade de canas de segundo ciclo geralmente inferior à produtividade de primeiro ciclo (Mia, 2007).

As produtividades de caules, em massa seca, e de sacarose obtidas neste trabalho são inferiores aos valores obtidos por Shukla et al. (2008) mas encontram-se na gama de resultados obtidos por Robertson et al. (1999) e por Muchow et al. (1996).

A produtividade de caules reportada por Shukla et al. (2008) variou entre 18,77 e 25,25 ton ha⁻¹ e a produtividade de sacarose variou entre 7,06 e 8,07 ton ha⁻¹, dependendo da aplicação, ou não, de fertilizantes. Correspondendo os valores mais baixos de produtividade (18,77 ton ha⁻¹ de caules e 8,07 ton ha⁻¹ de sacarose) à cultura de controlo, ou seja, sem aplicação de fertilizantes. As canas do trabalho de Shukla et al. (2008) tinham 9 meses de idade e também eram plantas de primeira soca.

Robertson et al. (1999), obtiveram produtividades de sacarose que variaram entre 11,2 e 19,6 ton ha⁻¹, dependendo das culturas terem sido sujeitas, ou não, a falta de água, respectivamente. As canas-de-açúcar do trabalho de Robertson et al. (1999), também eram de primeira soca (segundo ciclo), mas tinham 12 meses de idade.

Muchow et al. (1996), obtiveram valores de produtividade de sacarose que variaram entre 11,4 e 21,8 ton ha⁻¹, dependendo da quantidade de fertilizantes azotados aplicados. Isto corresponde a uma diminuição média de cerca de 31% de produtividade de sacarose em relação aos valores obtidos pelos mesmos investigadores para a cultura de cana-planta. Estes investigadores verificaram também que no caso da cana-soca, a aplicação de maiores quantidades de fertilizantes azotados dava origem a maiores produtividades de sacarose, mas no caso da cana-planta verificaram o contrário.

É de referir que as canas de primeira soca relativas aos trabalhos de Robertson et al. (1999) e de Muchow et al. (1996) tinham 12 meses de idade, ou seja, eram 3 meses mais velhas de que aquelas referentes ao presente trabalho.

No presente trabalho, a concentração de sacarose no caldo das canas aumentou ligeiramente relativamente à cana-planta. No primeiro ciclo de produção o valor obtido foi de $13,3 \pm 0,3$ °Brix (tabela 4.21) e no segundo ciclo foi de $13,6 \pm 1,1$ °Brix (tabela 4.27). O aumento do teor de sacarose, da cana de primeira soca relativamente à cana-planta também foi reportado por outros investigadores (Robertson et al., 1999; Mía, 2007).

Os resultados obtidos no presente trabalho estão de acordo com aqueles obtidos por Guilbert et al. (2008). Estes investigadores realizaram estudos para avaliar o efeito do alagamento no desenvolvimento e produtividade de canas-de-açúcar, em campos de cultivo no Sul da Florida. O alagamento foi feito durante 3 meses, em canas com idades entre os 4 e os 7 meses, utilizando água sem nutrientes que foi bombeada para os campos de cultivo para simular as inundações causadas pelas chuvas intensas que são frequentes naquela zona entre os meses de Julho e Setembro. Os investigadores verificaram que a produção de cana diminuiu, mais na cana-soca do que na cana-planta, mas a concentração de sacarose no caldo (°Brix) não foi afectada significativamente pelo alagamento. A produtividade em sacarose baixou, relativamente à dos campos não inundados por ter baixado a produtividade de caules e não por ter diminuído o teor de açúcar dos caules.

4.5.2.4. Monitorização e eficiência da remoção de fósforo

A monitorização da remoção de fósforo em 2014 foi feita desde Janeiro até Novembro para as unidades piloto T1, T2 e T4 e seguiu os procedimentos da secção 3.3.8.2. No Anexo D encontram-se os valores experimentais obtidos. Para a unidade T3 esta monitorização foi feita apenas até Maio, devido a rupturas no respectivo tanque e desactivação do sistema.

As ZHC piloto foram alimentadas continuamente com efluente sintético bombeado a partir do mesmo depósito, e que para o período do estudo apresentou uma concentração média de fósforo total de $11,72 \pm 2,69$ mg L⁻¹ e um valor médio de pH de $7,54 \pm 0,19$.

Na tabela 4.28 encontram-se os valores médios dos caudais de alimentação das quatro unidades assim como algumas características médias das respectivas correntes de saída, relativamente aos valores de pH e de concentração de fósforo total.

Tabela 4.28 - Características médias das correntes de entrada e de saída nos tanques com enchimentos de tijolo e de calcário, em 2014.

ZHC piloto (tanques)	Caudal de entrada (L dia ⁻¹)	Corrente de saída		
		Caudal (L dia ⁻¹)	[P] total (mg L ⁻¹)	pH
T1-Tijolo + canas	40,17 ± 1,04	39,29 ± 0,82	2,92 ± 1,10	7,28 ± 0,24
T2- Tijolo	39,92 ± 0,82	39,30 ± 1,46	4,42 ± 0,87	7,57 ± 0,17
T3-Calcário + canas	40,58 ± 0,17	40,29 ± 0,97	3,97 ± 1,06	7,62 ± 0,25
T4-Calcário	40,01 ± 0,97	39,62 ± 1,02	4,92 ± 0,56	7,74 ± 0,22

A partir dos valores da tabela 4.28, e à semelhança do que se verificou no ano anterior (tabela 4.22), verifica-se que a concentração de fósforo à saída dos tanques com canas-de-açúcar (T1 e T3) é mais baixado que nos correspondentes tanques de controlo (T2 e T4), sem plantas, o que corresponde a maiores eficiências de remoção de fósforo nos tanques com plantas.

O que foi referido anteriormente confirma-se a partir dos valores da tabela 4.29, onde se encontram as eficiências médias de remoção de fósforo total para os quatro tanques, assim como a massa de fósforo retido nos sistemas, obtidos a partir de balanços mássicos aos sistemas e considerando duas amostragens mensais para os caudais e para as concentrações de fósforo. Uma parte da massa total de fósforo removido dos efluentes tratados foi assimilada pelas canas e representa o seu contributo para a eficiência de remoção de fósforo nas ZHC.

Tabela 4.29 - Eficiências médias de remoção de fósforo para os tanques com enchimentos de tijolo e de calcário, em 2014.

ZHC piloto (tanques)	Eficiência média de remoção de fósforo total (%)	Fósforo retido no sistema (g)
T1-Tijolo + canas	75,59 ± 6,43	60,89
T2- Tijolo	59,95 ± 10,48	53,52
T3-Calcário + canas ^[1]	67,65 ± 6,08	35,74
T4-Calcário	55,39 ± 4,38	40,19

[1] Desde Janeiro até Maio de 2014, devido a ruptura e desactivação do tanque.

Comparando os valores da tabela 4.22, relativa ao ano de 2013, com os correspondentes valores da tabela 4.29, pode verificar-se que em todos os tanques se observou uma ligeira diminuição de eficiência de remoção de fósforo, do primeiro para o segundo ano de funcionamento.

À semelhança do que se verificou no ano anterior, o sistema mais eficiente foi o T1, com uma remoção média de $75,59 \pm 6,43\%$. Pelo que a diminuição de eficiência do primeiro para o segundo ano não foi muito significativa; a diferença é de apenas 1,46%.

A maior diminuição de eficiência, relativamente a 2013, verificou-se no tanque T2, com tijolo e sem canas-de-açúcar. Em 2013 a eficiência média de remoção de fósforo foi de $66,67 \pm 3,75\%$ e em 2014 foi de $59,95 \pm 10,48\%$, ou seja, uma diminuição 6,72%.

Na figura 4.28 encontram-se representados os valores da remoção média de fósforo obtidos durante o ano de 2014. De uma primeira análise podemos verificar que as maiores remoções de fósforo foram obtidas no mês de Janeiro, com valores próximos dos 80% para os tanques T1, T2 e T3, e próximos dos 62% para o tanque T4.

Para o tanque T1, e com exceção do valor obtido no mês de Janeiro, o valor mais elevado de remoção de fósforo foi obtido em Setembro, com uma eficiência de 79,99%, seguido do mês de Outubro, com um valor muito próximo (79,51%). Isto significa que no segundo ano o valor máxima da remoção foi atingido um pouco mais cedo, pois em 2013 o pico foi obtido em Outubro, o que poderá ser devido ao maior desenvolvimento inicial das canas-de-açúcar em segundo ciclo, relativamente ao primeiro ano (Mia, 2007).

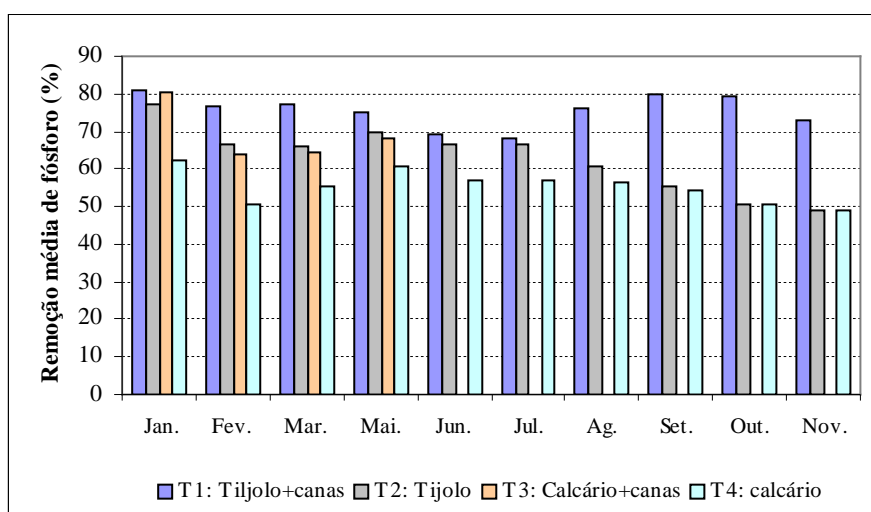


Figura 4.28 - Variação da eficiência média de remoção de fósforo em 2014.

No tanque T1, a percentagem de remoção de fósforo obtida em Janeiro foi de 81,15% e depois foi baixando até ao mínimo de 68,43%, no mês de Julho. Voltando depois a subir.

No caso do T2, o valor mais elevado também foi obtido em Janeiro, com 77,24% e depois manteve-se sempre abaixo dos 70% até ao mês de Julho, embora com valores sempre próximos dos 67%. A partir daí os valores baixaram sempre, tendo atingido em Agosto a percentagem de remoção de 60,78% e em Novembro o valor mínimo de 48,87%. O valor mais elevado, para além do valor de Janeiro, foi de 69,53%, obtido em Maio.

O tanque T3 foi monitorizado apenas entre Janeiro e Maio pois, tal como já foi referido, abriu fissuras na base e ficou desactivado. Neste tanque, a eficiência de remoção foi máxima em Janeiro, com 80,55%, descendo depois para próximo dos 64% em Fevereiro e Março, voltando a subir em Maio para os 68,12%. Este valor é bastante próximo daquele obtido para o T2, também para o mês de Maio. Esta tendência de proximidade nas eficiências de remoção dos tanques T2 e T3 já tinha sido observada no primeiro ano de funcionamento.

No tanque T4, os valores mais elevados de remoção de fósforo foram obtidos em Janeiro (62,08%) e em Maio (60,92%). Situando-se os restantes valores entre 50 e 57%, com excepção do mês de Novembro, cujo valor obtido foi o mais baixo, de 48,88%. Este valor é idêntico àquele obtido para o T2.

Os valores mais elevados obtidos no mês de Janeiro, com uma diminuição de eficiência em alguns dos meses seguintes não estão exactamente de acordo com o que seria de esperar e reflectem a complexidade e dificuldade de previsão do comportamento destes sistemas. O comportamento inesperado que se observou pode dever-se a uma combinação de diversos factores que afectam o desempenho das ZHC.

São vários os factores que afectam o comportamento e desempenho das ZHC para tratamento de efluentes. Para além da temperatura, que aumenta a partir de Janeiro e favorece a remoção de poluentes, outros factores poderão actuar de forma contrária e baixando a eficiência das ZHC, de tal maneira que um aumento da temperatura, a verificar-se, pode não ser suficiente para compensar a acção de tais factores, o que se traduzirá numa diminuição e não num aumento da eficácia de remoção de poluentes.

Um destes factores adversos poderá ser a saturação do material de enchimento, e cuja perda de capacidade de remoção de fósforo não é suficientemente compensada pelo aumento da temperatura, que favorece o processo endotérmico de adsorção, nem pela actividade dos microrganismos que existem na matriz sólida.

A morte e libertação de filme microbiano aderente aos sólidos do enchimento também se traduz em baixas de eficiência na remoção de poluentes, quer por devolverem à fase líquida diversos poluentes, como o fósforo, quer por obstruírem os leitos diminuindo assim a eficiência hidráulica dos mesmos.

Os aspectos referidos anteriormente poderão estar na base da diminuição de eficiência de remoção de fósforo que se verificou nos tanques T2 e T4 desde o mês de Janeiro até Março, antes de voltar a subir, em Maio.

Nos tanques com canas-de-açúcar (T1 e T3) o apodrecimento de algumas raízes das canas cortadas no ano anterior (em Novembro de 2013), quer por estarem velhas, quer por falta de suprimento de oxigénio a partir das folhas, poderá ter dado origem à devolução de elementos à fase aquosa. Para além disto, a comunidade microbiana associada às raízes também poderá ter sofrido algum impacto com esta alteração no fornecimento de oxigénio.

Os processos de oxidação na rizosfera, dependentes da libertação de oxigénio fotossintético pelas raízes, transportado a partir das folhas, também ficam comprometidos, dificultando a sobrevivência das próprias raízes e a ocorrência de processos adicionais de fixação de fósforo, como sejam a adsorção em compostos de ferro oxidado que se podem formar e depositar sobre as raízes. Estes compostos formam-se em ambientes oxidantes.

Estes factores, para além de outros, poderão estar na origem da diminuição da eficácia de remoção de fósforo que se verificou no primeiro trimestre de 2014, nos tanques estudados.

4.5.2.5. Acumulação e remoção de fósforo pela cana-soca

Através de balaços mássicos determinou-se a quantidade total de fósforo removido do efluente e retido nos sistemas de tratamento, onde parte deste fósforo foi acumulado pelas canas-de-açúcar. Aplicaram-se os métodos da secção 3.3.8.4 para determinar a percentagem de fósforo nos caules e nas folhas e a partir da produtividade de caules e de folhas calculou-se a quantidade de fósforo acumulado nas canas. Os valores obtidos encontram-se na tabela 4.30.

No tanque T1, a quantidade total de fósforo removido do efluente desde Janeiro até Novembro de 2014 foi de 60,89 g. Desta massa, 8,85 g foram acumuladas nos caules e folhas das canas-de-açúcar, correspondendo a 14,5% do fósforo removido no sistema (tabelas 4.30).

Verifica-se assim um aumento de 8,2% de fósforo acumulado pelas canas-de-açúcar no segundo ano, relativamente às canas produzidas no primeiro ano (cana-planta) (tabela 4.20).

O tanque T3 esteve apenas a funcionar desde Janeiro até Maio de 2014 e durante este período a acumulação de fósforo no sistema foi de 35,74 g. Não foi determinada a massa de fósforo acumulada nas canas-de-açúcar pois as plantas secaram precocemente devido à ruptura da base do tanque.

Tabela 4.30 - Eficiências médias de remoção de fósforo nos tanques T1 e T3, e contributo das canas-de-açúcar, em 2014.

ZHC piloto (tanques)	Remoção de P em 2014		Acumulação de P (g)		Contributo das canas para a remoção de P (%)
	Eficiência (%)	Massa de P (g)	Caules	Folhas	
T1-Tijolo + canas	75,59 ± 6,43	60,89	6,28 (71%)	2,57 (29%)	14,5
T3-Calcário +canas ^[1]	67,65 ± 6,08	35,74	---	---	---

[1] Desde Janeiro até Maio de 2014, devido a ruptura e desactivação do tanque.

As 8,85 g de fósforo acumulado pelas canas do tanque T1 correspondem a uma acumulação de cerca de 89,3 kg P ha⁻¹, considerando que a área superficial do tanque é de 0,99 m². Este fósforo foi removido do sistema com o corte das canas-de-açúcar, para um total de biomassa produzida de cerca de 125 ton ha⁻¹ (tabela 4.27).

Assim, e embora a totalidade de biomassa vegetal tenha diminuído, de 149 ton ha⁻¹, no primeiro ano, para 125 ton ha⁻¹ no segundo ano, a remoção de fósforo devido à acumulação nas canas aumentou, devido ao aumento das percentagens de fósforo, tanto nos caules como nas folhas. Estes resultados são consistentes com valores reportados por Mia (2007) que indicam taxas máximas de absorção de fósforo de 0,08 kg ha⁻¹ dia⁻¹, para cana-planta e de 0,11 kg ha⁻¹ dia⁻¹, para cana-soca. Relativamente ao azoto é também reportado o mesmo comportamento, indicado-se taxas de assimilação de 0,59 kg ha⁻¹ dia⁻¹, para cana-planta e de 0,73 kg ha⁻¹ dia⁻¹, para cana-soca. Pelo que, relativamente a este elemento também será de esperar um aumento de remoção do primeiro para o segundo ano.

Este aumento na acumulação de fósforo, e de azoto, nas canas de segundo ciclo poderá estar relacionada com a existência de um sistema radicular já desenvolvido ao longo do primeiro ano, o que levará a uma maior capacidade de absorção de nutrientes. Em consequência disto, também a formação de novos rebentos pode ocorrer mais cedo e em maior número do que se verifica com as canas de primeiro ano, embora originando normalmente plantas menores.

O desenvolvimento de folhas mais cedo aumenta as possibilidades de obtenção de uma área foliar maior e com boas capacidades fotossintéticas quando chegarem os meses mais quentes. Assim, o aumento da remoção de fósforo pela cana-soca pode compensar a perda de capacidade de adsorção por parte do material de enchimento, devido à sua saturação.

Deste modo, o contributo das canas-de-açúcar durante o segundo ano foi maior do que no primeiro ano, para a eficiência global de remoção de fósforo. Tal como se pode verificar a partir das tabelas 4.24 e 4.30, este contributo foi de 12,2% no primeiro ano (ciclo de cana-planta) e de 14,5% no segundo ano (ciclo de cana-soca).

O aumento do contributo das plantas para a remoção de poluentes em ZHC cujos materiais de enchimento têm fracas capacidades adsorventes e/ou estão próximos da saturação já foi reportado também por outros investigadores (Kadlec e Wallace, 2009).

4.5.2.6. Discussão de resultados e conclusões

As ETAR de plantas deverão manter-se eficientes durante vários anos; quantos mais melhor, à semelhança de qualquer outro sistema.

No caso da vegetação utilizada nas ZHC ser cana-de-açúcar, surgiu a dúvida inicial, aquando do arranque do trabalho experimental desta tese, se estas plantas, uma vez instaladas nos leitos inundados, suportariam cortes anuais sucessivos voltando a rebentar e a produzir novas plantas sem a necessidade de se mexer nas raízes nem de se plantarem canas novas.

Após alguma pesquisa verificou-se que as canas-de-açúcar podem atingir até 20 anos, com ciclo de cultivo com corte e rebrota (Van Antwerpen, 1999). Nessa altura ganhou mais consistência a hipótese de se poderem utilizar canas-de-açúcar em ZHC de modo semelhante ao que é feito com macrófitas tradicionais, tais como os caniços e as tabúas.

Assim, neste segundo ano, para além da monitorização de fósforo, procurou-se também avaliar a capacidade de renovação das canas-de-açúcar após o corte. É de salientar que, só com a possibilidade de corte e regeneração durante vários anos, sem se perturbar o enchimento dos leitos, é que as canas-de-açúcar podem vir a ser uma verdadeira alternativa às macrófitas tradicionais.

As expectativas positivas confirmaram-se no decorrer do trabalho experimental. Após o corte, as canas voltaram a rebentar, tanto no tanque com enchimento de tijolo (T1) como no

tanque com enchimento de calcário (T3), embora com mais vigor no tanque T1. O tanque T3 abriu rupturas na base e foi desactivado a meio do segundo ano de operação. No entanto, como o tanque T1 tinha sido aquele que produziu melhores resultados no ano anterior, a desactivação da unidade T3 não impediu a conclusão do projecto que estava em curso.

No tanque T1, e para o segundo ano, verificou-se que a produtividade de caules frescos baixou em relação às canas de primeiro ciclo, de 120 para 98 ton ha⁻¹, assim como a produtividade de sacarose, que baixou de 12,9 para 11,7 ton ha⁻¹ (tabelas 4.21 e 4.27).

No entanto, a eficiência de remoção de fósforo baixou apenas ligeiramente, de 77,05 para 75,59% (tabelas 4.23 e 4.28) Este facto deve-se à maior percentagem de fósforo acumulado nas canas-de-açúcar, o que compensou alguma diminuição de produtividade de biomassa vegetal e alguma perda de eficácia dos meios de enchimento e, certamente, também devido ao maior desenvolvimento do sistema radicular e da comunidade microbiana envolvida na remoção de fósforo.

A monitorização da remoção de fósforo e o desenvolvimento das canas-de-açúcar durante o ano de 2015, já não foi incluída no presente trabalho. No entanto, confirmou-se a ocorrência de nova rebrota após o segundo corte, ou seja, a ocorrência de um terceiro ciclo de produção de canas-de-açúcar em leito inundado e do qual se deixa um registo fotográfico (figura 4.29).



Figura 4.29 - Fotografia tirada em Abril de 2015, mostrando rebentos de cana-de-açúcar de terceiro ciclo (segunda soca) no tanque T1 e restos de caules cortados em Novembro de 2013 (primeiro ciclo) e em Novembro de 2014 (segundo ciclo).

Confirma-se assim a possibilidade de se utilizarem canas-de-açúcar em ETAR de plantas, contribuindo para a sustentabilidade destes sistemas de tratamento, tanto pela produção de uma cultura energética que se pode transformar em produtos de valor acrescentado, como pela utilização de materiais de baixo custo no enchimento dos leitos, evitando-se a utilização de materiais caros especialmente produzidos para o efeito.

4.6. Ensaios hidráulicos

Realizaram-se ensaios hidráulicos em apenas dois tanques, um com enchimento de fragmentos de tijolo (T1) e outro com enchimento de fragmentos de calcário (T3). Os ensaios foram realizados em Maio de 2013, antes de serem plantadas as canas-de-açúcar. A partir destes ensaios traçaram-se duas curvas experimentais de DTR, uma que se considerou válida para os dois tanques com enchimento de tijolo (T1 e T2) e outra que se considerou válida para os dois tanques com enchimento de calcário (T3 e T4).

Determinaram-se parâmetros de eficiência hidráulica e fez-se o ajuste das curvas de DTR experimentais ao modelo dos N tanques em série (N-TIS). Os valores experimentais e teóricos obtidos encontram-se no Anexo E.

4.6.1. Curvas de DTR e parâmetros de eficiência hidráulica

Após a injeção do traçador (NaCl) recolheram-se amostras à saída de cada tanque, que foram analisadas para determinação da concentração em NaCl. Mediu-se o volume da amostra e o intervalo de tempo de recolha para o cálculo do caudal e da massa de traçador presente em cada amostra. Com a massa de traçador de cada amostra e tempo decorrido após a injeção do traçador construiu-se uma tabela para o T1 e outra para o T3, com a massa de traçador à saída de cada tanque em função do tempo (Anexo E). Estas tabelas serviram de base a todos os cálculos numéricos e ajustes cujos resultados se apresentam nesta secção. Os cálculos e ajustes foram realizados com o programa Excel[®] (Microsoft, USA). Nas diversas integrações numéricas que se realizaram aplicou-se a regra dos trapézios.

Para cada amostra recolhida determinou-se um ponto da curva experimental de distribuição de tempos de residência (DTR), obtido a partir da expressão (2.38), considerando como massa total de traçador utilizada aquela que foi recuperada à saída do tanques, e não aquela que foi efectivamente injectada. A massa recuperada foi calculada por integração numérica da expressão (2.39) e obteve-se 6,73 g de NaCl para o tanque T1 e o valor de 5,86 g para o tanque T3. A quantidade de traçador injectada em cada um dos tanques foi de 8 g, pelo que a percentagem de recuperação do mesmo foi de 84% para o tanque T1 e de 73% para o tanque T3.

O tempo de residência médio, ou tempo retenção hidráulico médio, real (τ) foi determinado a partir da integração numérica da expressão (2.36) e considerando os pontos da curva de DTR experimental determinada previamente. Os valores obtidos foram de 3,27 dias para o tanque T1 e de 3,21 dias para o tanque T2.

A variância da distribuição de tempos de residência (σ) foi determinada por integração numérica da expressão (2.37) considerando os pontos da DTR experimental e os valores de τ determinados previamente. A variância adimensional da DTR (σ_θ^2) foi calculada pela expressão (2.29), utilizando os valores de σ e de τ determinados anteriormente. Os valores obtidos foram de 0,26 para o tanque T1 e 0,50 para o tanque T3.

Os valores experimentais da DTR foram ajustados à DTR teórica do modelo dos N tanques em série com mistura perfeita (N-TIS). Os pontos da curva teórica foram determinados a partir da expressão (2.32), considerando os valores de τ calculados anteriormente a partir da curva de DTR experimental e atribuindo valores inteiros a N. Para o tanque T1 o melhor ajuste foi obtido com $N = 4$ e para o tanque T2 o melhor ajuste foi obtido com $N = 2$.

Nas figuras 4.30 e 4.31 encontram-se representadas as curvas de DTR experimentais e teóricas, considerando o ajuste dos valores experimentais ao modelo N-TIS, para os tanques com meios de enchimento de fragmentos de tijolo e de fragmentos de calcário.

Uma primeira análise à forma das curvas DTR permite concluir que são assimétricas, com prolongamento das caudas para tempos de permanência mais longos, o que indica que existe fluido com tempos de retenção hidráulicos bastante mais elevados do que o tempo de residência médio (τ). Este fenómeno está associado a volumes mortos e zonas estagnadas no interior dos leitos e, eventualmente, à retenção de traçador devido a fenómenos de adsorção na matriz sólida e à sua posterior libertação mais tardiamente, dando origem à referida cauda.

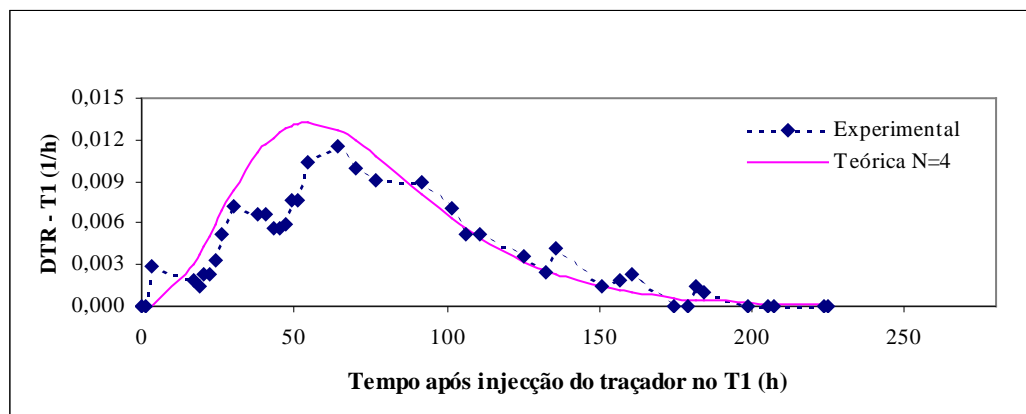


Figura 4.30 - Curvas de DTR para os tanques com enchimentos de tijolo (T1 e T2).

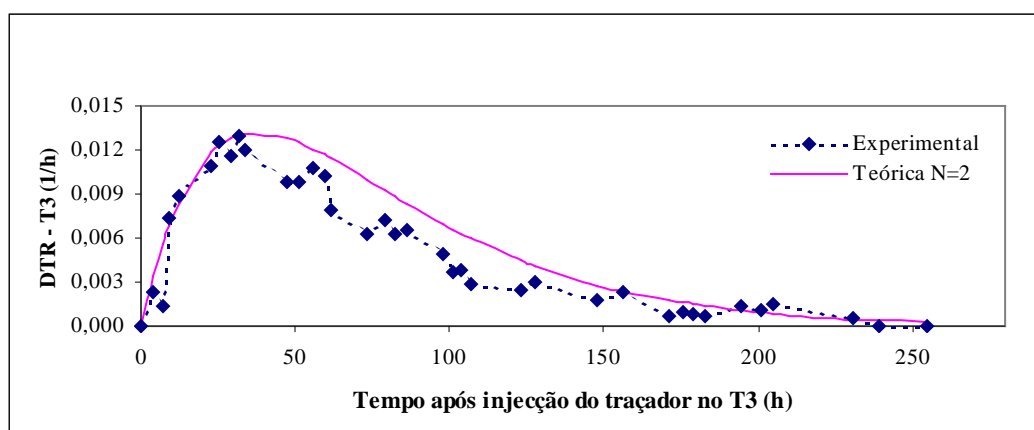


Figura 4.31 - Curvas de DTR para os tanques com enchimentos de calcário (T3 e T4).

Um outro comportamento detectável a partir da observação das curvas DTR experimentais, diz respeito a fenómenos de recirculação e mistura, pois ocorrem intercaladamente aumentos e diminuições da concentração de traçador ao longo do tempo, produzindo um registo gráfico semelhante a um “zig-zag”.

A partir do tratamento numérico das curvas de distribuição obtidas experimentalmente determinaram-se parâmetros que permitem caracterizar o tipo de escoamento no interior dos leitos e avaliar o seu maior, ou menor afastamento do comportamento hidrodinâmico ideal.

Os valores dos parâmetros obtidos encontram-se na tabela 4.31. A partir destes valores pode concluir-se que os tanques com enchimento de fragmentos de tijolo (T1 e T2) apresentam um comportamento hidrodinâmico mais próximo do fluxo pistão do que os tanques com enchimento de calcário (T3 e T4). Isto pode concluir-se, em particular, a partir

dos valores da variância normalizada (σ_θ^2), do número de dispersão (D_n) e do número de tanques em série com mistura perfeita, correspondentes ao ajuste ao modelo N-TIS.

Tabela 4.31 - Resultados dos ensaios hidráulicos com traçador.

Parâmetros	Escoamentos reais		Escoamentos ideais	
	T1/T2	T3/T4	Pistão	Mistura perfeita
$\tau_n = \frac{V_{act}}{Q} = \frac{\varepsilon h A}{Q}$ (dias)	4,94	5,66	---	---
τ (dias)	3,27	3,21	---	---
σ_θ^2 (adimensional)	0,26	0,50	0,0	1,0
$D_n = \frac{D}{uL} = \frac{1}{Pe}$ (adimensional)	0,13	0,25	0,0	∞
$e_v = \frac{\tau}{\tau_n}$ (adimensional)	0,66	0,57	1,0	1,0
$e_{DTR} = (1 - \sigma_\theta^2)$ (adimensional)	0,74	0,50	1,0	0,0
$\lambda = e_v \cdot e_{DTR}$ (adimensional)	0,44	0,28	1,0	0,0
N-TIS (número de tanques CSTR)	4	2	∞	1

A variância, avaliada pelo parâmetro σ_θ^2 , indica o grau de dispersão dos tempos de retenção e o afastamento ao escoamento pistão. Teoricamente esta variância será 0,0 para o fluxo em pistão puro e 1,0 para o escoamento com mistura perfeita, pelo que poderá ser interpretada como a percentagem de afastamento ao escoamento pistão (Seeger et al., 2013). Assim, nos tanques com enchimento de tijolo (T1 e T2), o regime de escoamento está 26% afastado do fluxo pistão e nos tanques com enchimento de calcário (T3 e T4) este afastamento é maior; de 50%.

O grau de dispersão axial, avaliado a partir do parâmetro D_n (ou do seu inverso, o número de Peclet) é maior no caso dos tanques com calcário ($D_n = 0,25$) do que no caso dos tanques com tijolo ($D_n = 0,13$). De acordo com estes valores, a dispersão é elevada nos tanques T3 e T4 e tem uma intensidade moderada nos tanques T1 e T2, já que valores de $D_n > 0,2$ indicam elevada dispersão com grande grau de mistura e valores de $D_n < 0,025$ indicam baixa dispersão, em que no caso das ZHC já se pode considerar escoamento pistão (Seeger et al., 2013; Metcalf e Eddy, 2003).

A maior aproximação do escoamento pistão nos tanques T1 e T2 confirma-se através do ajuste ao modelo dos N tanques em série (N-TIS). No caso do T1 e do T2 obtiveram-se 4 tanques de mistura perfeita e no caso do T3 e do T4 obtiveram-se apenas 2 tanques.

O maior número de tanques em série necessário para simular um sistema real indica maior proximidade ao escoamento pistão. Teoricamente, isto corresponde a um número infinito de tanques. Na prática, considera-se o escoamento pistão quando o reactor é descrito por 100 ou mais tanques em série ($D_n \leq 0,005$; $P_e \geq 200$) (Metcalf e Eddy, 2003).

A maior parte das ZHC, quando ajustada ao modelo N-TIS, corresponde a um número de tanques entre 1 e 8 (Kadlec, 2003), sendo 4 o valor mais frequente (Metcalf e Eddy, 2003).

A existência de volumes mortos e zonas estagnadas, já referidas anteriormente, confirma-se a partir do valor da eficiência volumétrica, e_v . Para $e_v = 1$, temos uma eficiência volumétrica de 100% e todo o volume disponível no reactor está envolvido no processo de escoamento e de remoção de poluentes (Chazarenc et al., 2003; Kadlec e Wallace, 2009).

No caso dos tanques com enchimento de tijolo (T1 e T2), a eficiência volumétrica obtida foi de 0,66, o que corresponde a 66% do volume total envolvido no processo e 34% de volumes mortos. No caso dos tanques com enchimento de calcário (T3 e T4), a eficiência volumétrica foi de 0,57, o que corresponde a 43% de volumes mortos.

Embora um pouco melhor no caso dos tanques com enchimento de tijolo, a eficiência volumétrica é baixa para todos os tanques, assim como a correspondente eficiência hidráulica (λ), que associa a eficiência volumétrica e o grau de dispersão no interior do reactor. No entanto, os valores obtidos encontram-se dentro da gama de valores para ZHC reais, para as quais os valores de λ se situam entre 0,11 e 0,99 (Persson et al., 1999, citado por Kadlec e Wallace, 2009), correspondendo a maior proximidade ao valor 1,0 a uma boa eficiência hidráulica com escoamento em pistão.

4.6.2. Discussão de resultados e conclusões

Os ensaios hidráulicos foram realizados apenas nos tanques sem canas-de-açúcar, dado não se conhecer o efeito da adição do traçador (NaCl) a este tipo de plantas. Para além disso, os testes foram realizados partindo do pressuposto de que as raízes das canas-de-açúcar não iriam alterar significativamente o regime de escoamento hidráulico nos leitos, dadas as

suas características físicas, pelo que se considerou o mesmo regime hidráulico no tanque com e sem canas-de-açúcar, para o mesmo tipo de enchimento. Deste modo, as conclusões relativamente ao regime de escoamento nos tanques estudados reflectem apenas as diferentes características dos sólidos do enchimento.

Os resultados analisados permitiram concluir que os tanques com meios de enchimento de fragmentos de tijolo (T1 e T2) apresentam um regime de escoamento mais próximo do pistão do que os tanques com meios de enchimento de calcário (T3 e T4). As unidades com enchimentos de tijolo são bem simuladas por 4 tanques em série, o que corresponde ao melhor ajuste para a maioria das ZHC para tratamento de efluentes que são modelizadas utilizando o modelo N-TIS (Metcalf e Eddy, 2003).

A maior proximidade ao escoamento em pistão, juntamente com a maior capacidade de adsorção do tijolo, relativamente ao calcário, tal como ficou demonstrado nos estudos de adsorção, terão contribuído para a maior eficácia de remoção de fósforo que se verificou nos tanques T1 e T2. No entanto, e embora nos ensaios de adsorção se tenham utilizado fragmentos com dimensões muito próximas por forma a permitir uma comparação verosímil das capacidades de remoção de fósforo destes dois meios de enchimento, os fragmentos de calcário utilizados como meio de enchimento nos tanques T3 e T4 tinham dimensões bastante superiores àquelas dos fragmentos de tijolo utilizados como meio de enchimento nos tanques T1 e T2 (figura 4.25).

Assim, a utilização de fragmentos de maiores dimensões no enchimento dos tanques T3 e T4 terá contribuído negativamente de duas formas diferentes para a diminuição da eficácia de remoção de fósforo destes sistemas, relativamente aos tanques com enchimentos de tijolo (T1 e T2). Por um lado, fragmentos de maiores dimensões proporcionam uma menor área superficial de contacto com os efluentes, diminuindo assim a capacidade de fixação de poluentes. Por outro lado, formam zonas de passagem das correntes entre fragmentos mais largas. Estas zonas facilitam a ocorrência de turbilhões e zonas de mistura que não ocorrem se os efluentes forem “canalizados” através de passagens mais estreitas, tal como acontece no caso dos fragmentos de tijolo. O ajuste a apenas 2 tanques em série com mistura perfeita, no caso dos tanques com enchimentos de calcário, é indicativo da existência de grandes volumes de vazio individuais no interior do leito.

No entanto, a porosidade dos leitos não é muito diferente nos dois tipos de enchimento, pois obteve-se o valor de porosidade de $\varepsilon = 0,41$ para os leitos com enchimentos

de tijolo, e o valor de $\varepsilon = 0,45$ para os leitos com enchimentos calcário. Assim, a maior porosidade do próprio tijolo e a menor dimensão dos seus fragmentos terão proporcionado canais de escoamento mais apertados, sem no entanto diminuir consideravelmente o volume total de vazios do leito. Para além disso, a maior porosidade do tijolo aumenta também a sua área superficial relativamente ao calcário, o que reforça ainda mais a sua eficácia como adsorvente de poluentes.

A formação de volumes elevados de vazio no interior dos leitos, decorrentes da utilização de sólidos de maiores dimensões, diminui os riscos de colmatação, mas baixa a eficácia dos processos de adsorção e poderá também dificultar a fixação de raízes e a ancoragem das plantas. Assim, as dimensões e as porosidades dos materiais de enchimento dos leitos são determinantes nas eficiências hidráulicas e ambientais das ZHC. O material escolhido deverá permitir um compromisso entre estes dois aspectos e nesse sentido são fundamentais os estudos prévios em unidades piloto, tal como aquele que se apresenta neste trabalho.

Assim, a utilização de fragmentos de calcário de menores dimensões aumentará, certamente, a eficácia da remoção de fósforo, podendo resultar em valores mais próximos daqueles obtidos com os enchimentos de tijolo. Esta conclusão baseia-se numa perspectiva essencialmente hidrodinâmica.

4.7. Modelos matemáticos e constantes cinéticas de remoção de fósforo

Os modelos matemáticos mais utilizados para descrever a remoção de poluentes em ZHC são modelos cinéticos de primeira ordem, considerando um escoamento do tipo pistão ou modelos que contemplam algum grau de afastamento da hidrodinâmica ideal, de onde se destaca o modelo do número de tanques com mistura em série com mistura perfeita. Para além destes modelos, também são utilizados modelos empíricos baseados em equações de regressão e ajuste de valores experimentais, embora estes tenham um aplicabilidade mais restrita e possam produzir resultados mais grosseiros. Na secção 2.2.5 encontram-se descritos alguns dos modelos referidos.

Os modelos matemáticos de remoção de fósforo, ou de outros poluentes, a que dizem respeito as equações (2.16), (2.19) e (2.20) incluem uma constante cinética de remoção, K_A ,

que depende das condições específicas da cada ZHC, para além de depender da temperatura. Assim, a determinação destas constantes a partir da expressão de Arrhenius e introduzindo um factor θ de correcção da temperatura pode conduzir a valores erróneos e que não traduzem o processo de degradação de poluentes. Este processo é influenciado não só pela temperatura mas também por outros factores tais como o tipo de meios de enchimento e de plantas macrófitas utilizadas, o pH do meio, assim como o tipo de microrganismos instalados nos leitos.

Deste modo, o ajuste dos valores experimentais, das concentrações à entrada e à saída das unidades piloto, aos modelos teóricos das equações acima referidas permitirão obter uma estimativa mais acertada das constantes cinéticas de remoção. Ainda assim, os valores obtidos serão certamente diferentes daqueles obtidos em ZHC à escala real, pois outras condições e fenómenos se desenvolvem e que não ocorrem em sistemas à escala piloto. No entanto, os valores obtidos poderão constituir uma melhor estimativa para K_A do que aqueles obtidos a partir apenas da expressão de Arrhenius.

Para além dos modelos referidos anteriormente, e que são largamente utilizados para descrever o comportamento de ZHC e projectar unidades novas, há modelos empíricos que se baseiam em equações de regressão entre variáveis obtidas a partir do tratamento de dados reais. Essas equações de regressão permitem prever a eficiência de remoção dos poluentes com base numa expressão simples e apenas com o conhecimento de algumas características da corrente de entrada, tais como caudal, ou carga hidráulica, e concentração de poluentes. No entanto, são muito específicas e restritivas. Aplicam-se com alguma confiança apenas a sistemas semelhantes àqueles cujos valores experimentais foram utilizados na determinação da respectiva equação de regressão.

4.7.1. Modelos cinéticos de remoção de fósforo

A partir dos valores experimentais obtidos na monitorização da remoção de fósforo determinaram-se constantes cinéticas de remoção nos tanques T1, T2, T3 e T4. Para todos os tanques foram utilizados os valores obtidos desde Maio de 2013 até Novembro de 2014, excepto para o tanque T3, em que só foram utilizados os valores obtidos desde Maio de 2013 até Maio de 2014.

Os valores experimentais das concentrações de fósforo total observadas à entrada e à saída dos tanques foram utilizadas nas equações (2.16), (2.19) e (2.21) que foram resolvidas em ordem à constante cinética de remoção (K_A). Com os valores obtidos para todo o período de duração do estudo calcularam-se valores médios para K_A , relativamente a cada um dos modelos utilizados.

Na aplicação da equação (2.21), que diz respeito ao modelo dos N tanques em série, também designado por modelo P - K - C , com P a corresponder ao número de tanques (Kadlec e Wallace, 2009), utilizaram-se os números de tanques obtidos a partir dos resultados dos ensaios hidráulicos. Para os tanques T1 e T2 utilizou-se $P = 4$ e para os tanques T3 e T4 utilizou-se $P = 2$.

Os valores das constantes de remoção foram determinados nas condições reais de operação dos tanques em estudo, para uma temperatura média anual de $23,5 \pm 7,5^\circ\text{C}$. O valor considerado para a concentração residual de fósforo foi de $0,02 \text{ mg L}^{-1}$ (C^* , *background concentration*) (Kadlec e Wallace, 2009). Os valores obtidos encontram-se na tabela 4.32, apresentados na forma de média \pm desvio padrão.

Tabela 4.32 - Constantes cinéticas médias de remoção de fósforo para as ZHC piloto.

Modelo matemático	Constantes cinéticas médias de remoção, K_A (m dia ⁻¹)			
	T1 - Tijolo+canas	T2 - Tijolo	T3 - Calcário+canas	T4 - Calcário
$\frac{C_{out}}{C_{in}} = e^{\left(\frac{-K_A A}{Q}\right)}$	0,090 \pm 0,023	0,066 \pm 0,013	0,079 \pm 0,017	0,054 \pm 0,008
$\frac{C_{out} - C^*}{C_{in} - C^*} = e^{\left(\frac{-K_A A}{Q}\right)}$	0,076 \pm 0,040	0,064 \pm 0,018	0,070 \pm 0,031	0,052 \pm 0,019
$\frac{C_{out} - C^*}{C_{in} - C^*} = \left(1 + \frac{K_A}{Pq}\right)^{-P}$	0,111 \pm 0,034	0,076 \pm 0,016	0,093 \pm 0,024	0,064 \pm 0,010

Os resultados obtidos no presente trabalho estão dentro da gama de valores encontrados na literatura consultada. Os valores de K_A obtidos por outros investigadores variam entre 0,021 e 0,95 m dia⁻¹ (tabela 2.15), com cerca de 80% dos valores registados a situarem-se na gama 0,0458 – 0,164 m dia⁻¹ (Kadlec e Wallace, 2009). Os valores obtidos neste trabalho (0,052 – 0,111 m dia⁻¹) encontram-se dentro desta gama.

Os valores obtidos neste trabalho são superiores àqueles obtidos por Zurita et al. (2009), que estudaram ZHC à escala piloto com plantas ornamentais. Zurita et al. (2009)

realizaram os seus estudos com uma temperatura média de 18,8°C e obtiveram valores de K_A de 0,0271 m dia⁻¹ na unidade plantada com jarros e 0,0208 m dia⁻¹ na unidade plantada com uma mistura de jarros, agapantes e estrelícias.

A carga hidráulica e a concentração de poluentes reportados por Zurita et al. (2009) são semelhantes às do presente trabalho (tabela 2.7). No entanto, os meios de enchimento, as espécies de plantas utilizadas e as temperaturas a que foram realizados os ensaios são diferentes, pelo que a diferença de resultados obtidos poderá ser devida a estes factores.

Mateus et al. (2012a) obtiveram valores médios para K_A de $0,062 \pm 0,001$ m dia⁻¹ para estudos realizados numa unidade piloto com meio de enchimento de fragmentos de calcário com condições operatórias semelhantes às do tanque T3, mas plantada com caniço (*Phragmites australis*). Este valor é inferior aos valores obtidos no presente trabalho para o tanque T3 (calcário+canas), e que variaram de 0,070 a 0,093 m dia⁻¹ (tabela 4.32).

A partir dos valores da tabela 4.32, pode ainda verificar-se que as constantes cinéticas de remoção são mais elevadas nos tanques que têm canas-de-açúcar (tanques T1 e T3) e que a variabilidade de valores ao longo do ano também é maior, o que se reflecte em valores mais elevados nos desvios padrão. Entre os dois tanques que têm canas-de-açúcar, aquele com enchimento de fragmentos de tijolo apresenta maior valor médio das constantes cinéticas de remoção. Estes aspectos reflectem, certamente, a influência da presença das plantas e do seu ciclo vegetativo no processo de remoção de poluentes.

4.7.2. Modelos empíricos

A partir dos valores experimentais relativos à monitorização da remoção de fósforo nas ZHC piloto estudadas, determinou-se a massa de fósforo que entrou em cada unidade e a quantidade que foi removida, para as amostragens realizadas desde Maio de 2013 até Novembro de 2014 (tanques T1, T2 e T4) e para as amostragens realizadas desde Maio de 2013 até Maio de 2014 (T3). Os resultados obtidos foram ajustados por regressão linear e com o programa Statistica® (StatSoft Inc, USA) fez-se a análise estatística das correlações de Spearman para as variáveis ajustadas, para intervalos de confiança de 95%.

Nas figuras 4.32 a 4.35 encontram-se os gráficos obtidos para a variação da massa de fósforo removida, por unidade de área das ZHC estudadas, em função da carga diária de

fósforo tratada nas quatro unidades piloto, e na tabela 4.33 encontram-se as equações de regressão linear correspondentes. Os valores dos coeficientes de regressão linear (R^2) obtidos no presente trabalho são melhores do que a generalidade daqueles conseguidos por outros investigadores, tal como se pode verificar pelos valores de R^2 que constam nas tabelas 2.12 e 2.13, relativas a modelos de regressão obtidos noutros estudos.

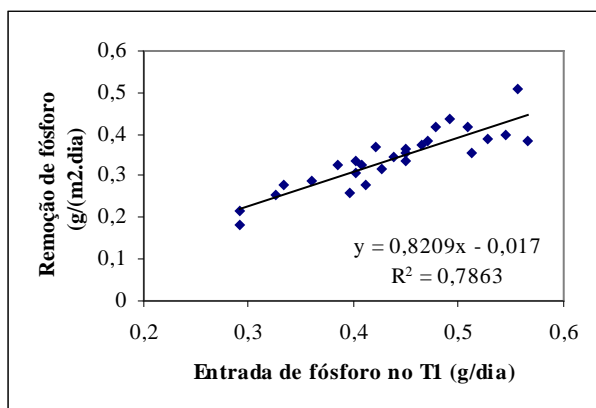


Figura 4.32 - Ajuste a uma equação de regressão linear para a remoção de fósforo na ZHC piloto com enchimento de tijolo e canas-de-açúcar (T1).

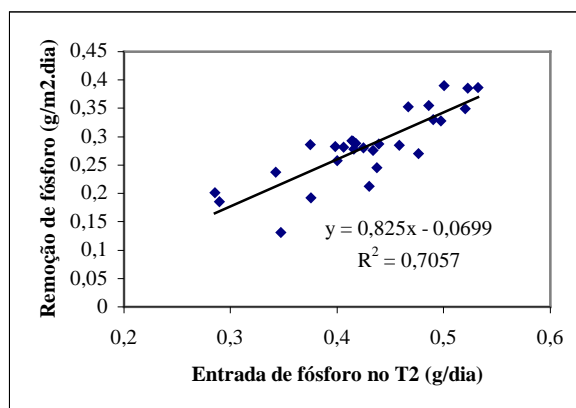


Figura 4.33 - Ajuste a uma equação de regressão linear para a remoção de fósforo na ZHC piloto com enchimento de tijolo (T2).

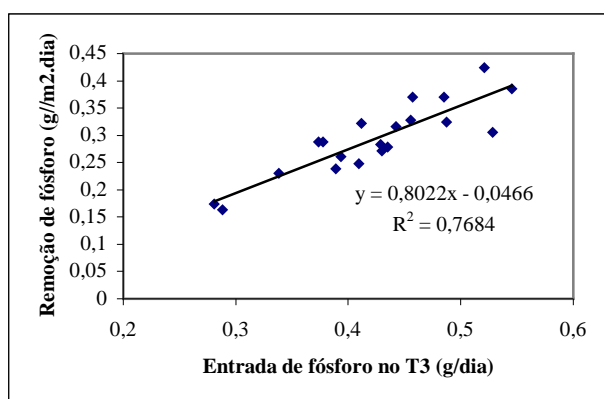


Figura 4.34 - Ajuste a uma equação de regressão linear para a remoção de fósforo na ZHC piloto com enchimento de calcário e canas-de-açúcar (T3).

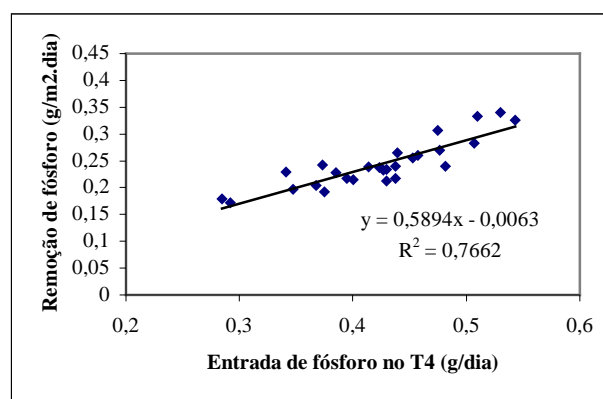


Figura 4.35 - Ajuste a uma equação de regressão linear para a remoção de fósforo na ZHC piloto com enchimento de calcário (T4).

A partir da análise estatística das correlações de Spearman concluiu-se que existe uma forte correlação entre as variáveis ajustadas, com os valores dos coeficientes respectivos muito próximos do valor 1, especialmente no que diz respeito ao tanque T1 (tabela 4.33).

Embora todos os modelos de regressão obtidos no presente trabalho apresentem alguma qualidade, tanto pelos valores de R^2 como pelos níveis de correlação observados entre as variáveis dependente e independente, o modelo referente ao tanque T1 é aquele que apresenta simultaneamente os melhores parâmetros de qualidade do ajuste (tabela 4.33).

A partir das equações agora determinadas é possível fazer estimativas das áreas necessárias para ZHC com características semelhantes àquelas das unidades piloto estudadas e para se obter uma determinada eficiência de remoção de fósforo

Tabela 4.33 – Equações de regressão para a remoção de fósforo nas ZHC piloto estudadas.

ZHC Piloto (tanques)	Equações de regressão linear	Qualidade do ajuste	
		R^2	Correlação de Spearman
T1 - Tijolo + canas	$P_{Rem} = 0,8209 \cdot Q_{in} \cdot P_{in} - 0,017$	0,7863	0,9145
T2 - Tijolo	$P_{Rem} = 0,825 \cdot Q_{in} \cdot P_{in} - 0,0699$	0,7057	0,7625
T3 - Calcário + canas	$P_{Rem} = 0,8022 \cdot Q_{in} \cdot P_{in} + 0,0466$	0,7684	0,8361
T4 - Calcário	$P_{Rem} = 0,5894 \cdot Q_{in} \cdot P_{in} + 0,0063$	0,7662	0,8571

P_{Rem} : fósforo removido na unidade; $g\ m^{-2}\ dia^{-1}$; Q_{in} : caudal à entrada; $L\ dia^{-1}$; P_{in} : concentração de fósforo à entrada; $g\ L^{-1}$

4.7.3. Discussão de resultados e conclusões

O estabelecimento de modelos matemáticos que descrevam o comportamento hidráulico e ambiental das ZHC para tratamento de efluentes tem como principal objectivo a previsão do desempenho destes sistemas, com vista ao dimensionamento de novas unidades e/ou à tomada de medidas correctivas e melhorias em sistemas já em funcionamento.

Sendo as ZHC sistemas que se baseiam essencialmente em processos naturais, as estações de tratamento assentes nesta tecnologia apresentam-se como soluções locais que devem ser optimizadas para operarem com o máximo desempenho possível, de modo sustentável e nas condições de instalação das destas unidades.

Assim, a maior parte dos modelos matemáticos empíricos utilizados para descrever as ZHC apresentam fortes vínculos locais e dependências dos sistemas utilizados na sua determinação. Deste modo, a sua utilização noutros sistemas, e a extrapolação de condições de operação muito afastadas da situação de origem, poderão produzir resultados erróneos, conduzindo a falsas conclusões relativamente aos desempenhos dos sistemas. Nestas situações, as possibilidades de mau dimensionamento de novas unidades de tratamento podem ser elevadas.

As equações de regressão, completamente empíricas, constituem os modelos mais simples. Não contemplam qualquer parâmetro associado à descrição dos processos e fenómenos físicos, químicos e biológicos que ocorrem no interior das ZHC aquando da remoção dos poluentes. Ainda assim, pela sua simplicidade são atractivas. No entanto, devem ser utilizadas com cautela e sempre na perspectiva de uma primeira estimativa, a ser corrigida e melhorada posteriormente.

São diversos os investigadores e especialistas em ZHC que têm desenvolvido modelos deste tipo. Nas tabelas 2.12 e 2.13 encontram-se alguns exemplos para diversos poluentes, e pode-se constatar que em alguns casos o ajuste aos valores experimentais foi fraco, com coeficientes de regressão que variaram de 0,23 até 0,96.

Vymazal (1998) desenvolveu equações de regressão com coeficientes de regressão de 0,23 para a remoção de fósforo total; de 0,42 para a remoção de SST e de 0,33 para a remoção de CBO. No entanto, no mesmo estudo, aquele investigador obteve um bom ajuste para a remoção de azoto total, com um coeficiente de regressão de 0,96.

No que diz respeito às equações de regressão para remoção de fósforo, os coeficientes de regressão obtidos por outros investigadores variam entre 0,23 e 0,75 (Brix, 1994; Kadlec e Knight, 1996; Vymazal, 1998). Nos modelos de regressão obtidos no presente trabalho os coeficientes de regressão variam entre 0,7057 e 0,7863, tal como consta da tabela 4.33. Deve ainda salientar-se que estes valores foram obtidos a partir de resultados da monitorização que abrangeram cerca de dois anos em sistemas com vegetação não tradicional (canas-de-açúcar) em ZHC para tratamento de efluentes.

Assim, e para condições ambientais e de operação semelhantes àquelas verificadas no local de instalação das unidades piloto estudadas, os modelos empíricos obtidos poderão ser utilizados com alguma confiança na previsão do desempenho de ZHC para remoção de

fósforo. Deve ainda ter-se em conta o tipo de materiais de enchimento, que deverão ser similares àqueles em que se basearam os presentes estudos de ajustes.

Modelos matemáticos um pouco mais elaborados, modelos teóricos, mas ainda assim muito simples, são os modelos cinéticos de primeira ordem associados ao escoamento em pistão puro. Este tipo de modelos ainda mantém um vínculo bastante forte às condições locais de determinação, através da constante cinética de remoção. Esta constante, avaliada a partir de dados de monitorização de instalações piloto, ou ZHC à escala real, reflectem as condições de temperatura, características dos efluentes, regime hidráulico, comunidades microbianas existentes, tipos de macrófitas e materiais de enchimento. Em suma, concentra todas as condicionantes que podem afectar os processos de degradação e remoção de poluentes.

A utilização deste tipo de modelos é bastante frequente, pois são muito simples e o desconhecimento rigoroso dos processos biogeoquímicos que se desenvolvem no interior dos leitos não justifica, e muitas vezes nem permite, a utilização de modelos matemáticos mais sofisticados. No entanto, alguns investigadores têm procurado introduzir melhorias nestes modelos simples, no sentido de serem mais fiáveis os resultados produzidos por estes modelos teóricos.

Assim, Kadlec e Knight (1996) introduziram no modelo cinético de primeira ordem (equação 2.16) um factor C^* , que reflecte a quantidade residual de poluente que, por diversas razões intrínsecas aos sistemas de tratamento, nunca é removido dos efluentes tratados. Este factor C^* está mais uma vez fortemente ligado ao sistema em causa, e mais uma vez se sublinha a utilização criteriosa destes modelos.

Tanto no caso do modelo cinético de primeira ordem mais simples (equação 2.16), como no caso do modelo cinético melhorado (equação 2.19), o objectivo principal do seu estabelecimento é a determinação das constantes cinéticas de degradação, para posterior utilização nas equações dos modelos e determinação dos parâmetros de dimensionamento das unidades, tais como a área superficial e o tempo de retenção hidráulico.

No presente trabalho, os valores obtidos para as constantes cinéticas de degradação de fósforo, considerando cinéticas de primeira ordem e escoamentos do tipo pistão puro variaram entre 0,054 e 0,09 m dia^{-1} , com os valores mais elevados obtidos nos tanques com canas-de-açúcar. No caso da utilização do modelo melhorado, com a introdução do valor de $C^* = 0,02 \text{ mg P L}^{-1}$, os valores obtidos para as constantes cinéticas baixaram, obtendo-se valores entre 0,052 e 0,076 m dia^{-1} . Esta diminuição dos valores das constantes cinéticas só

confirma que o modelo mais simples não traduz de forma mais adequada a especificidade dos sistemas de leitos construídos para tratamento de efluentes, pois não tem em consideração eventuais transformações que ocorrem durante o processo de depuração das água e que podem contribuir para o aumento da concentração de elementos poluentes, não trazidos com o efluente a tratar (substâncias geradas na ZHC devido à actividade biológica, libertação de substâncias dos sedimentos, assim como eventual fracção de poluente não degradável).

Esta diminuição foi mais acentuada nos tanques com canas-de-açúcar (T1 e T3), onde constante cinética determinada baixou cerca de 16% no tanque T1 e cerca de 11% no tanque T3. No caso dos tanques sem canas-de-açúcar a diminuição do valor da constante cinética foi de 3% no tanque T2 e de 4% no tanque T4.

Para além disso, a ocorrência de fenómenos de mistura e dispersão, com afastamentos do regime de escoamento em pistão puro e diminuição da eficiência dos sistemas, motivou o desenvolvimento de modelos que melhor descrevessem os comportamentos de ZHC reais. O modelo dos N tanques de mistura perfeita, em série, é dos mais utilizados em ZHC para tratamento de efluentes.

O estabelecimento da equação deste modelo, cujo parâmetro é o número de tanques em série, faz-se em paralelo com a avaliação do regime de escoamento e a determinação da curva de distribuição de tempos de residência. A partir desta curva é possível determinar o tempo de residência (tempo de retenção hidráulico) médio real, assim como a sua variância. Esta determinação está directamente relacionada com o número de tanques em série necessários para simular o comportamento real do sistema.

Embora mais abrangente e realista, este tipo de modelo está longe de se desvincular dos sistemas associados à sua determinação. Para que isto aconteça são necessários modelos e equações auxiliares descritivos de todos os processos que ocorrem no interior dos sistemas de tratamento. Essas equações devem ter variáveis independentes que sejam grandezas mensuráveis, tais como temperaturas, concentrações à entrada dos sistemas, espécies de microrganismos na situação de arranque, etc. Ainda assim, existiria sempre alguma incerteza e imprevisibilidade, tal como acontece sempre que existem organismos vivos envolvidos.

No presente trabalho, os ensaios hidráulicos permitiram concluir que, para o ajuste ao modelo N-TIS, o número de tanques com mistura perfeita, em série, seria dois para o caso dos tanques T3 e T4 e seria quatro para o caso dos tanques T1 e do T2. As constantes cinéticas determinadas com base neste modelo variaram entre 0,064 e 0,111 m dia^{-1} , correspondendo os

valores mais elevados aos sistemas com canas-de-açúcar e com enchimentos de tijolo, à semelhança do que já se tinha verificado com a aplicação dos modelos mais simples.

Os valores de constantes cinéticas de remoção de fósforo encontrados na literatura consultada variam entre 0,021 e 0,95 m dia^{-1} (Kadlec et al., 2012; Kadlec e Wallace, 2009; Rousseau et al., 2004; Zurita et al., 2009). Neste trabalho, e considerando os diversos modelos aplicados, obtiveram-se valores entre 0,052 e 0,111 m dia^{-1} , o que mostra uma maior aproximação aos valores mais elevados obtidos em estudos de outros investigadores. Este facto reforça as potencialidades de utilização de sistemas do tipo estudado para tratamento de efluentes à escala real, em particular ZHC com enchimentos de fragmentos de tijolo plantados com canas-de-açúcar, potencialidades favorecidas pela elevada tolerância e adaptação da cana-de-açúcar a solos/substratos pobres em oxigénio, à semelhança do que se verifica com o caniço e com a tabúa (USDA, 2012b).

No entanto, a baixa tolerância das canas-de-açúcar a ambientes alcalinos poderá ser uma desvantagem da utilização destas plantas em ZHC para tratamento de efluentes com pH elevado, relativamente à utilização de macrófitas tradicionais, pois enquanto o caniço tolera ambientes com pH na gama 4,5 – 8,7 e a tabúa tolera ambientes com pH na gama 5,5 – 8,7, o intervalo de pH mais favorável para o desenvolvimento das canas-de-açúcar varia desde 4,0 a 7,0 (USDA, 2012b).

Este facto poderá ser, em parte, a explicação para a menor produtividade obtida na ZHC com enchimento de calcário (tanque T3), uma vez que este meio de enchimento favorece o aumento de pH da fase aquosa. No primeiro ano de funcionamento, o valor médio de pH na corrente de saída do tanque T1 foi de 7,68 e no tanque T3 foi de 7,86 (tabela 4.22 e Anexo D), e no segundo ano de funcionamento, os correspondentes valores foram de 7,28 para o tanque T1 e de 7,62 para o tanque T3 (tabela 4.28 e anexo D).

A alcalinidade das correntes de saída do tanque T3 não foi muito superior à alcalinidade observada nas correntes de saída do tanque T1, no entanto este pequeno acréscimo poderá ter sido significativo no aumento do stress provocado às canas-de-açúcar plantadas no T3, já de si cultivadas num meio não convencional e adverso (leitos alagados).

CAPÍTULO 5

APLICAÇÃO PEDAGÓGICA

Projecto “Mini-ETAR de Plantas Macrófitas”

O projecto escolar apresentado neste capítulo foi premiado no ano lectivo de 2013/2014, no âmbito da 11ª Edição do concurso “Ciência na Escola”, da Fundação Ilídio Pinho.

5.1. Pertinência pedagógica e contexto curricular

A água é um recurso finito precioso. Da totalidade de água existente no nosso planeta, cerca de 97,5% é água salgada, e portanto imprópria para consumo humano directo, e os restantes 2,5% é água doce. Desta, a maior parte encontra-se armazenada sob a forma de gelo, onde apenas 0,77% se encontra nos rios, lagos e água subterrânea e portanto acessível para consumo (Grassi et al., 2011). A sobre-exploração dos recursos hídricos existentes, decorrente das necessidades atuais, pode agravar os problemas futuros de escassez e diminuir a qualidade da água, uma vez que a taxa de exploração excede o ritmo de reposição natural dos aquíferos e a capacidade de auto-depuração dos sistemas naturais.

Assim, a tomada de consciência para as questões ambientais e para a necessidade de preservação dos recursos naturais é fundamental para se ajustarem comportamentos e mobilizar ações no sentido do desenvolvimento de uma sociedade mais justa e sustentável. Isto só será possível com cidadãos esclarecidos quanto às questões científicas e tecnológicas, sociais e económicas envolvidas, pelo que o papel da Escola e dos educadores é fundamental neste contexto (Azevedo, 1999).

A Educação Ambiental e para a Sustentabilidade, embora interdisciplinar e abordada horizontal e verticalmente ao longo de todo o Ensino Básico e Secundário, insere-se particularmente nos conteúdos programáticos de Ciências Físicas e Naturais do 8º ano de escolaridade, no tema “Gestão sustentável de recursos”, e foi neste contexto que se desenvolveu o projeto “Mini-ETAR de Plantas Macrofitas”, no ano lectivo de 2013/2014, com alunos de duas turmas de 8º ano da Escola EB2,3 D. Nuno Álvares Pereira, de Tomar.

O tema da importância da água, da sua preservação, gestão e tratamento é abordado desde o 1º Ciclo. Já neste nível de escolaridade se referem, de forma simples, algumas técnicas de tratamento da água. No 2º e 3º Ciclos do Ensino Básico são abordadas diversas temáticas ligadas ao ambiente e à utilização sustentável dos recursos naturais, voltando-se também à questão da água e da gestão de resíduos líquidos. No entanto, não é comum a referência a tecnologias de tratamento mais ecológicas e naturais, como é o caso das ZHC, assim como à questão da reutilização de águas residuais tratadas.

De um modo geral, os manuais escolares não referem tecnologias alternativas de tratamento de águas residuais e sublinham pouco a possibilidade da sua reutilização. A reconversão e reutilização de resíduos é mais enfatizada para os casos do vidro e papel/cartão, que se podem considerar “clássicos”. No caso de outros resíduos, como águas residuais, desperdícios de minerais e rochas, tal não é muito evidenciado, o que não contribui para a tomada de consciência da necessidade de reciclar e reutilizar o mais possível todos os materiais, com grandes ganhos ambientais e económicos.

De um modo geral, os alunos sabem que, para além do elevado consumo de água na agricultura, a utilização de grandes quantidades de fertilizantes sintéticos para aumentar a produtividade das culturas, e as consequentes escorrências para águas naturais constituem também uma ameaça à preservação dos recursos hídricos existentes, aumentando os riscos de eutrofização. No entanto, a grande maioria desconhece que também os efluentes domésticos, particularmente devido aos detergentes, podem agravar este problema.

5.2. Desenvolvimento do projecto

5.2.1-Introdução

O projecto realizou-se entre Março e Junho de 2014. Envolveu 58 alunos do 8ºano de escolaridade, da Escola D. Nuno Álvares Pereira e desenvolveu-se em diversas fases.

Numa fase exploratória realizaram-se algumas interacções orais com os alunos com vista a fazer uma primeira avaliação dos seus conhecimentos e domínio da linguagem específica associada aos fenómenos que iriam ser abordados. Desta forma pôde verificar-se que a maior parte dos alunos não está familiarizada com o termo “eutrofização”, embora alguns tenham a noção de que a presença de grande quantidade de plantas e algas nas águas naturais está relacionada com a poluição aquática, sem no entanto especificarem a presença de nutrientes (fosfatos e nitratos).

A partir deste levantamento informal percebeu-se ainda que a maioria dos alunos não sabia o que eram ZHC para tratamento de águas residuais e só tinham visto um jacinto de água em fotografias, normalmente nos manuais de Ciências Naturais. O desconhecimento sobre as ZHC prende-se certamente com a pouca relevância que ainda é

dada nos manuais escolares a esta tecnologia e com a falta de informação e sensibilização dos professores sobre o assunto.

No final do 2º Período lectivo, nas reuniões de entrega das notas dos alunos, fez-se a divulgação do projecto aos pais e encarregados de educação e solicitou-se a autorização, por escrito, para registo de imagens durante a realização das actividades laboratoriais em sala de aula. Todos os encarregados de educação deram autorização.

Na segunda fase do projecto, que decorreu durante o 3º Período, procedeu-se à montagem dos materiais necessários ao desenvolvimento do projecto e iniciaram-se as actividades laboratoriais. As montagens foram feitas no Laboratório de Físico-Química, em contexto de sala de aula.

O projecto incluiu a montagem e a monitorização de mini estações de tratamento (as mini-ETAR de plantas), de uma horta vertical e a avaliação da diferença de produtividade em função do tipo de água de rega (da torneira ou reutilizada das mini-ETAR) e ainda uma montagem para estudo da eutrofização, a partir da avaliação do desenvolvimento de jacintos de água em tinas com diferentes concentrações de fósforo.

Foram também dinamizadas visitas de estudo ao laboratório onde se desenvolveu o projecto, para alunos do 3º e 4º anos do 1º Ciclo. Estas visitas foram realizadas no âmbito de diversas actividades desenvolvidas na Escola com o tema “2014-Ano Internacional da Agricultura Familiar”, e com o sentido de cativar os alunos mais novos para a aprendizagem das Ciências.

O projecto foi ainda apresentado à 11ª Edição do concurso “Ciência na Escola”, da Fundação Ilídio Pinho, tendo sido premiado na primeira fase deste concurso. Com este prémio obteve-se algum financiamento para o desenvolvimento das actividades.

Na terceira fase do projecto, já no final do ano lectivo e após a conclusão das actividades laboratoriais, avaliaram-se os progressos dos alunos.

5.2.2. Efluente sintético e detergentes

Após a fase inicial do projecto, explicou-se aos alunos em que consistiam as ZHC para tratamento de efluentes, tiraram-se dúvidas e traçaram-se as linhas gerais do trabalho

prático. A primeira actividade prática consistiu na detecção de fosfatos em detergentes e na preparação do efluente sintético que seria utilizado ao longo do trabalho.

Embora actualmente os detergentes tenham um baixo teor de fosfatos e sofram diluição com as águas de lavagem, a sua presença ainda pode ser detectada através de uma ligeira coloração azul quando se utiliza o método do ácido ascórbico (APHA, 2005).

Assim, utilizando este método procedeu-se à detecção de fosfatos em diversos detergentes líquidos para a lavagem manual loiça, disponíveis no mercado. A análise serviu apenas para elucidar os alunos de que os fosfatos descarregados em águas naturais também podem ter origem nos esgotos domésticos e não apenas na agricultura, como a maior parte dos alunos supunha.

Procedimento

Para a detecção dos fosfatos nos detergentes, os alunos utilizaram o reagente combinado do método do ácido ascórbico, previamente preparado. Tratou-se apenas de uma análise qualitativa sem necessidade de utilizar o espectrofotómetro.

Foi pedido aos alunos que trouxessem de sua casa um pouco do detergente líquido que utilizavam normalmente para lavar a loiça. Dos detergentes recolhidos pelos alunos a maior parte apresentava uma cor amarela, mas existiam alguns de cor verde e outras. Fez-se a detecção de fosfatos apenas nos detergentes de cor amarela, pois nos restantes a cor natural do detergente mascarava e dificultava a visualização do aparecimento de cor azul, indicadora da presença de fosfatos.

As amostras de detergente foram diluídas para metade e recolheram-se sub-amostras de 50 mL em duplicado, uma para controlo e outra para análise. Adicionou-se 10 mL de reagente combinado a uma das sub-amostras e ao fim de meia hora comparou-se a cor obtida com a cor inicial (sub-amostra de controlo).

O efluente sintético foi preparado com água da torneira, detergente da loiça e um adubo químico. Utilizaram-se garrações de plástico com capacidade de 5 L, onde se misturaram a água, cerca de 2 g de adubo e 50 mL de detergente. Os garrações foram depois etiquetados e arrumados em armários ao abrigo da luz, para utilização posterior.

5.2.3. Mini-ETAR de Plantas

5.2.3.1. Materiais e métodos

O projeto incluiu a montagem e monitorização de mini-ETAR de plantas onde se avaliou o grau de remoção de fósforo de um efluente sintético preparado previamente. O efluente sintético foi preparado regularmente pelos alunos e guardado em garrações de plástico, ao abrigo da luz, para utilização quando necessário.

Foram montadas seis mini-ETAR utilizando garrações de plástico e fragmentos de calcário, tijolo, cascas de ovo e conchas, para o material de enchimento. O material de enchimento foi pesado e depois colocado nos garrações. Algumas unidades foram plantadas com caniço (figura 5.1).



Figura 5.1 - Mini-ETAR de plantas. No período de adaptação das plantas (à esquerda) e as unidades com enchimento de calcário e conchas durante o período de monitorização da remoção de fósforo (à direita).

Os sólidos utilizados no enchimento não tiveram qualquer preparação prévia excepto as cascas de ovo. Após terem sido retiradas as membranas interiores das cascas estas foram lavadas em água da torneira e deixadas num banho de água oxigenada a 10 vol. de um dia para o outro por forma a remover vestígios de material orgânico. Depois do banho foram novamente lavadas com água da torneira e secas ao ar.

Durante as duas primeiras semanas, as mini-ETAR foram cheias com água da torneira e só depois se começou a utilizar o efluente e a fazer a monitorização. Procedeu-se assim para permitir a adaptação das plantas. Após este período de adaptação procedeu-se à identificação/etiquetagem das seis unidades e a água foi substituída pelo efluente sintético.

As mini-ETAR funcionaram em descontínuo, sendo a totalidade do efluente retirado e repostos por alimentação fresca em cada unidade, quinzenalmente (figura 5.2).

Durante Abril e Maio, por cada reposição de efluente, foram recolhidas amostras de efluente à saída das mini-ETAR e de alimentação fresca que se analisaram quanto à concentração de fósforo, por espectrofotometria pelo método do ácido ascórbico. A partir das concentrações determinou-se a percentagem de remoção de fósforo para cada unidade.

Para analisar as amostras contou-se com a colaboração do Instituto Politécnico de Tomar, uma vez que a Escola não dispunha de espectrofotómetro.



Figura 5.2- Reposição de efluente por alimentação fresca e recolha de amostras, realizadas pelos alunos.

5.2.3.2. Resultados obtidos

As percentagens médias de remoção de fósforo obtidas durante o período em que se realizaram os ensaios encontram-se na tabela 5.1.

Verificou-se uma maior eficácia nas unidades que tinham enchimentos com fragmentos de tijolo. Esta eficácia foi ainda maior quando se misturaram cascas de ovo aos fragmentos de tijolo. A presença de caniços também favorece a remoção de fósforo, verificando-se uma percentagem de remoção de fósforo um pouco superior em relação às unidades que não tinham plantas.

Os resultados obtidos, embora resultantes de uma actividade escolar realizada durante um curto período de tempo, e sem o nível de rigor que se exige a qualquer trabalho científico, estão dentro daquilo que seria de prever, tendo em conta diversos trabalhos de investigação já realizados e dos quais se faz uma revisão na secção 2.2.4.4 desta tese.

Tabela 5.1 - Remoção média de fósforo nas mini-ETAR, durante os meses de Abril e Maio.

	Mini-Etar 1	Mini-Etar 2	Mini-Etar 3	Mini-Etar 4	Mini-Etar 5	Mini-Etar 6
Tipo e massa de Enchimento	Tijolo (3120 g)	Tijolo (3120 g) Caniço	Tijolo (2000 g) Casca ovo (890 g)	Conchas (1990 g) Caniço	Calcário (3240 g) Caniço	Calcário (3240 g)
Remoção de P (%)	92	94	98	88	84	80

5.2.4. Horta vertical

5.2.4.1. Materiais e métodos

O projecto incluiu a montagem e manutenção de uma horta vertical com alfaces e morangueiros e a avaliação da produtividade das alfaces. Foram plantados nove morangueiros e nove alfaces. Os morangueiros e seis alfaces foram plantados em solo comum e três alfaces foram plantadas em fragmentos de tijolo saturado de fósforo.

A estrutura da horta foi montada com um varão metálico de cortinados e suportes universais. Como vasos de cultura reutilizaram-se garrafas de plástico cortadas que foram fixas em correntes e suspensas na estrutura metálica (figura 5.3).



Figura 5.3 - Horta vertical. Em Abril (à esquerda) e em de Maio (à direita).

Foram escolhidas plantas de alface em estado de desenvolvimento semelhante e transplantaram-se para os vasos com um pedaço de terra agarrado às raízes por forma a adaptarem-se mais rapidamente. A horta ficou pronta no final de Março de 2014.

Os morangueiros e uma parte das alfaces foi regada com água da torneira e outra parte com água tratada nas mini-ETAR. As alfaces plantadas em fragmentos de tijolo e três alfaces plantados em solo foram regadas com água da torneira. Outras três alfaces plantadas em solo foram regadas com água das mini-ETAR.



Figura 5.4 – Alfaces duas semanas após a plantação. Alfaces regadas com água das mini-ETAR (à esquerda) e alfaces regadas com água da torneira (ao centro e à direita).

Os objectivos principais foram avaliar a possibilidade de reutilização da água tratada nas mini-ETAR na rega agrícola, assim como dos nutrientes contidos tanto na água de rega como no substrato sólido, e deste modo alertar e sensibilizar os alunos para a necessidade de poupar e de rentabilizar os recursos. Cerca de duas semanas após a plantação das alfaces já eram visíveis os efeitos das diferentes águas de rega (figura 5.4).

As plantas foram regadas regularmente de dois em dois dias, excepto nos fins de semana, e utilizando sempre cerca de 100 ml de água de rega para cada vaso. No início de Maio (alfaces com 1 mês) colheram-se as alfaces, lavaram-se e secaram-se as raízes com papel absorvente e depois pesaram-se (figura 5.5). De seguida avaliou-se a produtividade.



Figura 5.5 – Colheita e pesagem das alfaces, a 6 de Maio.

5.2.4.2. Resultados obtidos

As alfaces plantadas em solo desenvolveram-se bem, enquanto que aquelas que foram plantadas no substrato de tijolo apresentaram um bom desenvolvimento inicial mas depois estagnaram. Não se conseguiu saber se foi por razões de fitotoxicidade devido a elementos presentes no substrato (em princípio alumínio), ou por falta de água.



Figura 5.6 – Alface plantada no substrato de tijolo, apresentando orlas alaranjadas.

Levantou-se quer a possibilidade de ter havido toxicidade, pelo facto de as folhas apresentarem orlas com uma coloração diferente, quer a possibilidade de falta de água, pois verificou-se que no caso de se utilizar este substrato em vez do solo, a água de rega

era pouco retida, pelo que os furos para drenagem deveriam ter sido feitos mais acima para permitir a retenção de alguma água.

Assim, a produtividade foi apenas avaliada para as alfaces plantadas em solo. Os valores obtidos encontram-se na tabela 5.2 e pode verificar-se que a produtividade foi 12% superior nas alfaces regadas com água vinda das mini-ETAR.

Tabela 5.2 - Massa das alfaces colhidas na horta vertical, a 6 de Maio.

Massa das alfaces regadas com água das mini-ETAR (g)		Massa das alfaces regadas com água da torneira (g)	
Alface 1	47,06	Alface 4	38,50
Alface 2	37,84	Alface 5	41,33
Alface 3	42,59	Alface 6	37,91
Massa média	42,50 ± 4,61	Massa média	37,91 ± 3,75

5.2.5. Eutrofização das águas

Durante o mês de Maio desenvolveram-se as actividades com vista à clarificação do fenómeno de eutrofização, às suas causas, consequências e formas de a minimizar.

Neste estudo utilizaram-se jacintos de água. A escolha desta planta ficou a dever-se a diversos factores: por um lado, os alunos terem já abordado a temática das espécies invasoras em Ciências Naturais, e estando de algum modo habituados a associar esta planta à poluição aquática, e por outro lado, pelo facto de a grande maioria apenas ter visto jacintos de água em fotografias, tal como se pôde confirmar na fase inicial do projecto, em conversa informal com os alunos.

Para além disto, quando se abordada o tema da eutrofização no Ensino Básico/Secundário com recurso a actividades laboratoriais utiliza-se normalmente a elódea (*Elodea canadensis*) uma planta aquática facilmente adquirida em qualquer loja de artigos para aquário. No entanto, esta planta só existe em águas relativamente limpas, pelo que pareceu mais realista e pedagógico utilizar o jacinto de água, que efectivamente se desenvolve em águas poluídas e é um verdadeiro problema ambiental.

5.2.5.1. Materiais e métodos

Para o estudo da eutrofização montaram-se 3 tinas de vidro com jacintos de água. Em cada tina colocaram-se três jacintos de água. Numa das tinas colocou-se água da torneira e nas outras duas água da torneira misturada com efluente sintético. O volume total utilizado em cada tina foi de 3 L, sendo na tina A apenas água da torneira, na tina B água da torneira e 100 mL de efluente e na tina C água da torneira e 200 mL de efluente.

Os jacintos de água utilizados foram recolhidos numa vala agrícola junto ao Paul do Boquilobo (Golegã) e deixados em quarentena durante cerca de um mês. Assim, em Abril de 2014, recolheram-se algumas plantas que foram levadas para o laboratório. Destas, seleccionaram-se plantas com aspecto e tamanho semelhante que foram limpas das folhas e raízes velhas, depois foram pesadas e colocadas nas tinas (figura 5.7 e figura 5.8).



Figura 5.7 - Limpeza e pesagem dos jacintos de água (à esquerda) e planta já limpa evidenciando as raízes novas formadas durante a quarentena (à direita), a 29 de Abril de 2014.



Figura 5.8 - Preparação das tinas para o estudo da eutrofização, a 29 de Abril de 2014.

Durante o mês de Maio fizeram-se pesagens regulares dos jacintos de água contidos nas tinas. Para minimizar o erro associado à água transportada pelas plantas, secavam-se cuidadosamente as raízes com papel absorvente e só depois se fazia a pesagem (figura 5.9).

A partir dos valores das pesagens determinou-se o aumento percentual de biomassa vegetal e a taxa de aumento mensal por área de superfície, tendo em conta que a área das tinas era de $0,038 \text{ m}^2$ e que o período de monitorização (6 de Maio a 12 de Junho) corresponde a cerca de 1,11 meses.



Figura 5.9 - Secagem das raízes e pesagem dos jacintos de água, a 6 de Maio (à esquerda) e a 27 de Maio (à direita).

Para além das pesagens das plantas foram feitas observações regulares do estado da água das tinas e do desenvolvimento dos jacintos de água.



Figura 5.10 - Monitorização e registo dos estados da água e das plantas, a 20 de Maio (à esquerda) e a 6 de Junho (à direita). Rebroto novo na tina com maior concentração de fósforo (à direita).

5.2.5.2. Resultados obtidos

Os jacintos de água desenvolveram-se bastante durante o período que durou o estudo, tal como se pode verificar pela figura 5.11 e pelos valores da tabela 5.3.

Na figura 5.11 pode também observar-se a diferença de coloração da água entre o início e o final do estudos e entre as três tinas. Tal como seria de prever, na água da tina C os jacintos de água cresceram mais e desenvolveu-se uma maior quantidade de microalgas e de lentilhas de água. Como resultado a água ficou mais escura na tina C do nas outras duas tinas.

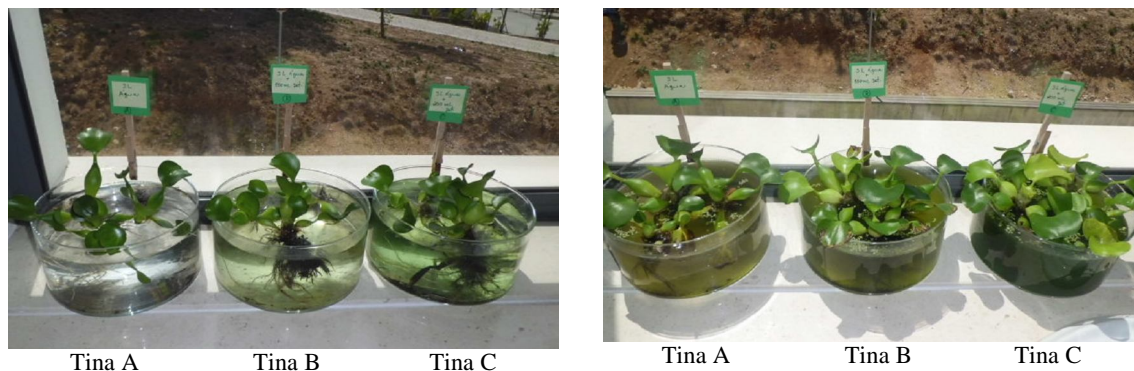


Figura 5.11 - Tinas com jacintos de água a 6 de Maio (à esquerda) e a 27 de Maio (à direita).

A massa dos jacintos de água encontra-se na tabela 5.3. A biomassa mais que duplicou nas tinas B e C, onde se utilizou efluente sintético. Na tina C, com maior concentração de nutrientes na água, o aumento de biomassa foi superior e praticamente o dobro do valor obtida na tina A, onde se colocou apenas água da torneira. Ainda assim, o desenvolvimento dos jacintos na tina A foi considerável.

Os valores obtidos para o desenvolvimento e produção de biomassa vegetal estão dentro dos valores apontados na literatura para os jacintos de água. A produção de biomassa no ambiente natural, avaliada numa base anual, varia entre 0,5 e 0,9 kg.m⁻².mês⁻¹ (Oliveira, 1995). Este projecto escolar foi realizado numa altura do ano em que a produtividade é maior, o que poderá justificar os valores um pouco superiores que foram obtidos, e que variaram entre 0,99 e 1,35 kg.m⁻².mês⁻¹ (tabela 5.3). Para além disso, é provável que as concentrações de nutrientes nas tinas B e C sejam mais elevadas do que na maior parte das águas naturais eutróficas, o que também poderá ter influenciado os resultados obtidos.

Tabela 5.3 - Produção de biomassa de jacintos de água nas três tinas.

Data da pesagem	Massa dos jacintos de água (g)		
	Tina A	Tina B	Tina C
6 de Maio	50,38	45,06	37,03
13 de Maio	57,94	55,07	47,28
22 de Maio	72,07	72,13	68,28
29 de Maio	73,51	77,83	75,91 ^[1]
12 de Junho	84,13	91,39	81,70
Aumento de biomassa em relação a 6 de Maio	66,99 %	102,82 %	120,63 %
Produção de biomassa (kg. m ⁻² . mês ⁻¹)	0,99	1,35	1,31

[1] Surgiu um rebento novo.

As lentilhas de água “invadiram” as tinas (figura 5.12) porque, sem se ter dado conta, vieram algumas agarradas às raízes dos jacintos de água. Também estas se desenvolveram rapidamente e não estando prevista a sua utilização no projecto acabou por enriquecer o trabalho e foi bastante do agrado e surpresa dos alunos.



Figura 5.12 - Tinas com lentilhas de água e evidenciando a presença de microalgas (à esquerda) e tina com um jacinto de água em flor, em Junho de 2014.

5.3. Avaliação global do projecto

5.3.1. Relevância pedagógica para os alunos e para a comunidade educativa

Em termos pedagógicos o projeto foi bastante importante e proveitoso no sentido de alertar para a necessidade de preservação dos recursos naturais e de se procurarem novas estratégias para rentabilização desses mesmos recursos. A água é um dos recursos mais importantes e dos mais focados em termos de Educação Ambiental. No entanto, a questão da reutilização das águas residuais tratadas ainda é pouco abordada, inclusivamente nos manuais escolares. A referência às ETAR de Plantas, ou Fito-ETAR, também não é muito frequente nos manuais, embora alguns já comecem a incluir esta tecnologia nos sistemas de tratamento de águas, quando abordam o tema “Gestão sustentável de recursos” do programa do 8ºano de Ciências Físicas e Naturais.

A questão da educação para o desenvolvimento sustentável é muitas vezes focado em contextos de ensino, mas geralmente de uma forma muito descritiva. Não é com a frequência desejável que se desenvolvem projectos e actividades que permitam aos alunos uma participação activa e directa, com uma construção do conhecimento apoiada no trabalho experimental e em resultados por eles obtidos.

Foi muito compensador ver o entusiasmo dos alunos. As actividades relacionadas com os jacintos de água mereceram uma preferência especial da maior parte dos alunos. O rápido desenvolvimento dos jacintos de água foi o que mais os impressionou durante o projecto. No entanto, todos eles mostraram bastante interesse em acompanhar o desenvolvimento das plantas e alguns alunos, quando entravam na sala de aula, a primeira coisa que faziam era verificar como estavam os jacintos e os caracóis de água que entretanto tinham surgido nas tinas.

Em resumo, a eutrofização é abordada nos conteúdos de Ciências Naturais do 8ºano de escolaridade. No entanto, não são realizadas com frequência actividades experimentais que abordem este assunto, pelo que muito alunos ficam pouco esclarecidos quanto ao fenómeno. No final deste projecto, embora alguns alunos ainda revelassem dificuldades em explicar correctamente o que é a eutrofização, a grande maioria ficou mais esclarecida e sensibilizada quanto a este fenómeno. A palavra eutrofização não é de uso vulgar no quotidiano e muitos alunos revelaram mais dificuldades com a associação da própria palavra ao fenómeno físico e ambiental do que com a compreensão do fenómeno em si.

O desenvolvimento do projecto “Mini-ETAR de Plantas Macrófitas” permitiu a abordagem do tema “Gestão Sustentável de Recursos” do programa do 8ºano de uma forma mais atractiva e participativa dos alunos, tendo-se verificado um grande entusiasmo e trabalho de equipa por parte dos alunos directamente envolvidos nas actividades. Foi notória a surpresa dos alunos quanto às possibilidades de se utilizarem “calhaus” para tratar as águas e de plantas que conseguem crescer nos “calhaus”, segundo as palavras dos próprios alunos. Salienta-se a motivação e melhoria de desempenho escolar que se conseguiu em alguns alunos com maiores dificuldades de aprendizagem em Ciências, o que reforça a importância de se desenvolverem projectos práticos deste tipo e com forte interligação entre Ciência, Tecnologia e Cidadania.

O ano de 2014 foi o Ano Internacional da Agricultura Familiar, pelo que foram diversas as iniciativas do Agrupamento da Escola subordinadas a este tema. O projecto “Mini-ETAR de Plantas Macrófitas” também teve isto em consideração, daí ter incluído a realização de uma horta vertical.

5.3.2. Envolvimento da comunidade educativa

O projecto foi apresentado aos pais e encarregados de educação dos alunos envolvidos, em reuniões de final do 2º período. Foi feita uma pequena palestra sobre as ZHC para tratamento de efluentes e sobre a contextualização do projecto em termos de conteúdos programáticos do 8º ano de escolaridade, assim como sobre as directrizes do concurso ao Prémio Fundação Ilídio Pinho – Ciência na Escola. Neste contexto, foi pedida, e concedida, autorização, por escrito, para registo de imagens dos alunos na realização das actividades no laboratório, para posterior divulgação das actividades desenvolvidas.

Foram muitos os alunos, para além daqueles envolvidos directamente no projecto, funcionários e professores que visitaram o laboratório onde se encontravam as montagens do projecto. Estas montagens conferiram um aspecto estético às bancadas que convidava a entrar e entusiasmou outros alunos, funcionários e professores a colaborar.

A exploração didáctica e pedagógica das actividades e montagens do projecto estendeu-se aos alunos do 1º Ciclo de diversas escolas de Tomar. Foram várias as turmas que visitaram este laboratório e que ficaram a conhecer melhor as causas da poluição das águas naturais, o porquê do grande desenvolvimento de plantas invasoras como o jacinto

de água e como se podem tratar os esgotos com ETAR de Plantas. Foi grande a curiosidade dos mais pequenos, e muito pertinentes e engraçadas algumas das perguntas apresentadas. Como por exemplo: “...os jacintos de água têm flutuadores?”.

5.3.3. Inovação didáctica e criatividade

As ETAR de Plantas são sistemas de tratamento que utilizam tecnologias ancestrais e inovadoras ao mesmo tempo. Ancestrais pois simulam os processos existentes nas zonas húmidas naturais e inovadoras pois ainda não estão tão desenvolvidas e implementadas como outras tecnologias de tratamento de águas residuais. Prova disto mesmo é a referência ainda muito ocasional a ETAR de Plantas em manuais escolares em detrimento de outras tecnologias de tratamento. Com o projeto “Mini-ETAR de Plantas Macrófitas” procurou divulgar-se um pouco mais esta tecnologia ecológica, sustentável e inovadora.

As ETAR de Plantas, tanto em escala laboratorial como em escala real, constituem recursos didácticos que sublinham a possibilidade, e a necessidade, de se aliar a Ciência e a Tecnologia para o desenvolvimento de uma Sociedade mais Sustentável. Ao mesmo tempo alertam para a importância ambiental das zonas húmidas naturais e para a necessidade de preservar estes ecossistemas.

Um outro aspecto muito importante é a ligação das zonas húmidas, tanto construídas como naturais à questão da depuração e reutilização das águas residuais. Esta reutilização, por exemplo na rega agrícola, florestal ou na lavagem de pavimentos é uma estratégia de rentabilização deste recurso e que deve ser encarada como uma alternativa. No contexto actual, não é razoável utilizar água potável para a lavagem de pavimentos, contentores de lixo, etc., pelo que é preciso que os cidadãos, e em especial os alunos mais novos, tomem consciência disto. A manutenção de uma pequena horta no laboratório regada com água das mini-ETAR foi uma forma criativa de sensibilização para esta questão.

A eutrofização das águas naturais é um problema ambiental indissociável do tratamento de efluentes e das explorações agrícolas. Assim, o desenvolvimento de um projecto escolar que incluía, de um modo integrado, a origem do problema e suas consequências ambientais (efluentes não tratados ou com tratamento insuficiente e eutrofização), a tecnologia para a resolução desse problema (ETAR de Plantas) e a

transformação de um problema ou resíduo num recurso (reutilização das águas residuais tratadas), permite aos alunos uma visão mais global e abrangente da realidade e das possibilidades que a Ciência e a Tecnologia oferecem no desenvolvimento de uma Sociedade mais justa e sustentável. O desenvolvimento de projectos de Ensino em Ciências e particularmente em Educação Ambiental devem ter esta característica cíclica e abrangente, caso contrário os alunos adquirem apenas uma visão fragmentada dos fenómenos, o que dificulta a informação, e formação, de cidadãos conscientes e com capacidade de decisão adequada.

Por último, os próprios materiais utilizados nas montagens experimentais podem constituir uma lição de sustentabilidade. A reutilização de garrafas e garrafões de plástico, assim como de desperdícios de calcário, de tijolo, casca de ovo e conchas ilustram bem as possibilidades que se têm disponíveis e que muitas vezes não são exploradas.

Neste projecto, tanto a temática como o tipo de abordagem e materiais utilizados reflectem a inovação, criatividade e empenho que professores e alunos podem ter e o seu contributo para uma cidadania mais informada e consciente.

As temáticas tratadas no projecto e o tipo de abordagem vão ao encontro do que está realçado no Plano Nacional de Gestão de Resíduos (PNGR) relativamente à necessidade e importância da promoção da Educação Ambiental nos diferentes níveis de ensino. No referido Plano, prevê-se a articulação entre o Ministério do Ambiente, Ordenamento do Território e Energia, e o Ministério da Educação e Ciência, com vista à inclusão de forma integrada nos Programas Curriculares dos alunos do Ensino Básico, Secundário e alguns cursos do Ensino Superior de conceitos relacionados com a prevenção e a gestão adequada dos resíduos, o uso sustentável dos recursos naturais e o ciclo de vida dos materiais e produtos. No PNGR refere-se ainda que devem ser desenvolvidas actividades nas escolas no âmbito destas temáticas.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

6.1. Introdução

Neste capítulo apresenta-se uma síntese das principais conclusões resultantes da investigação descrita neste trabalho, direccionadas para a confirmação da hipótese colocada inicialmente no projecto de tese e que consistia na avaliação das potencialidades de utilização das canas de açúcar, e de materiais de enchimento de baixo custo, em ZHC para remoção de fósforo de águas residuais.

Neste capítulo apresentam-se também algumas propostas para futuras investigações.

6.2. Síntese de conclusões

6.2.1. Capacidades de adsorção dos materiais de enchimento

As capacidades de adsorção de fósforo obtidas para os materiais testados variam entre 0,267 e 4,764 mg de fósforo por grama de material adsorvente, sendo o valor mais baixo para os fragmentos de basalto e o valor mais elevado para os fragmentos de casca de ovo calcinada. Os valores obtidos encontram-se dentro da gama de resultados obtidos por outros investigadores.

Numa perspectiva de reutilização de materiais de baixo custo, foram seleccionados os fragmentos de calcário, com capacidade máxima de adsorção prevista de 0,452 mg P g⁻¹, e os fragmentos de tijolo, com capacidade máxima de adsorção prevista de 0,551 mg P g⁻¹.

As capacidades de adsorção previstas para estes dois materiais são da mesma ordem de grandeza daqueles apresentados por algumas argilas expandidas produzidas intencionalmente para enchimentos de ZHC, mas têm a vantagem de serem mais económicos e de constituírem uma opção mais ecológica e sustentável (utilização de resíduos e ou desperdícios de actividades industriais).

A casca de ovo calcinada apresenta a maior capacidade de remoção de fósforo, à semelhança do que também foi verificado por outros investigadores que realizaram ensaios de adsorção com materiais calcinados ricos em cálcio, tais como fragmentos de diversas conchas. No entanto, em ZHC à escala real este material não constitui a opção mais ecológica nem a mais económica, pois o processo de calcinação consome muito energia e o material calcinado

é muito alcalino, produzindo valores de pH próximos de 12, o que exigiria a sua correcção antes da descarga dos efluentes em águas naturais.

Para além disso, o material calcinado é muito fino, o que facilmente poderia levar a problemas de colmatção dos leitos.

A mistura de resíduos de casca de ovo natural com outros materiais ou a sua incorporação em argilas expandidas ou em cerâmicas industriais, antes do processo de cozedura, já poderiam ser alternativas a considerar.

6.2.2. Desenvolvimento das canas-de-açúcar em ZHC em clima não tropical

O trabalho realizado com as canas-de-açúcar constituiu o maior desafio desta investigação, mas também a parte realizada com maior entusiasmo. Foi um duplo desafio, pois tratou-se da utilização de uma cultura típica de climas tropicais e sub-tropicais, que não é o caso de Portugal, e em simultâneo da sua utilização em leitos alagados e não em cultivo convencional em solo.

O desafio superou as expectativas iniciais e os resultados obtidos foram animadores, confirmando-se as potencialidades de utilização das canas-de-açúcar em ZHC para tratamento de efluentes.

Tanto nas unidades laboratoriais como nas unidades piloto, as canas-de-açúcar desenvolveram-se bem e as produtividades de cana e de sacarose obtidas encontram-se dentro das gamas de valores obtidos para cultivo convencional em solo. A produtividade e o teor de sacarose dos caules é importante se o objectivo é a optimização da ZHC, tanto em termos de eficácia de remoção de poluentes como em termos de produção de biomassa para valorização energética. Neste caso a mais-valia económica seria a produção de bioetanol a partir da fermentação da sacarose existente nos caules das canas-de-açúcar.

As produtividades de caules frescos obtidas nas ZHC piloto variaram entre 70 e 120 ton ha⁻¹, para os tanques com enchimentos de fragmentos de calcário e de tijolo, e entre 60 e 190 ton ha⁻¹, para os tanques com enchimentos de argila expandida. Estes valores encontram-se dentro da gama de resultados obtidos em cultura convencional em solo que, dependendo das condições de cultivo, podem variar entre 38 e 226 ton ha⁻¹ (Agostinho e Ortega, 2012; Maqsood et al., 2005).

Os valores de concentração de sacarose obtidos no presente trabalho foram um pouco inferiores à maior parte dos valores encontrados na literatura, e que rondam os 20 °Brix. No entanto, deve ter-se em conta que as canas-de-açúcar destinadas à produção de açúcar e de bioetanol são cortadas numa fase de maturação mais adiantada, com um ano de idade ou mais, e sendo a partir dos 7 meses que a acumulação de sacarose nos caules é mais intensa.

No presente trabalho, as canas produzidas nos tanques com enchimentos de argila expandida foram cortadas com cerca de 10 meses, obtendo-se valores de sacarose entre 12,9 e 14,1 °Brix. As canas produzidas nos tanques com enchimentos de calcário e de tijolo foram cortadas com cerca de 9 meses e os valores obtidos para sacarose do caldo variaram entre 13,3 e 13,7 °Brix.

No entanto, nas canas-de-açúcar plantadas nas ZHC à escala laboratorial (vasos), e que foram mantidas durante cerca de dois anos, os teores de sacarose obtidos foram bastante mais elevados, tendo variado entre 19,9 e 21,1°Brix, o que confirma o anteriormente exposto.

A utilização de ciclos culturais inferiores a um ano, embora com menores produtividades de sacarose, pode ser uma estratégia a adoptar no cultivo de cana-de-açúcar em clima não tropical, em que a passagem do Inverno, com a possibilidade de queda de geadas, é uma limitação ao desenvolvimento desta cultura.

No primeiro ciclo do cultivo, colocando os caules (toletes) no solo no final do Inverno, as novas canas estarão completamente desenvolvidas e enraizadas no final da Primavera e em condições de aproveitarem ao máximo o Sol e o calor do Verão, período em que se observa um crescimento extraordinário. No final do Outono, e parte do Inverno, o crescimento passa a ser mais brando, ocorrendo um período de maior acumulação de sacarose nos caules.

No final do Inverno, as canas devem ser cortadas, evitando-se a sua permanência nos leitões durante os meses de Janeiro e Fevereiro, que são os mais problemáticos em termos de frio e de possibilidades de queda de geada. Em finais de Março, princípios de Abril, começarão a surgir novos rebentos e dar-se-á início a um novo ciclo cultural, processo este que poderá, e deverá, repetir-se por vários anos.

O plantio dos toletes numa fase demasiado tardia poderá comprometer a cultura, especialmente no primeiro ano, pois o seu crescimento e o desenvolvimento de uma folhagem abundante não estará completo a tempo de aproveitar a época de Verão e assim otimizar o processo de fotossíntese, e de produção e acumulação de sacarose. É fundamental que as canas-de-açúcar já estejam bem desenvolvidas, pelo menos, a meio do Verão.

6.2.3. Eficiência total de remoção de fósforo e contributo das canas-de-açúcar para a remoção

As eficiências totais médias de remoção de fósforo obtidas nas unidades piloto variaram entre 56,61 e 66,67% para os tanques sem canas-de-açúcar, e entre 68,25 e 77,05% para os tanques com canas-de-açúcar. Nestes últimos sistemas, as canas de açúcar foram responsáveis pela remoção de 9,17 e 11,9% do fósforo existente no efluente tratado, através da acumulação nas suas partes aéreas.

No caso das duas unidades com enchimentos de argila expandida reutilizada, as eficiências de remoção de fósforo foram de 55,24% para o tanque com Filtralite[®]MR e de 51,03% para o tanque com Filtralite[®]NR. No entanto, o contributo das canas de açúcar foi superior no caso da Filtralite[®]NR, que é das duas argilas expandidas aquela que tem menor capacidade de adsorção de fósforo.

No tanque com Filtralite[®]MR as canas incorporaram nos seus tecidos 6,0% do fósforo existente no efluente e no tanque com Filtralite[®]NR este valor foi de 21,0%. Estes resultados que reforçam a importância das plantas neste processo, em especial em sistemas com materiais de enchimento com fracas capacidades de adsorção.

As eficiências de remoção obtidas encontram-se dentro da gama de valores obtidos em outros estudos, tanto em sistemas com ou sem plantas, como em sistemas com macrófitas tradicionais, tal como se pode verificar a partir dos valores que constam da tabela 2.7.

6.2.4. Percentagem e acumulação de fósforo nos caules e folhas das canas-de-açúcar

As percentagens de fósforo (base seca) obtidas nos caules das canas-de-açúcar variaram entre 0,138 e 0,268%, e para as folhas os valores obtidos variaram entre 0,143 e 0,387%, correspondendo os valores mais elevados a canas de segundo ciclo de produção. Esta evolução está de acordo com os resultados encontrados na literatura, segundo os quais a percentagem de fósforo das partes aéreas da cana-planta são maiores do que os correspondentes valores para a cana-soca (Mia, 2007).

Os valores obtidos para a percentagem de fósforo nas folhas e nos caules são superiores aos valores encontrados na literatura consultada. Foram encontrados valores entre

0,10 e 0,22%, para a percentagem de fósforo nas folhas de canas-de-açúcar com 9 meses, e valores que variaram entre 0,11 e 0,133%, para a percentagem de fósforo nos caules de canas-de-açúcar com idades entre 8 e 10 meses (Gallo e Hiroce, 1968; Haslam e Allison, 1985).

Quando comparados com valores de percentagens de fósforo obtidas nas partes aéreas de macrófitas utilizadas em ZHC para tratamento de efluentes em diversas partes do mundo, verifica-se que os resultados obtidos neste trabalho se encontram dentro da mesma gama de valores. Kadlec e Wallace (2009) relatam valores que oscilam entre 0,074 e 0,28%, para macrófitas de ZHC que recebem efluentes com concentrações de fósforo inferiores a 1 mg L^{-1} , e valores que variam entre 0,184 e 0,42% para macrófitas plantadas em sistemas para tratamentos primários e secundários.

Os valores mais elevados reportados por Kadlec e Wallace (2009) são de 0,354% para *Cyperus papyrus* numa ZHC para tratamento primário no Uganda, 0,390% para *Schoenoplectus macronatus* numa ZHC para tratamento secundário, situada na Austrália.

Decorrentes das percentagens de fósforo e da totalidade de biomassa vegetal produzida, a remoção de fósforo por acumulação e corte das canas-de-açúcar variou entre 37 e 123 kg ha^{-1} , para os tanques com enchimento de argila expandida, e entre 54,9 e $89,4 \text{ kg ha}^{-1}$ para os tanques com enchimento de fragmentos de calcário e de tijolo.

Os valores obtidos neste trabalho, para a acumulação de fósforo nas partes aéreas, encontram-se dentro da gama de valores para macrófitas tradicionais, que se situam entre 30 e 150 kg ha^{-1} (Brix, 1997), e são superiores à generalidade dos valores encontrados na literatura relativamente a canas-de-açúcar produzidas em modo de cultivo convencional. Foram encontrados valores entre 18,6 e $30,1 \text{ kg ha}^{-1}$ (Oliveira et al., 2010; Oliveira et al., 2011).

6.2.5. Regime de escoamento e eficiência hidráulica

Os resultados dos ensaios hidráulicos permitiram concluir que o regime de escoamento nos tanques com enchimentos de fragmentos de tijolo se aproxima mais do fluxo pistão do que no caso dos tanques com enchimentos de fragmentos de calcário, o que, em parte, poderá ser consequência da maior dimensão dos fragmentos de calcário.

As variâncias das curvas de DTR experimentais indicam um afastamento de 26% do padrão de escoamento em pistão para os tanques com tijolo e um afastamento de 50% para os

tanques com enchimentos de calcário. Este comportamento foi confirmado através do ajuste dos valores experimentais à curva teórica de DTR do modelo dos N tanques em série (N-TIS). Verificou-se que o comportamento hidrodinâmico das ZHC piloto com enchimento de fragmentos de calcário era bem simulado por 2 tanques de mistura perfeita em série, enquanto que para as ZHC com enchimentos de tijolo, o número de tanques em série que proporcionou melhor ajuste foi de 4.

Os tempos de residência médios obtidos para os tanques com enchimentos de tijolo e de calcário foram de 3,27 dias e de 3,21 dias, respectivamente. Em ambos os casos, os valores obtidos experimentalmente foram inferiores aos valores teóricos/nominais em cerca de 1,5 dias (tabela 4.31), o que poderá indiciar alguma compactação dos leitos com a consequente diminuição da porosidade (ϵ) uma vez que as curvas DTR experimentais não evidenciam a ocorrência de curto-circuitos.

A maior eficiência hidráulica verificada nos tanques com enchimentos de tijolo terá contribuído para a maior eficácia na remoção de fósforo, para além da maior capacidade de adsorção deste material.

6.2.6. Modelos e constantes cinéticas de remoção de fósforo

Os resultados experimentais da monitorização de remoção de fósforo nos tanques com enchimentos de tijolo e de calcário (com e sem canas de açúcar), ao longo de 2 anos, foram ajustados a diversos modelos matemáticos. Os ajustes obtidos foram de boa qualidade e em alguns casos melhores do que os resultados encontrados na bibliografia consultada relativamente a ZHC com macrófitas tradicionais.

Foram determinadas equações empíricas de regressão que permitem prever as percentagens de remoção de fósforo em função da carga mássica deste elemento na corrente de entrada da ZHC para outras situações, desde que as condições operatórias sejam semelhantes àsquelas encontradas nos sistemas estudados.

Foram também feitos ajustes dos dados experimentais a modelos cinéticos de 1ª ordem e ao modelo N-TIS, estimando-se os valores médios das respectivas constantes cinéticas de remoção.

Os valores obtidos para as constantes cinéticas variaram entre 0,076 e 0,111 m dia⁻¹ para o tanque T1 (tijolo+canas); entre 0,064 e 0,076 m dia⁻¹, para o tanque T2 (tijolo); entre

0,070 e 0,093 m dia⁻¹ para o tanque T3 (calcário+canas); entre 0,054 e 0,064 m dia⁻¹ para o tanque T4 (calcário).

Os resultados obtidos encontram-se dentro da gama de valores reportados na literatura (tabela 2.15) e poderão constituir uma ferramenta na simulação do comportamento ambiental das ZHC, assim como no dimensionamento de novas unidades de tratamento.

6.2.7. Aplicação pedagógica

O papel pedagógico da Escola e dos professores é fundamental na mudança de mentalidades e na tomada de consciência relativamente a questões de cidadania incluindo em temas ambientais e de preservação dos recursos naturais.

Nesta lógica, e também como forma de cativar os alunos para a aprendizagem das Ciências e sublinhar a sua importância em todos os aspectos da nossa vida quotidiana, desenvolveu-se o projecto “Mini-ETAR de Plantas Macrófitas”.

O entusiasmo e envolvimento dos alunos foram grandes, assim como as dificuldades em conciliar a realização de todas as actividades laboratoriais com o normal decorrer das actividades escolares em sala de aula, pois o desenvolvimento de projectos deste género exige sempre mais tempo e disponibilidade do que as aulas mais expositivas.

O balanço foi muito positivo e considera-se que houve um contributo significativo para a informação e formação de cidadãos ambientalmente mais conscientes.

O reconhecimento da qualidade do trabalho científico-pedagógico desenvolvido mereceu a atribuição de um pequeno, mas significativo, prémio da Fundação Ilídio Pinho, no âmbito da 11^a Edição do concurso “Ciência na Escola”.

6.3. Sugestões para trabalho futuro

A tecnologia dos leitos de plantas para tratamento de efluentes é relativamente recente e a utilização de canas-de-açúcar neste contexto ainda está praticamente inexplorada; em que a primeira abordagem surge com a apresentação desta tese de doutoramento. Neste contexto, são muitas as possibilidades de desenvolvimento de investigações futuras. Como sugestões são deixadas as seguintes:

1. Realização de estudos de adsorção e determinação das capacidades de remoção de azoto utilizando os materiais estudados neste trabalho;
2. Avaliação das capacidades de remoção de poluentes (fósforo, azoto, outros) utilizando outros resíduos e desperdícios industriais de baixo custo;
3. Preparação de materiais adsorventes a partir da mistura de barro vermelho e fragmentos de cascas de ovo e determinação das isotérmicas de adsorção de fósforo;
4. Avaliação da eficiência de remoção de poluentes e da adaptação das canas-de-açúcar a outros materiais de enchimento, de preferência de baixo custo;
5. Estudo da eficiência de remoção de fósforo em ZHC com canas-de-açúcar, em função da carga hidráulica/tempo de residência;
6. Determinação/identificação do tipo de microrganismos existentes nos leitos, em particular aqueles associados às raízes das canas-de-açúcar, e avaliação da variação da diversidade microbiana ao longo do ciclo cultural das canas;
7. Determinação da quantidade de compostos de ferro presentes nas raízes das canas-de-açúcar, decorrentes de mecanismos de adaptação a leitos inundados e avaliação da relação entre a presença, ou não, destes compostos e a eficiência de remoção de fósforo dos efluentes.
8. Avaliação das alterações fisiológicas e estruturais dos tecidos vegetais das canas-de-açúcar, nomeadamente a formação de aerênquimas, decorrentes da adaptação a solos alagados;
9. Avaliação da capacidade de remoção de metais pesados pelas canas-de-açúcar e quantificação desses metais nas raízes e partes aéreas das canas.
10. Identificação das variedades de cana-de-açúcar passíveis de serem utilizadas em ZHC.
11. Estudo da viabilidade técnica e económica da produção e transformação de cana-de-açúcar em Portugal continental.

BIBLIOGRAFIA

Abayomi, A. Y. (1987). Growth and crop quality performance of sugarcane cultivar Co 957 under different rates of application of nitrogen and potassium fertilizers. *J. Agr. Camb.*, 109, 285-292.

Ádam, K., Søvik, A. K. e Krogstad, T. (2006). Sorption of phosphorous to Filtralite-P – The effect of different scales. *Water Research*, 40, 1143-1154.

Adewumi, J. R., Ilemobade, A. A. e Van Zil, J. E. (2010). Treated wastewater reuse in South Africa: Overview, potencial and challenges. *Resources, Conservation and Recycling*, 55, 221-231.

Agostinho, F., Ortega, E. (2012). Integrated food, energy and environmental services production as an alternative for small rural properties in Brazil. *Energy*, 37, 103-114.

Akar, S. T., Tosun, I., Ozcan, A. e Gedikbey, T. (2010). Phosphate removal potential of the adsorbent material prepared from thermal decomposition of alunite ore-KCl mixture in environmental cleanup. *Desalination*, 260, 107-113.

Akosman, C. e Özdemir, T. (2010). Adsorption dynamics and equilibrium studies of nitrate onto various soils. *Fresenius Environmental Bulletin*, 19(10), 2246-2252.

Allison, J. C. S. e Pammenter, N. W. (2004). Why does sugarcane grow slow? Proceedings of The South African Sugar Technologists Association, 119-121.

APHA (2005). Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, 21th Edition. Washington, USA

Aude, M. I. S. (1993). Growth stages of sugarcane and its effects on productivity. *Ciência Rural*, 23 (2), 241-242.

Aude, M. I. S., Pignataro, I. A. B., Marchezan, E. e Pasqualetto, A. (1992). Planting dates and its effects on productivity and Brix % juice of sugarcane. *Ciência Rural*, 22(2), 131-137.

Awwad, A. M. e Salem, N. M. (2014). Kinetics and thermodynamics of Cd(II) biosorption onto loquat (*Eriobotrya japonica*) leaves. *Journal of Saudi Chemical Society*. 18, 486-493.

Azevedo, E. B. (1999). Poluição vs Tratamento de Água: duas faces da mesma moeda. *Química Nova na Escola*, 10, 21-25.

Azzini, A., Teixeira, J. P. F., Moraes, R. M. e Camargo, J. F. P. (1980). Correlation between the soluble solid content of the cane juice and the culm basic density. *Brangantia*, 39, 181-183.

Baird, C. e Cann, M. (2005). Environmental Chemistry. Freeman and Company, New York.

Barca, C., Meyer, D., Liira, M., Drissen, P., Comeau, Y., Andrès, Y. e Chazarenc, F. (2014). Steel slag filters to upgrade phosphorus removal in small wastewater treatment plants: Removal mechanisms and performance. *Ecological Engineering*, 68, 214-222.

- Batty, L. C., Baker, A. J. M. e Wheeler, B. D. (2002). Aluminium and phosphate uptake by *Phragmites australis*: the role of Fe, Mn and Al root plaques. *Annals of Botany*, 89, 443-449.
- Bdour, A. N., Handi, M. R. e Tarawneh, Z. (2009). Perspectives on sustainable wastewater treatment technologies and reuse options in urban areas of the Mediterranean region. *Desalination*, 237, 162-174.
- Bellier, N., Chazarenc, F. e Comeau, Y. (2006). Phosphorus removal from wastewater by mineral apatite. *Water Research*, 40, 2965-2971.
- Bitton, G. (1994). *Wastewater microbiology*. Wiley-Liss, Inc., New York.
- Boujelben, N., Bouzid, J., Elouear, Z., Feki, M., Jamoussi, F. e Montiel, A. (2008). Phosphorus removal from aqueous solution using iron coated natural and engineered sorbents. *Journal of Hazardous Materials*, 151, 103-110.
- Brix, H. (1994). Functions of macrophytes in constructed wetlands. *Water Science and Technology*, 29(4), 71-78.
- Brix, H. (1997). Do macrophytes play a role in constructed wetlands?. *Water Science and Technology*, 35(5), 11-17.
- Brix, H., Arias, C. A. e Del Bubba, M. (2001). Media selection for sustainable phosphorus removal in subsurface flow constructed wetlands. *Water Science and Technology*, 44(11), 47-54.
- Bruch, I., Fritsche, J., Bänninger, D., Alewell, U., Sendelov, M., Hürlimann, H., Hasselbach, R. e Alewell, C. (2011). Improving the efficiency of constructed wetlands with zeolite-containing filter sands. *Bioresource Technology*, 102, 937-941.
- Caione, G., Lange, A., Benett, C. G. S. e Fernandes, F. M. (2011). Phosphorus sources for sugarcane forage cultivars fertilization in the Brazilian Savannah. *Pesquisa Agropecuária Tropical*, 41(1), 66-73.
- Calheiros, C. S. C., Bessa, V. S., Mesquita, R. B. R., Brix, H., Rangel, A. O. S. S. e Castro, P. M. L. (2015). Constructed wetland with a polyculture of ornamental plants for wastewater treatment at a rural tourism facility. *Ecological Engineering*, 79, 1-7.
- Calheiros, C. S. C., Duque, A. F., Moura, A., Henriques, I. S., Rangel, A. O. S. S. e Castro, P. M. L. (2009). Substrate effect on bacterial communities from constructed wetlands planted with *Typha latifolia* treating industrial wastewater. *Ecological Engineering*, 35(5), 744-753.
- Calheiros, C. S. C., Rangel, A. O. S. S. e Castro, P. M. L. (2007). Constructed wetlands systems vegetated with different plants applied to the treatment of tannery wastewater. *Water Research*, 41, 1790-1798.

- Carvalho, K. Q., Salgado, M. T., Passig, F. H. e Pires, E. C. (2008). Hydrodynamic evaluation of a UASB reactor submitted to cyclical flowrate variation. *Engenharia Sanitária Ambiental*, 13(2), 226-235.
- Chen, J., Kong, H., Wu, D., Chen, X., Zhang, D. e Sun, Z. (2007). Phosphate immobilization from aqueous solution by fly ashes in relation to their composition. *Journal of Hazardous Materials B139*, 293-300.
- Chaves, L. H. G. e Fernandes, J. D. (2013). Sulfate adsorption in soils of the Paraíba State. *Scientia Plena*, 9(10), 1-7.
- Chazarenc, F., Merlin, G. e Gonthier, Y. (2003). Hydrodynamics of horizontal subsurface flow constructed wetlands. *Ecological Engineering*, 21, 165-173.
- Colmer, T. D. (2003). Long-distance transport of gases in plants: a perspective on internal aeration and radial loss from roots. *Plant, Cell and Environment*, 26, 17-36.
- Coroado, J. F., Ferraz, E., Gomes, C. F. e Rocha, F. (2010). Clays from Vila Nova da Rainha (Portugal): Appraisal of their relevant properties in order to be used in construction ceramics. *Acta Geodynamica et Geomaterialia*, 7, 2(158), 189-200.
- Costa, J. B. (2001). Estudo e classificação das rochas por exame macroscópico, 10ª Edição. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.
- Coulson J. M e Richardson, J. F. (1979). Chemical Engineering, III Vol., 2nd Edition, Pergamon Press, Oxford.
- Crites, R. W. (1994). Design criteria and practice for constructed wetlands. *Water Science Technology*, 29(4), 1-6.
- CROP (2010). Catálogo de Rochas Ornamentais Portuguesas. <http://rop.ineti.pt/rop/FormProduto.php>, consultado a 19.2.2010.
- Cucarella, V. e Renman, G. (2009). Phosphorus sorption capacity of filter materials used for on-site wastewater treatment determined in batch experiments – A comparative study. *Journal of Environmental Quality*, 38, 381-392.
- De-Bashan, L. E. e Bashan, Y. (2004). Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997-2003). *Water Research*, 38(19), 4222 – 4246.
- Demiral, H., Demiral, I., Tümsek, F., Karabakoğlu, B. (2008). Adsorption of chromium (VI) from aqueous solution by activated carbon derived from olive bagasse and applicability of different adsorption models. *Chemical Engineering Journal*, 144, 188-196.
- Deng, H., Ye, Z. H. e Wong, M. H. (2009). Lead, zinc and iron (Fe²⁺) tolerances in wetland plants and relation to root anatomy and spatial pattern of ROL. *Environmental and Experimental Botany*, 65, 353 – 362.

DEQ (2015). Portal Laboratórios Virtuais de Processos Químicos. Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra.
[HTTP://LABVIRTUAL.EQ.UC.PT/SITEJOOMLA/INDEX.PHP?OPTION=COM_CONTENT&TASK=VIEW&ID=188&ITEMID=450](http://labvirtual.eq.uc.pt/sitejoomla/index.php?option=com_content&task=view&id=188&Itemid=450), consultado a 3.9.2015.

Dotto, G. L., Lima, E. C., e Pinto L. A. A. (2012). Biosorption of food dyes onto *Spirulina platensis* nanoparticles: Equilibrium isotherm and thermodynamic analysis. *Bioresource Technology*, 103, 123-130.

Drizo, A., Frost, C. A., Grace, J. e Smith, K. A. (1999). Physico-chemical screening of phosphate-removing substrats for use in constucted wetland systems. *Water Research*, 33(17), 3595 – 3602.

Drizo, A., Comeau, Y., Forget, C. e Chapuis, R. P. (2002). Phosphorus Saturation Potencial : A Parameter for estimating the Longevity of Constructed Wetland Systems. *Environmental Science Technology*, 36, 4642 – 4648.

Dunne, E. J., Coveney, M. F., Marzolf, E. R., Hoge, V. R., Conrow, R., Naleway, R., Lowe, E. R., Battoe, E. L. e Inglett, P. W. (2013). Nitrogen dynamics of a large-scale constructed wetland used to remove excess nitrogen from eutrophic lake water. *Ecological Engineering*, 61, 224-234.

Erdem, B., Özcan, A. e Özcan, A. S. (2010). Adsorption and solid phase extraction of 8-hydroxyquinoline from aqueous solutions by using natural bentonite. *Applied Surface Science*, 256, 5422-5427.

Erdem, B., Özcan, A., Gök, Ö. e Özcan, A. S. (2009). Immobilization of 2,2`-dipyridyl onto bentonite and its adsorption behavior of copper(II) ions. *Journal of Hazardous Materials*, 163, 418-426.

FAO (2008). The State of Food and Agriculture. Biofuels: prospects, risks and oportunities. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome.

FAO (2013). Food and Agriculture Organization of the United Nations. http://www.fao.org/nr/water/cropinfo_sugarcane.html , consultado a 3.1.2015

Farias, C. H. A., Neto, J. D., Fernandes, P. D. e Gheiy, H. R. (2012). Leaf area index of sugarcane under diferent levels of irrigation and zinc in Paraíba State. *Revista Caatinga*, 20(4), 45-55.

Fengmin, L. e Mingquan, Z. (2011). Technological parameters of biomass briquetting of macrophytes in Nansi Lake. *Energy Procedia*, 5, 2449-2454.

Galvão, A. F. (2009). Comportamento hidráulico e ambiental de zonas húmidas construídas para o tratamento de águas residuais. Tese de doutoramento em Engenharia do Ambiente. Instituto Superior Técnico, Lisboa.

Gallo, J.R., Alvarez, R., Abramides, E. (1962). Sampling leaves for leaf analysis studies in sugar cane. *Bragantia*, 21, 899-921.

Gallo, J. R., Hiroce, R. (1968). Levantamento do estado nutricional de canaviais de São Paulo, pela análise foliar. *Bragantia*, 27(30), 365-381.

Ghermandi, A., Bixio, D. e Thoeye, C. (2007). The role of free water constructed wetlands as polishing step in municipal wastewater reclamation and reuse. *Science of the Total Environment*, 380, 247-258.

Gilbert, R. A., Rainbolt, C. R., Morris, D. R. e McGray, J. M. (2008). Sugarcane growth and yield responses to a 3-month summer flood. *Agricultural Water Management*, 95, 283-291.

Gök, Ö., Özcan, A. Erdem, B. e Özcan, A. S. (2008). Prediction of the kinetics, equilibrium and thermodynamic parameters of adsorption of copper(II) ions onto 8-hydroxy quinoline immobilized bentonite. *Colloids and Surfaces A*, 317, 174-185.

Grassi, M. T. (2011). Águas do planeta Terra. Cadernos Temáticos. Edição especial de Maio *Química Nova na Escola*, 31-40.

Gray, S., Kinross, J., Read, P. e Marland A. (2000). The nutrient assimilative capacity of marl as a substrate in constructed wetland systems for waste treatment. *Water Research*, 34(8), 2183-2190.

Gries, C., Kappen, L. e Lösch, R. (1990). Mechanism of flood tolerance in reed, *Phragmites australis* (Cav.) Trin. ex Steudel. *New Phytologist*, 114, 589-593.

Guan, B., Yao, X., Jiang, J., Tian, Z., An, S., Gu, B. e Cai, Y. (2009). Phosphorus removal ability of three inexpensive substrates: Physicochemical properties and application. *Ecological Engineering*, 35, 576-581.

Haslam, R. J. e Allison, J. C. S. (1985). Grow of sugarcane and its use of nutrients in Zimbabwe. *Proceedings of The South African Sugar Technologists' Association*, June, 202-206.

Huang, J., Wang, S., Yan, L. e Zhong, Q. (2010). Plant photosynthesis and its influence on removal efficiencies in constructed wetlands. *Ecological Engineering*, 36, 1037-1043.

Huang, W., Wang, S., Zhu, Z., Li, L., Yao, X., Rudolph, V. e Haghseresht, F. (2008). Phosphate removal from wastewater using red mud. *Journal of Hazardous Materials*, 158, 35-42.

INE (2011). O uso da água na agricultura. Edição 2011. Instituto Nacional de Estatística.

IPCC (2001). Climate Change 2001 – The scientific basis. Cambridge University Press, USA.

IPCC (2014). Climate Change 2014 - Mitigation of Climate Change. Working Group III contribution to the fifth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, USA.

IVBAM (2010). Instituto do Vinho, do Bordado e do Artesanato da Madeira, IP. <http://www.ivbam.gov-madeira.pt/cana-de-acucar-1316.aspx> , consultado a 29.12.2014

- Islam, M., Mishra, P. C. e Patel, R. (2010). Physicochemical characterization of hydroxyapatite and its application towards removal of nitrate from water. *Journal of Environmental Management*, 91, 1883-1891.
- Jha, V. K., Kameshima, Y., Nakajima, A. e Okada, K. (2008). Utilization of steel-making slag for the uptake of ammonium and phosphate ions from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 156, 156-162.
- Júnior, L., Marques, M., Franco, A., Nogueira, G., Nobile, F., Camilotti, F. e Silva, A. (2007). Produtividade e qualidade de cana-de-açúcar cultivada em solo tratado com lodo de esgoto, vinhaça e adubos químicos. *Engenharia Agrícola Jaboticabal*, 27(1), 276-283.
- Kadlec, R. H. (2003). Effects of pollutant speciation in treatment wetlands design. *Ecological Engineering*, 20, 1-16.
- Kadlec, R. H. e Knight, R. L. (1996). Treatment wetlands, 1st Edition. CRC Press, USA.
- Kadlec, R. H., Knight, R. L., Vymazal, J., Brix, H., Cooper, P. e Haberl, R. (2000). Constructed Wetlands for pollution control: process, performance, design and operation. IWA specialist group on use of macrophytes in water pollution control. Scientific and Technical Report nº8. IWA Publishing, London.
- Kadlec, R. H., Pries, J. e Lee, K. (2012). The Brighton treatment wetlands. *Ecological Engineering*, 47, 56-70
- Kadlec, R. H. e Wallace, S. D. (2009). Treatment wetlands, 2nd Edition. CRC Press, USA.
- Kaneco, K (1994). Determination of pore size and pore size distribution. 1. Adsorbents and catalysts. Review. *Journal of Membrane Science*, 96, 59-89.
- Karageorgiou, K., Paschalis, M. e Anastassakis, G. N. (2007). Removal of phosphate species from solution by adsorption onto calcite used as natural adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, A139, 447 – 452.
- Karczmarczyk, A. (2004). Phosphorus removal from domestic Wastewater in horizontal subsurface flow constructed wetland after 8 years of operation – a case study. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*, XII (4), 126-131.
- Khadharoui, M., Watanabe, T. e Kurota, M. (2002). The effect of the physical structure of a Ca-based sorbent on its phosphorus removal capacity. *Water Research*, 36, 3711-37-18.
- Knight, R. L., Ruble, R., Kadlec, R. H. e Reed, S. (1993). North American Treatment Wetland Database – electronic database created for US Environmental Protection Agency.
- Knowles, P., Dotro, G., Nivala, J. E García, J. (2011). Clogging in subsurface-flow treatment wetlands: occurrence and contributing factors. *Ecological Engineering*, 37, 90-112.

- Kónya, J. e Nagy, N. M. (2009). Isotherm equation of sorption of electrolyte solutions on solids: how to do heterogeneous surface from homogeneous one? *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 53(2), 55-60.
- Köse, T. E. e Kivanç, B. (2011). Adsorption of phosphate from aqueous solution using calcined waste eggshell. *Chemical Engineering Journal*, 178, 34-39.
- Landes, M. R. (2010). Indian sugar sector cycles down, poised to rebound. A Report from the Economic Research Service. United States Department of Agriculture, http://www.ers.usda.gov/media/146603/sssm26001_1_.pdf consultado a 29.12.12
- Lai, D. Y. F. e Lam, K. C. (2009). Phosphorus sorption by sediments in a subtropical constructed wetland receiving stormwater runoff. *Ecological Engineering*, 35, 735-743.
- Leto, C., Tuttolomondo, T., La Bella, S. e Leone, R. (2013). Effects os plant species in a horizontal subsurface flow constructed wetland-phytoremediation of treated urban wastewater with *Cyperus alternifolius L.* and *Typha latifolia L.* in West Sicily. *Ecological Engineering*, 61, 282-291.
- Levenspiel, O. (1974). Engenharia das reacções químicas. Editora Blücher, São Paulo, Brasil. (tradução da edição inglesa de 1972 da Editora John Wiley and Sons).
- Lopez-Hernandez, D. e Sequera, D. (2012). Phosphorus biogeochemical cycling in a sugar cane agroecosystem. *Americam Journal of Agricultural and Biological Sciences*, 7(4), 473-481.
- Lu, S. G., Bai, S. Q., Zhu, B. I. e Shan, H. D. (2009). Removal mechanism of phosphate from aqueous solution by fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, 161, 95-101.
- Magalhães, J. R. (2009). The sugar cane plantation in the Portuguese islands. XV and XVI centuries. *Varia História*, 25(41), 151-175.
- Mahdavi, M., Ahmad, M. B., Haron, M. J. e Rahman, M. Z. A. (2011). Adsorption of Cr(III) from aqueous solutions by polyacrylamide-grafted rubberwod fibre: kinetics, equilibrium, and thermodynamic studies. *BioResources*, 6(1), 22-33.
- Malecki-Brown, L. M., White, J. R. e Brix, H. (2010). Alum application to improve water quality in a municipal wastewater treatment wetland: Effects on macrophyte growth and nutrient uptake. *Chemosphere*, 79, 186-192.
- Maltais-Landry, G., Maranger, R., Brissom, J. e Chazarenc, F. (2009). Nitrogen transformations and retention in planted and artificialy aereted constructed wetlands . *Water Research*, 43, 535-545.
- Mann, R. A. e Bavor, H. J. (1993). Phosphorus removal in constructed wetlands using gravel and industrial waste substrata. *Water Science Technology*, 27(1), 107 – 113.

- Maqsood, M., Iqbal, M. e Tayyab, M. (2005). Comparative Productivity performance of sugarcane (*Saccharum officinarum L.*) sown in diferent planing patterns at farmer`s field. *Pak. J. Ag.r Sci.*, 42, 25-28.
- Marecos do Monte, H. e Albuquerque, A. (2010). Reutilização de Águas Residuais. Série Guias Técnicos Nº 14, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa e Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos.
- Mateus, D. M. R. e Pinho, H. J. O. (2010). Phosphorus Remouval by Expanded Clay-Six Years of Pilot-Scale Constructed Wetlands Experience. *Water Environment Research*, 82(2), 128-133.
- Mateus, D. M. R.; Vaz, M. M. N. e Pinho, H. J. O. (2012a). Fragmented limestone wastes as a constructed wetland substrate for phosphorus removal. *Ecological Engineering*, 41, 65-69.
- Mateus, D. M. R.; Pinho, H. J. O. e Vaz, M. M. N. (2012b). Zonas Húmidas Construídas: Uma alternativa sustentável para o tratamento de águas residuais. XIX Congresso da Ordem dos Engenheiros, 19-20 Outubro Lisboa.
- Maxit (2012). Maxit Group. Filtralite. Tratamento de Águas. <http://pt.maxit-cms.com/media/12/catalogos/catalogos/Filtralite.pdf>, consultado a 29.12.12
- Metcalf e Eddy (2013). Wastewater Engineering, 4th Edition. McGraw Hill, New York.
- Mezenner N. Y. e Bensmaili A. (2009). Kinetics and thermodynamic study of phosphate adsorption on iron hydroxide-eggshell waste. *Chemical Engineering Journal*, 147, 87-96.
- Mia, C. (2007). Sugarcane crop. Netafin ACS, Israel.
- Miller, R. O. (1998). High – Temperature Oxidation: Dry Ashing. In: Kalra, Y. P. (Ed). Handbook of Reference Methods for Plant Analysis. CRC Press, USA.
- Milonjic, S. K. (2007). A consideration of correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 72(12), 1363-1367.
- Moelants, N., Smets, I. Y. e Van Imp, J. F. (2011). The potential of an iron rich substrate for phosphorus removal in decentralized wastewater treatment systems. *Separation and Purification Technology*, 77, 40-45.
- Møller, C. L. e Sand-Jensen, K. (2008). Iron plaques improve the oxigen suply to root meristems of the freshwater plant, *Lobelia dortmanna*. *New Phytologist*, 179, 848-856.
- Muchow, R. C., Robertson, M. J., Wood, A. W. e Keating, B. A. (1996). Effect of nitrogen on the time-course of sucrose accumulation in sugarcane. *Field Crops Research*, 47, 143-153.
- Muraro, G. B., Rossi Junior, P. e Schogor, A. L. B. (2011). Forage yield of sugarcane growing in diferent row spacing and harvesting periods. *Cienc. Agrotec.* , 35, 131-136.

- Namasivayam, C. e Sangeetha, D. (2005). Removal and recovery of nitrate from water by ZnCl₂ activated carbon from coconut coir pith, an agricultural solid waste. *Indian Journal of Chemical Technology*, 12, 513-521.
- NP (2000). Norma Portuguesa NP EN 933-1 de 2000, Parte 1: Análise granulométrica. Método de peneiração.
- NP (2003). Norma Portuguesa NP EN 1097-6 de 2000, Parte 6: Determinação da massa volúmica e da absorção de água.
- Oladoja, N. A., Adelagun, R. O. A., Ololade, I. A., Anthony, E. T. e Alfred, M. O. (2014). Synthesis of a nano-sized hydrocalumite from a Gastropod shell for aqua system phosphate removal. *Separation and Purification Technology*, 124, 186-194.
- Oladoja, N. A., Ololade, I. A., Adesina, A. O., Adelagun, R. O. A. e Sani. Y. M. (2013). Appraisal of gastropod shell as calcium ion source for phosphate removal and recovery in calcium phosphate minerals crystallization procedure. *Chemical Engineering Research and Design*, 91, 810-818.
- Oliveira, J. F.S. (1995). A Lagunagem em Portugal. Conceitos básicos e aplicações práticas. Edições Universitárias Lusófonas, Lisboa.
- Oliveira, E. C. A., Freire, F. J., Oliveira, R. I., Freire, M. B. G. S., Neto, D. E. S. e Silva, S. A. M. (2010). Nutrient extraction and export by fully irrigated sugarcane varieties. *Revista Brasileira de Ciências do Solo*, 34, 1343-1352.
- Oliveira, E. C. A., Freire, F. J., Oliveira, R. I., Oliveira, A. C., Freire, M. B. G. S. (2011). Accumulation and allocation of nutrientes in sugar cane. *Revista Ciência Agronômica*, 42(3), 579-588.
- Oliveira, M. W., Mendes, L. C., Barbosa, M. H. P., Vitti, A. C. e Faria, R. O. (2003). Avaliação do potencial produtivo de sete variedades de cana-de-açúcar sob irrigação complementar. XXX Reunião Brasileira de Fertilidade do Solo e Nutrição de plantas, Rio de Janeiro, 2002.
- Oliveira, R.A., Daros, E., Zambon, J.L.C., Weber, H., Ido, O.T., Zuffellato-Ribas, K.C., Koehler, H.S., Silva, D.K.T. (2005). Growth development of three varieties of sugarcane, in cane-plant, in the Paraná state: Growth indexes. *Scientia Agraria*, 6, 85-89.
- Otte, M. L., Rozema, J., Koster, L., Haarsma, M. S. e Broekman, R. A. (1989). Iron plaque on roots of *Aster tripolium* L. : interaction with zinc uptake. *New Phytologist*, 111, 309-317.
- Palese, A. M., Pasquale, V., Celano, G., Figliuolo, G., Masi, S. e Xiloyannis, C. (2009). Irrigation of olive groves in Southern Italy with treated municipal wastewater: Effects on microbiological quality of soil and fruits. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 129, 43-51.

- Park, W. H. (2009). Employing alum sludge and oyster shell as filter media for P removal. *Ecological Engineering*, 35(8), 1275-1282.
- Park, W. H. e Polprasert, C. (2008). Roles of oyster shells in an integrated constructed wetland system designed for P removal. *Ecological Engineering*, 34, 50-56.
- Pino, G. A. H. (2005). Boissorção de metais pesados utilizando pó de casca de coco verde (*Cocos nucifera*). Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.
- Plummer, C. C., McGearry, D. e Carlson, D. H. (2003). *Physical Geology*, 9th Edition. McGraw Hill, New York.
- Pozo-Morales, L., Franco, M., Garvi, D. e Lebrato, J. (2013). Influence of stone organization to avoid clogging in horizontal subsurface-flow treatment wetlands. *Ecological Engineering*, 54, 136-144.
- Randerson, P., Albuquerque, A. e Bialowicz, A. (2012). Wetlands and Phytoremediation: The influence of evapotranspiration on wastewater constructed wetland treatment efficiency. Linnaeus ECO-TECH 2012. Kalmar, Sweden, November 26-28, P. 91 –114.
- Ramesh, P. (2000). Effect of different levels of drought during the formative phase on growth parameters and its relationship with dry matter accumulation in sugarcane. *Journal of Agronomy & Crop Science*, 185, 83-89.
- Ray, J. D., Sinclair, T. R. e Glaz, B. (2010). Sugarcane response to high water tables and intermittent flooding. *Journal of Crop Improvement*, 24, 12-27.
- REA (2014). Relatório do Estado do Ambiente 2014. Agência Portuguesa do Ambiente e Ministério do Ambiente, Ordenamento do Território e Energia.
- Reis, E. L. e Cabala-Rosand, P. (1986). Response of sugar cane to nitrogen, phosphorus and potassium in the “Tabuleiros” soil of Southern of Bahia State, Brazil. *Revista Brasileira de Ciências do Solo*, 10, 129-134.
- Renman, A. e Renman, G. (2010). Long-term phosphate removal by calcium-silicate material Polonite in wastewater filtration systems. *Chmosphere*, 79, 659-664.
- Robertson, M. J., Inmn-Bamber, N. G., Muchow, R. C. e Wood, A. W. (1999). Physiology and productivity of sugarcane with early and mid-season water deficit. *Field Crops Research*, 64, 211-227.
- Robertson, M. J., N. G., Wood, A. W. e N. G., Muchow, R. C. (1996). Growth of sugarcane under high input conditions in tropical Autralia. I. Radiation use, biomass accumulation and partitioning. *Field Crops Research*, 48, 11-25.
- Rodrigues, L. A. e Silva, M. L. C. P. (2009). Adsorption of phosphate ions on hydrous niobium oxide. *Química Nova*, 32(5), 1206-1211.

- Rousseau, D. P. L., Vanrolleghem, P. A. e De Pauw, N. (2004). Model-based design of horizontal subsurface flow constructed treatment wetlands: a review. *Water Research*, 38, 1484-1493.
- Rout, R. P., Bhunia, P. e Dash, R. R. (2014). A mechanistic approach to evaluate the effectiveness of red soil as a natural adsorbent for phosphate removal from wastewater. *Desalination and Water Treatment*, 1-16, DOI: 10.1080/19443994.2014.881757.
- Sakadevan, K. E Bavor, H. J. (1998). Phosphate adsorption characteristics of soils, slags and zeolite to be used as substrates in constructed wetland systems. *Water Research*, 32(2), 393-399.
- Santos, A. M. N. (1990). Reactores Químicos. Conceitos básicos e projecto de reactores ideais. Vol. I. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.
- Santos, V. R., Filho, G. M., Albuquerque, A. W., Costa, J. P. V., Santos, C. C. e Santos, A. C. I. (2009). Growth and yield of sugarcane under different phosphorus sources. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 13(4), 389-396.
- Scarpari, M. S. e Beauclair, E. G. F. (2008). Spatial-temporal variation of leaf area index and Brix in sugarcane. *Bragantia*, 67(1), 35-41.
- Seeger, E. M., Maier, U., Grathwohl, P., Kusch, P. e Kaestner, M. (2013). Performance evaluation of different horizontal subsurface flow wetland types characterization of flow behavior, mass removal and depth-dependent contamination load. *Water Research*, 47, 769-780.
- Seki, Y., Seyhan, S., e Yurdakoç, M. (2006). Removal of boron from aqueous solution by adsorption on Al_2O_3 based materials using full factorial design. *Journal of Hazardous Materials*, B138, 60-66.
- Selvaraju, N e Pushpavanam, S. (2009). Adsorption characteristics on sand and brick beds. *Chemical Engineering Journal*, 147, 130-138.
- Seo, D. C., Cho, J. S., Lee, H. J. e Heo, J. S. (2005). Phosphorus retention capacity of filter media for estimating the longevity of constructed wetland. *Water Research*, 39, 2445-2457.
- Shukla, S.K., Yadav, R. L., Suman, A. e Sing, P. N. (2008). Improving rhizospheric environment and sugarcane ratoon yield through bioagents amended farm yard manure in *udic ustochrept* soil. *Soil & Tillage Research*, 99, 158-168.
- Shilton, A., Elmetri, I., Drizo, A., Pratt, S., Haverkamp, R. G. e Bilby, S. C. (2006). Phosphorus removal by an "active" slag filter – a decade of full experience. *Water Research*, 40, 113-118.
- Silva, T.G.F., Moura, M.S.B., Zolnier, S., Carmo, J.F.A., Souza, L.S.B. (2012). Biometrics of the sugarcane shoot during irrigated ratoon cycle in the Submedio of the Vale São Francisco. *Revista Ciência Agronômica*, 43, 500-509.

- Silvestre, A., Jesus, M. e Dias, S. M. (2003). Tratamento de águas residuais domésticas em zonas húmidas artificiais. Avaliação da Região Centro. *Tecnologias do Ambiente*, 53, 49 – 53.
- Silveira, M. L. Z., Alleoni, L. R. F., Casagrande, J. C. e Camargo, O. A. (1999). Free energy of copper adsorption reaction in acidic oxisoils. *Scientia Agricola*, 56(4), 1117-1122.
- Sinclair, T.R., Gilbert, R.A., Perdomo, R.E., Shine Jr., J.M., Powell, G., Montes, G. (2004). Sugarcane leaf area development under field conditions in Florida, USA. *Field Crops Research*, 88, 171-178.
- Smolders, A. J. P. e Roelofs, J. G. M. (1996). The roles of internal iron hydroxide precipitation, sulphite toxicity and oxidizing ability in the survival of *Stratiotes aloides* roots at different iron concentrations in sediment pore water. *New Phytologist*, 133, 253-260.
- Soares, M. R. e Alleoni, L. R. F. (2005). Thermodynamic parameters for boron adsorption reaction on highly weathered tropical soils. *Química Nova*, 28(6), 1014-1022.
- Sohn, S. e Kim, D. (2005). Modification of Langmuir isotherm in solution systems – definition and utilization of concentration dependent factor. *Chemosphere*, 58, 115-123.
- Søvik, A. K. e Kløve, B. (2005). Phosphorus retention processes in shell and sand filter systems treating municipal wastewater. *Ecological Engineering*, 25, 168-182.
- Speer, S., Champagne, P. e Anderson, B. (2013). Using fundamental hydrogeological equations to monitor the effects of clogging and media consolidation on hydraulic regime of a vertical subsurface flow treatment system. *Journal of Environmental Management*, 118, 11-20.
- Streck, N. A., Hanauer, J. G., Gabriel, L. F., Buske, T. C. e Langner, J. A. (2010). Leaf development and growth of selected sugarcane clones in a subtropical environment. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 45(10), 1049-1057.
- Stumm, W. (1992). Chemistry of the solid-water interface. John Wiley and Sons, USA.
- Thabuot, M., Pagketanang, T., Panyacharoen, K., Mongkut, P. e Wongwicha, P. (2015). Effect of applied pressure and binder on the fuel properties of holley bio-briquettes. *Energy Procedia*, 79, 890-895.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J. e Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). DOI 10.1515/pac-2014-1117. IUPAC & De Gruyter.
- Thorburn, P. J., Biggs, J. S., Attard, S. J. e Kemei, J. (2011). Environmental impacts of irrigated sugarcane production: Nitrogen lost through runoff and leaching. *Agr. Ecosyst. Environ.*, 144, 1-12.

- Trang, N. T. D., Konnerup, D., Schierup, H-H., Chien, N. H., Tuan L. A. e 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, 527-535.
- Tsai, W. T., Yang, J. M. Lai, C. W., Cheng, Y. H., Lin, C. C. e Yeh, C. W. (2006). Characterization and adsorption properties of eggshells and eggshell membrane. *Bioresource Technology*, 97, 488-493.
- USDA (2012a) . United States Department of Agriculture, http://www.ers.usda.gov/datafiles/Sugar_and_Sweeteners_Yearbook_Tables/US_Sugar_Supply_and_Use/Table15.xls consultado a 30.12.12
- USDA (2012b) . United States Department of Agriculture, <http://plants.usda.gov/java/charProfile?symbol=SAFO&format=print> consultado a 16.12.12
- Wang, Z., Dong, J., Liu, L., Zhu, G. e Liu, C. (2013). Screening of phosphate-removing substrates for use in constructed wetlands treating swine wastewater. *Ecological Engineering*, 54, 57 – 65.
- Wang, X., Chen, J., Kong, Y. e Shi, X. (2014). Sequestration of phosphorus from wastewater by cement-based or alternative cementitious materials. *Water Research*, 62, 88-96.
- Watson, H. K. (2011). Potential to expand sustainable bioenergy from sugarcane in Southern Africa. *Energ Policy*, 39, 5746-5750.
- Westholm, L. J. (2006). Substrates for phosphorus removal – Potential benefits for on-site wastewater treatment? *Water Research*, 40, 23-36.
- WHO (2006). Guidelines for safe use of wastewater, excreta and greywater, 3rd Edition. World Health Organization.
- Wood, A. (1995). Constructed wetlands in water pollution control: fundamental to their understanding. *Water Science Technology*, 32(3), 21 – 29.
- Wood, A. W., Muchow, R. C. e Robertson, M. J. (1996). Growth of sugarcane under high input conditions in tropical Australia. III. Accumulation, partitioning and use of nitrogen. *Field Crop Research*, 48, 223-233.
- WWDR (2014). The United Nations World Water Development Report 2014. Water and Energy, Volume 1. UNESCO, 2014.
- Wu, H., Zhang, J., Ngo, H. H., Guo, W., Hu, Z., Liang, S., Fan, J. e Liu, H. (2015). A review on the sustainability of constructed wetlands for wastewater treatment: design and operation. *Bioresource Technonoly*, 175, 594-601.
- Valipour, A., Raman, V. K. e Ghole, V. S. (2009). A new approach in wetland systems for domestic wastewater treatment using *Phragmites sp.* *Ecological Engineering*, 35, 1797-1803.

Van Antwerpen, R. (1999). Sugarcane root growth and relationships to above-ground biomass. *Proceedings of The South African Sugar Technologists' Association*, 73, 89-95.

Vaz, M. M. N. (2010). Zonas húmidas artificiais em biotecnologia ambiental. Avaliação das capacidades adsorventes do calcário Moleanos como material de enchimento em leitos construídos para remoção de fósforo. Trabalho final de Mestrado em Tecnologia Química. Instituto Politécnico de Tomar.

Verhoeven, J. T. A. e Meuleman, A. F. M. (1999). Wetlands for wastewater treatment: Opportunities and limitations. *Ecological Engineering*, 12, 5 – 12.

Vohla, C., Pöldvere, E., Noorvee, A., Kuusemets, V. e Mander, Ü. (2011). Filter materials for phosphorous removal from wastewater in treatment wetlands – A Review. *Ecological Engineering*, 37, 70-89.

Vohla, C., Pöldvere, E., Noorvee, A., Kuusemets, V. e Mander, Ü. (2005). Alternative Filter Media for Phosphorous Removal in a Horizontal Subsurface Flow Constructed Wetland. *Journal of Environmental Science and Health*, 40, 1251-1264.

Vohra, M., Manwar, J., Manmode, R., Padgilwar, S. e Patil, S. (2013). Bioethanol production: Feedstock and current technologies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, 537-584.

Vymazal, J. (1998). Czech constructed wetlands database. Ecology and Use of Wetlands. Prague, Czech Republic.

Vymazal, J., Brix, H., Cooper, P. F., Green, M. B. e Haberl, R. (1998). Constructed Wetlands for Wastewater Treatment in Europe. Backhuys Publishers, Leiden, The Netherlands.

Xiong, J., Qin, Y., Islam, E., Yue, M. e Wang, W. (2011). Phosphate removal from solution using powdered freshwater mussel shells. *Desalination*, 276, 317-321.

Xu, K., Deng, T., Liu, J. e Peng, W. (2010). Study on the phosphate removal from aqueous solutions using modified fly ash. *Fuel*, 89, 3668-3674.

Yan, Y., Sun, X., Ma, F., Li, J., Shen, J., Han, W., Liu, X. e Wang, L. (2014). Removal of phosphate from etching wastewater by calcined alkaline residue: Batch and column studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45, 1709-1716.

Ye, Z. H., Baker, A. J. M., Wong, M. H. e Willis, A. J. (1997). Copper and nickel uptake, accumulation and tolerance in *Thypha latifolia* with and without iron plaque on the root surface. *New Phytologist*, 136, 481-488.

Zai, X., Piwpuan, N., Arias, C., Headley, T. e Brix, H. (2013). Can root exudates from emergent plants fuel denitrification in subsurface flow constructed wetland systems? *Ecological Engineering*, 61P, 555-563.

Zhang, C. B., Wang, J., Liu, W. L., Zhu, S. X., Ge, H. L., Chang, S. X., Chang, J. e Ge, Y. (2010). Effects of plant diversity on microbial biomass and community metabolics profiles in a full-scale constructed wetland. *Ecological Engineering*, 36, 62 – 68.

Zhao, Y., Yang, C., Yang, S., Wang, Q., Feng, C e Zhang, Z. (2013). Adsorption of high ammonium nitrogen from wastewater using a novel ceramic adsorbent and the evaluation of the ammonium-adsorbed-ceramic as fertilizer. *Journal of Colloid and Interface Science*, 393, 264-270.

Zhu, T., Jenssen, P. D., Maehlum, T., e Krogstad, T. (1997). Phosphorus sorption and chemical characteristics of lighth-weight aggregates (LWA) – potencial filter media in treatment wetlands. *Water Science and Technology*, 35(5), 103-108.

Zurita, F., De Anda, J. e Bermont, M. A. (2009). Treatment of domestic wastewater and production of commercial flowers in vertical and horizontal subsurface-flwo constructed wetlands. *Ecological Engineering*, 35, 861-869.

ANEXOS

Anexo A**Dados experimentais relativos aos ensaios de adsorção de fósforo**

Tabela A1 – Valores relativos aos ensaios de adsorção com fragmentos de basalto.

Balões	Ci (mg L ⁻¹)	Ce (mg L ⁻¹)	W (mg g ⁻¹)	1/Ce	1/W	ln Ce	Ln W	ϵ^2 (kJ ² mol ⁻²)
Balão 1	1,451	1,210	0,0048	0,8264	208,89	0,191	-5,342	620,37
Balão 2	2,902	2,460	0,0086	0,4065	116,55	0,900	-4,758	536,68
Balão 3	7,255	6,010	0,0245	0,1664	40,81	1,793	-3,709	439,93
Balão 4	9,673	8,510	0,0231	0,1175	43,27	2,141	-3,767	404,87
Balão 5	14,51	12,49	0,0394	0,0801	25,39	2,525	-3,234	367,88
Balão 6	21,28	18,02	0,0643	0,0555	15,56	2,891	-2,744	334,20
Balão 7	33,86	27,98	0,1144	0,0357	8,739	3,331	-2,168	295,91
Balão 8	72,55	59,05	0,2654	0,0169	3,768	4,078	-1,326	236,29

Tabela A2 – Valores relativos aos ensaios de adsorção com fragmentos de calcário.

Balões	Ci (mg L ⁻¹)	Ce (mg L ⁻¹)	W (mg g ⁻¹)	1/Ce	1/W	ln Ce	Ln W	ϵ^2 (kJ ² mol ⁻²)
Balão 1	1,451	1,140	0,0062	0,8772	161,87	0,1310	-5,087	627,68
Balão 2	2,902	2,330	0,0113	0,4292	88,74	0,8459	-4,486	542,87
Balão 3	7,255	5,720	0,0304	0,1748	32,93	1,744	-3,494	445,04
Balão 4	9,673	7,970	0,0338	0,1255	29,55	2,076	-3,386	411,37
Balão 5	14,51	11,99	0,0491	0,0834	20,35	2,484	-3,013	371,73
Balão 6	21,28	16,05	0,1022	0,0623	9,788	2,776	-2,281	344,66
Balão 7	33,86	26,46	0,1440	0,0378	6,944	3,276	-1,938	300,64
Balão 8	72,55	57,98	0,2909	0,0172	3,438	4,060	-1,235	237,67

Tabela A3 – Valores relativos aos ensaios de adsorção com fragmentos de tijolo.

Balões	Ci (mg L ⁻¹)	Ce (mg L ⁻¹)	W (mg g ⁻¹)	1/Ce	1/W	ln Ce	Ln W	ϵ^2 (kJ ² mol ⁻²)
Balão 1	1,451	1,050	0,0079	0,9524	126,39	0,0488	-4,839	637,83
Balão 2	2,902	1,990	0,0179	0,5025	55,78	0,6881	-4,021	561,05
Balão 3	7,255	5,120	0,0416	0,1953	24,05	1,633	-3,180	456,58
Balão 4	9,673	7,510	0,0425	0,1332	23,52	2,016	-3,158	417,30
Balão 5	14,51	11,46	0,0607	0,0873	16,47	2,439	-2,801	376,02
Balão 6	21,28	16,00	0,1025	0,0625	9,760	2,773	-2,278	344,94
Balão 7	33,86	25,03	0,1741	0,0400	5,743	3,220	-1,748	305,39
Balão 8	72,55	59,05	0,2661	0,0169	3,758	4,078	-1,324	236,29

Tabela A4 – Valores relativos aos ensaios de adsorção com fragmentos de casca de ovo ao natural.

Balões	Ci (mg L ⁻¹)	Ce (mg L ⁻¹)	W (mg g ⁻¹)	1/Ce	1/W	ln Ce	Ln W	ε^2 (kJ ² mol ⁻²)
Balão 1	1,451	0,900	0,0108	1,111	92,69	-0,1054	-4,529	657,08
Balão 2	1,935	1,020	0,0183	0,9804	54,79	0,0198	-4,003	641,43
Balão 3	2,902	1,520	0,0271	0,6579	36,88	0,4187	-3,608	592,81
Balão 4	4,837	3,150	0,0332	0,3175	30,08	1,147	-3,404	508,94
Balão 5	7,255	4,320	0,0577	0,2315	17,33	1,463	-2,853	474,57
Balão 6	9,673	6,120	0,0710	0,1634	14,08	1,812	-2,645	438,07
Balão 7	21,28	11,17	0,1973	0,0895	5,069	2,413	-1,623	378,46
Balão 8	72,55	40,00	0,6281	0,0250	1,592	3,689	-0,465	266,54

Tabela A5 – Valores relativos aos ensaios de adsorção com fragmentos de casca de ovo calcinada.

Balões	Ci (mg L ⁻¹)	Ce (mg L ⁻¹)	W (mg g ⁻¹)	1/Ce	1/W	ln Ce	Ln W	ε^2 (kJ ² mol ⁻²)
Balão 1	1,408	0,028 [1]	---	---	---	---	---	---
Balão 2	1,887	0,028 [1]	---	---	---	---	---	---
Balão 3	2,816	0,135	0,0521	7,407	19,18	-2,002	-2,954	917,41
Balão 4	4,693	0,191	0,0898	5,236	11,14	-1,655	-2,411	866,56
Balão 5	7,040	0,402	0,1315	2,488	7,604	-0,911	-2,029	762,38
Balão 6	9,387	0,500	0,1765	2,000	5,667	-0,693	-1,735	733,11
Balão 7	20,65	0,772	0,3970	1,295	2,519	-0,259	-0,924	676,52
Balão 8	70,40	4,125	1,3132	0,242	0,761	1,417	0,273	479,52

[1] Não se considerou este ponto, pois o valor obtido para a concentração de equilíbrio na fase aquosa é muito baixo e sendo a sua determinação feita por espectrofotometria, o resultado não é muito fiável. Uma vez que para absorvâncias fora do intervalo 0,1 – 0,8 não se garante a aplicação da Lei de Beer Lambert.

Tabela A6 – Valores relativos aos ensaios de adsorção com Filtralite[®]MR.

Balões	Ci (mg L ⁻¹)	Ce (mg L ⁻¹)	W (mg g ⁻¹)	1/Ce	1/W	ln Ce	Ln W	ε^2 (kJ ² mol ⁻²)
Balão 1	1,408	0,830	0,0114	1,205	88,01	-0,1863	-4,477	667,31
Balão 2	1,887	1,040	0,0167	0,962	59,84	0,0392	-4,092	639,02
Balão 3	2,816	1,590	0,0245	0,629	40,89	0,4637	-3,711	587,44
Balão 4	4,693	2,640	0,0404	0,379	24,77	0,9708	-3,210	528,68
Balão 5	7,040	4,290	0,0543	0,233	18,43	1,4563	-2,914	475,32
Balão 6	9,387	6,180	0,0626	0,162	15,98	1,8213	-2,771	437,07
Balão 7	20,65	12,56	0,1601	0,080	6,247	2,531	-1,832	367,35
Balão 8	70,40	46,55	0,4753	0,021	2,10	3,841	-0,744	254,55

Tabela A7 – Valores relativos aos ensaios de adsorção com Filtralite®NR.

Balões	C_i (mg L ⁻¹)	C_e (mg L ⁻¹)	W (mg g ⁻¹)	$1/C_e$	$1/W$	$\ln C_e$	$\ln W$	ε^2 (kJ ² mol ⁻²)
Balão 1	1,451	1,020	0,0085	0,980	118,02	0,0198	-4,771	641,43
Balão 2	1,935	1,380	0,0109	0,725	91,33	0,322	-4,514	604,41
Balão 3	2,902	1,940	0,0192	0,515	52,11	0,663	-3,953	564,01
Balão 4	4,837	3,460	0,0271	0,289	36,93	1,241	-3,609	498,60
Balão 5	7,255	5,510	0,0344	0,181	29,05	1,707	-3,369	448,92
Balão 6	9,673	6,960	0,0529	0,144	18,89	1,940	-2,939	424,96
Balão 7	21,28	15,98	0,1049	0,063	9,535	2,771	-2,255	345,06
Balão 8	72,55	50,03	0,4488	0,020	2,228	3,913	-0,801	248,94

Anexo B**Dados da monitorização dos vasos com canas-de-açúcar**

Tabela B1 – Dados da monitorização da remoção de fósforo total no vaso com enchimento de basalto.

Dias após a plantação das canas (dias)	Corrente de entrada			Corrente de saída		Remoção de fósforo (%)
	Carga hidráulica (L m ⁻² dia ⁻¹)	pH	Concentração de P (mg L ⁻¹)	pH	Concentração de P (mg L ⁻¹)	
15	432,25	7,02	1,96	7,52	1,66	15,32
30	423,88	7,06	2,21	7,41	1,85	16,42
45	422,63	7,02	2,23	---	1,85	17,02
60	401,38	6,92	3,32	7,25	2,69	19,04
75	384,38	7,20	3,21	7,18	2,69	16,25
90	369,63	7,39	2,82	7,25	2,61	7,30
105	424,75	8,49	2,34	8,28	2,29	2,03
120	418,00	7,27	3,53	7,59	2,86	18,83
135	423,88	7,02	4,24	6,97	3,50	17,54
150	440,88	7,60	5,06	7,41	4,16	17,81
165	436,88	7,12	4,11	7,11	3,37	18,07
180	443,63	7,15	4,18	7,37	3,46	17,04

Tabela B2 – Dados da monitorização da remoção de fósforo total no vaso com enchimento de calcário.

Dias após a plantação das canas (dias)	Corrente de entrada			Corrente de saída		Remoção de fósforo (%)
	Carga hidráulica (L m ⁻² dia ⁻¹)	pH	Concentração de P (mg L ⁻¹)	pH	Concentração de P (mg L ⁻¹)	
15	428,50	7,83	2,53	7,91	2,11	19,96
30	413,13	7,89	3,02	7,93	2,49	21,36
45	401,00	7,93	3,24	7,95	2,66	22,02
60	400,50	7,49	3,27	7,52	2,77	18,28
75	372,63	7,21	2,85	7,32	2,42	17,64
90	396,88	7,41	5,99	---	5,16	16,26
105	433,88	7,66	2,91	7,78	2,28	27,77
120	436,88	7,31	3,97	7,51	3,18	24,87
135	440,63	6,99	3,81	7,18	3,10	22,96
150	452,75	7,08	6,04	6,99	4,82	25,24
165	428,63	7,12	4,16	7,08	3,29	26,44
180	440,13	7,15	4,27	7,12	3,35	27,35

Tabela B3 – Dados da monitorização da remoção de fósforo total no vaso com enchimento de Filtralite®NR.

Dias após a plantação das canas (dias)	Corrente de entrada			Corrente de saída		Remoção de fósforo (%)
	Carga hidráulica (L m ⁻² dia ⁻¹)	pH	Concentração de P (mg L ⁻¹)	pH	Concentração de P (mg L ⁻¹)	
15	435,13	7,83	2,53	7,95	1,84	27,49
30	433,25	7,89	3,02	8,05	2,26	25,13
45	428,13	7,93	3,24	7,38	2,69	20,58
60	401,13	7,49	3,27	7,31	2,70	17,39
75	372,63	7,21	2,85	7,20	2,39	16,11
90	369,13	7,41	5,99	8,36	5,12	14,51
105	409,38	7,66	2,91	7,80	2,48	14,67
120	423,38	7,31	3,97	8,05	2,89	27,09
135	426,50	6,99	3,81	7,05	2,70	29,04
150	428,00	7,08	6,04	7,11	4,24	29,84
165	433,38	7,12	4,16	7,35	2,89	30,41
180	447,75	7,15	4,27	7,41	3,02	29,26

Tabela B4 – Dados da monitorização da remoção de fósforo total no vaso com enchimento de tijolo.

Dias após a plantação das canas (dias)	Corrente de entrada			Corrente de saída		Remoção de fósforo (%)
	Carga hidráulica (L m ⁻² dia ⁻¹)	pH	Concentração de P (mg L ⁻¹)	pH	Concentração de P (mg L ⁻¹)	
15	434,38	7,02	1,96	8,36	1,47	24,99
30	419,50	7,06	2,21	8,36	1,69	23,57
45	429,75	7,10	2,64	7,25	2,14	19,16
60	390,88	7,03	2,59	7,06	2,12	18,29
75	389,38	6,97	2,72	7,25	2,21	18,60
90	363,00	7,39	2,82	8,05	2,33	17,41
105	430,63	8,11	4,27	8,36	3,26	23,70
120	425,13	7,72	3,13	8,49	2,21	29,29
135	440,88	7,02	4,24	7,24	2,91	31,34
150	436,13	7,60	5,06	7,20	3,40	32,81
165	430,63	7,12	4,11	7,35	2,86	30,38
180	436,38	7,15	4,18	7,41	2,96	29,16

Anexo C**Dados da monitorização dos tanques com Filtralite e canas-de-açúcar**

Tabela C1 – Valores médios relativos ao desenvolvimento das canas-de-açúcar (ano 2012).

Amostragem Mês	DAP(dias)	Altura dos caules (cm)		TEC (cm dia ⁻¹)		Área foliar (cm ² cana ⁻¹)	
		Filtralite®NR	Filtralite®MR	Filtralite®NR	Filtralite®MR	Filtralite®NR	Filtralite®MR
Maio	91	31,4	18,3	0,35	0,20	1318,1	486,3
Junho	120	55,8	37,7	0,84	0,67	2561,7	1388,9
Julho	148	81,4	60,3	0,91	0,81	4489,7	2490,8
Agosto	179	125,0	95,7	1,41	1,14	8379,8	4795,2
Setembro	209	185,0	160,0	2,00	2,14	9441,0	6704,3
Outubro	239	210,5	180,0	0,85	0,67	11560,7	6479,7
Novembro	269	225,0	192,0	0,48	0,40	10742,0	6638,4
Dezembro	299	234,8	200,0	0,33	0,27	10373,6	6780,6

Tabela C2 – Dados relativos à remoção de fósforo na ZHC piloto com enchimento de Filtralite®NR (ano 2012).

Amostragem (ano 2012) Mês	Corrente de alimentação			Corrente de saída			Remoção de fósforo total (%)
	Q (L dia ⁻¹)	pH	[P] (mg L ⁻¹)	Q (L dia ⁻¹)	pH	[P] (mg L ⁻¹)	
18-Jan	39,00	7,36	8,82	38,60	7,38	6,53	26,73
17-Fev	42,44	7,16	9,24	41,48	7,15	6,79	28,20
23-Mar	41,20	7,29	10,45	40,15	7,42	7,90	26,34
13-Ab	40,73	7,03	9,34	38,79	7,35	6,76	31,10
10-Mai	41,26	7,24	9,11	37,26	7,28	6,61	34,49
30-Mai	40,59	7,31	8,30	36,71	7,36	5,42	40,92
22-Jun	40,15	7,36	7,78	33,83	7,41	5,01	45,68
29-Jun	41,72	7,78	4,32	35,40	7,83	2,63	48,29
13-Jul	41,65	7,34	4,52	37,75	7,93	2,55	48,79
27-Jul	40,00	7,45	6,80	28,68	7,47	3,06	67,76
9-Ago	41,57	7,95	10,74	17,86	7,18	3,01	87,97
28-Ago	40,94	7,74	10,06	25,09	7,27	2,93	82,17
11-Set	41,66	7,53	7,94	25,67	7,84	3,82	70,32
24-Set	41,65	7,38	7,32	31,73	7,02	3,94	59,75
24-Out	42,04	7,51	7,71	31,76	7,08	4,62	52,79
31-Out	42,40	8,35	8,23	35,39	---	4,96	49,36
14-Nov	40,32	7,62	8,43	38,69	7,08	4,98	46,22
28-Nov	42,14	8,23	8,69	25,57	8,00	3,99	71,71

Tabela C3 – Dados relativos à remoção de fósforo na ZHC piloto com enchimento de Filtralite®MR (ano 2012).

Amostragem (ano 2012) Mês	Corrente de alimentação			Corrente de saída			Remoção de fósforo total (%)
	Q (L dia ⁻¹)	pH	[P] (mg L ⁻¹)	Q (L dia ⁻¹)	pH	[P] (mg L ⁻¹)	
18-Jan	38,33	7,36	8,82	38,41	7,42	6,12	30,44
17-Fev	42,92	7,16	9,24	42,49	7,28	6,07	34,96
23-Mar	41,26	7,29	10,45	40,75	7,46	6,17	41,68
13-Ab	40,64	7,03	9,34	39,33	7,42	5,49	43,17
10-Mai	41,34	7,24	9,11	38,16	7,33	5,45	44,76
30-Mai	40,45	7,31	8,30	37,38	7,45	4,74	47,26
22-Jun	39,87	7,36	7,78	34,59	8,02	4,41	50,80
29-Jun	41,96	7,78	4,32	36,68	7,98	2,40	51,34
13-Jul	41,87	7,34	4,52	38,78	8,03	2,39	51,01
27-Jul	39,66	7,45	6,80	29,85	7,52	3,30	63,45
9-Ago	41,76	7,95	10,74	20,73	7,97	4,51	79,17
28-Ago	40,92	7,74	10,06	24,67	7,41	2,84	82,95
11-Set	41,87	7,53	7,94	27,84	7,68	3,07	74,26
24-Set	42,87	7,38	7,32	33,65	7,91	3,42	63,38
24-Out	40,09	7,51	7,71	32,78	---	3,87	58,94
31-Out	42,52	8,35	8,23	36,85	7,83	4,79	49,63
14-Nov	43,01	7,62	8,43	37,28	---	4,82	50,46
28-Nov	41,61	8,23	8,69	27,66	8,27	3,04	76,74

Anexo D**Dados da monitorização dos tanques com enchimentos de tijolo e de calcário, e canas-de-açúcar**

Tabela D1 - Dados do desenvolvimento das canas-de-açúcar no tanque com tijolo – T1 (ano 2013).

Idade das canas (meses)	Diâmetro dos caules (mm)	Altura dos caules (cm)	TEC (cm dia ⁻¹)	Área foliar média (cm ² cana ⁻¹)	TAAF (cm ² dia ⁻¹)
3	11,93	18,7	0,21	381	4,23
3,5	15,83	24	0,35	777	26,40
4	18,29	31	0,47	1657	58,67
4,5	21,20	48	1,13	3261	106,93
5	21,84	75	1,80	3912	43,40
5,5	21,93	110	2,33	5626	114,27
6	22,37	120	0,67	5785	10,60
6,5	23,12	128	0,53	6868	72,20
7	23,86	138	0,67	6118	-50,00
8	25,37	153	0,50	6155	1,23
9	26,69	163	0,33	6290	4,50

Tabela D2 - Dados do desenvolvimento das canas-de-açúcar no tanque com calcário – T3 (ano 2013).

Idade das canas (meses)	Diâmetro dos caules (mm)	Altura dos caules (cm)	TEC (cm dia ⁻¹)	Área foliar média (cm ² cana ⁻¹)	TAAF (cm ² dia ⁻¹)
3	12,28	18,4	0,20	259	2,88
3,5	13,97	23	0,31	524	17,67
4	15,40	28	0,33	1539	67,67
4,5	17,27	37	0,60	2635	73,07
5	17,98	55	1,20	2895	17,33
5,5	18,12	67	0,80	3527	42,13
6	19,26	95	1,87	4732	80,33
6,5	20,19	114	1,27	5428	46,40
7	20,69	120	0,40	5503	5,00
8	21,73	135	0,50	5812	10,30
9	22,57	138	0,10	5523	-9,63

Tabela D3 – Dados da remoção de fósforo na ZHC piloto com tijolo e canas-de-açúcar – T1 (ano 2013).

Amostragem (ano 2013)	Corrente de alimentação			Corrente de saída			Remoção de P total (%)
	Q (L dia ⁻¹)	pH	[P] (mg L ⁻¹)	Q (L dia ⁻¹)	pH	[P] (mg L ⁻¹)	
16-Mai	41,00	7,71	7,12	36,08	8,07	2,14	73,52
30-Mai	41,82	7,73	13,55	35,74	8,04	5,26	66,83
15-Jun	40,11	7,53	7,26	34,93	8,57	3,22	61,35
29-Jun	42,11	7,61	9,41	35,61	7,98	3,90	64,9
15-Jul	41,36	7,89	9,96	36,38	7,84	3,71	67,25
30-Jul	38,48	7,52	11,69	37,24	7,79	2,58	78,61
16-Ago	39,75	7,98	8,20	37,75	7,52	2,00	76,87
30-Ago	39,15	7,69	11,89	35,89	7,76	2,65	79,57
16-Set	42,35	7,91	9,51	35,47	7,56	2,00	82,4
29-Set	40,01	7,81	9,60	39,32	7,59	1,54	84,24
16-Out	39,62	7,63	10,65	37,82	7,16	1,54	86,19
30-Out	41,48	7,87	13,42	36,15	7,12	1,52	90,1
15-Nov	40,52	7,54	11,79	40,72	7,52	1,61	86,31
29-Nov	42,60	7,57	11,04	38,61	7,32	2,37	80,52

Tabela D4 – Dados da remoção de fósforo na ZHC piloto com enchimento de tijolo – T2 (ano 2013).

Amostragem (ano 2013)	Corrente de alimentação			Corrente de saída			Remoção de P total (%)
	Q (L dia ⁻¹)	pH	[P] (mg L ⁻¹)	Q (L dia ⁻¹)	pH	[P] (mg L ⁻¹)	
16-Mai	40,03	7,71	7,12	38,52	8,05	2,23	69,95
30-Mai	36,71	7,73	13,55	34,32	8,04	5,03	65,29
15-Jun	39,92	7,53	7,26	31,96	8,25	3,32	63,39
29-Jun	42,52	7,61	9,41	35,71	7,74	4,05	63,83
15-Jul	41,51	7,89	9,96	32,83	8,10	3,77	70,04
30-Jul	41,55	7,52	11,69	33,24	8,13	4,05	72,27
16-Ago	41,75	7,98	8,20	35,41	8,21	3,04	68,55
30-Ago	39,25	7,69	11,89	33,62	7,95	3,50	74,80
16-Set	39,42	7,91	9,51	33,31	7,87	2,76	75,43
29-Set	43,20	7,81	9,60	40,32	7,64	3,12	69,66
16-Out	39,49	7,63	10,29	40,32	7,66	3,17	68,53
30-Out	39,46	7,87	10,58	36,57	7,77	3,63	68,23
15-Nov	41,56	7,54	11,79	40,72	7,92	4,00	66,73
29-Nov	39,76	7,57	11,04	39,16	7,68	3,95	64,72

Tabela D5 – Dados da remoção de fósforo na ZHC piloto com calcário e canas-de-açúcar – T3 (ano 2013).

Amostragem (ano 2013)	Corrente de alimentação			Corrente de saída			Remoção de P total (%)
	Q (L dia ⁻¹)	pH	[P] (mg L ⁻¹)	Q (L dia ⁻¹)	pH	[P] (mg L ⁻¹)	
16-Mai	39,41	7,71	7,12	36,95	8,25	2,94	61,28
30-Mai	38,97	7,73	13,55	35,93	8,17	6,27	57,34
15-Jun	39,72	7,53	7,26	37,08	8,74	3,40	56,26
29-Jun	41,32	7,61	9,41	37,74	8,13	4,05	60,66
15-Jul	41,12	7,89	9,96	38,38	7,94	4,28	59,90
30-Jul	41,68	7,52	11,69	41,00	7,81	4,05	65,91
16-Ago	41,25	7,98	8,20	40,09	7,88	2,75	67,45
30-Ago	37,23	7,69	11,89	35,37	7,63	3,66	70,74
16-Set	39,28	7,91	9,51	35,22	7,61	2,52	76,24
29-Set	39,30	7,81	9,60	38,89	7,65	2,37	75,56
16-Out	40,02	7,63	10,29	38,92	7,58	2,39	77,42
30-Out	43,22	7,87	10,58	39,33	7,49	2,32	80,02
15-Nov	41,16	7,54	11,79	41,00	7,52	2,91	75,41
29-Nov	41,26	7,57	11,04	38,19	7,60	3,42	71,36

Tabela D6 – Dados da remoção de fósforo na ZHC piloto com enchimento de calcário – T4 (ano 2013).

Amostragem (ano 2013)	Corrente de alimentação			Corrente de saída			Remoção de P total (%)
	Q (L dia ⁻¹)	pH	[P] (mg L ⁻¹)	Q (L dia ⁻¹)	pH	[P] (mg L ⁻¹)	
16-Mai	39,95	7,71	7,12	39,15	8,19	2,73	62,44
30-Mai	40,09	7,73	13,55	38,82	8,13	5,68	59,39
15-Jun	40,22	7,53	7,26	35,59	8,58	3,42	58,35
29-Jun	39,04	7,61	9,41	35,08	8,15	4,70	55,08
15-Jul	39,62	7,89	9,96	34,13	7,99	5,27	54,39
30-Jul	37,56	7,52	11,69	32,31	8,02	5,49	59,63
16-Ago	41,56	7,98	8,20	37,50	8,10	3,04	66,54
30-Ago	39,94	7,69	11,89	36,28	7,84	4,72	63,93
16-Set	39,25	7,91	9,51	36,00	7,78	3,71	64,21
29-Set	40,11	7,81	9,60	38,35	7,72	4,15	58,68
16-Out	40,22	7,63	10,29	39,55	7,67	4,49	57,07
30-Out	42,80	7,87	10,58	41,29	7,83	4,85	55,77
15-Nov	40,86	7,54	11,79	40,46	7,79	6,04	49,26
29-Nov	39,66	7,57	11,04	39,37	7,65	5,67	49,05

2º ano de monitorização – Ano de 2014

Tabela D7 – Dados da remoção de fósforo na ZHC piloto com tijolo e canas-de-açúcar – T1 (ano 2014).

Amostragem (ano 2014)	Corrente de alimentação			Corrente de saída			Remoção P total (%)
	Q (L dia ⁻¹)	pH	[P] (mg L ⁻¹)	Q (L dia ⁻¹)	pH	[P] (mg L ⁻¹)	
31-Jan	40,01	7,85	12,70	39,56	7,34	2,42	81,15
15-Fev	42,06	7,18	9,70	41,54	7,01	2,06	79,01
28-Fev	42,02	7,43	10,71	42,58	6,91	2,75	74,01
14-Mar	38,85	7,56	10,35	38,42	7,19	2,50	76,10
31-Mar	41,06	7,63	10,65	40,50	7,14	2,34	78,33
02-Mai	40,61	7,18	18,38	39,78	7,05	5,47	70,84
21-Mai	39,95	7,65	13,65	38,43	7,23	3,87	72,71
16-Jun	40,37	7,53	12,67	39,25	7,42	4,02	69,16
02-Jul	39,87	7,73	13,26	38,25	7,82	3,81	72,45
14-Jul	41,32	7,47	11,43	40,03	7,61	4,20	64,41
01-Ago	40,18	7,72	12,21	38,76	7,22	1,56	87,70
28-Ago	38,12	---	8,72	37,05	---	1,54	82,84
19-Set	40,18	7,54	11,21	38,25	7,35	2,36	79,99
22-Out	38,12	7,49	9,43	38,12	7,27	1,93	79,51
27-Nov	39,87	7,55	10,72	38,76	7,31	2,98	73,02

Tabela D8 – Dados da remoção de fósforo na ZHC piloto com tijolo – T2 (ano 2014).

Amostragem (ano 2014)	Corrente de alimentação			Corrente de saída			Remoção de P total (%)
	Q (L dia ⁻¹)	pH	[P] (mg L ⁻¹)	Q (L dia ⁻¹)	pH	[P] (mg L ⁻¹)	
31-Jan	39,41	7,85	12,70	40,51	7,81	2,81	77,24
15-Fev	41,05	7,18	9,70	41,02	7,34	2,88	70,36
28-Fev	40,48	7,43	10,71	39,41	7,37	4,08	62,88
14-Mar	40,15	7,56	10,35	38,79	7,68	3,63	66,15
31-Mar	39,86	7,63	10,65	41,22	7,76	3,56	65,40
02-Mai	40,52	7,18	18,38	39,84	7,25	6,35	66,02
21-Mai	38,27	7,65	13,65	37,96	7,72	3,71	73,04
16-Jun	41,06	7,53	12,67	40,78	7,65	4,28	66,45
02-Jul	40,15	7,73	13,26	39,37	7,56	3,79	71,96
14-Jul	40,10	7,47	11,43	39,12	7,54	4,51	61,52
01-Ago	39,01	7,72	12,21	37,96	7,68	5,50	56,15
28-Ago	39,78	---	8,72	38,23	---	5,67	37,58

Tabela D8 – continuação

19-Set	39,01	7,54	11,21	37,96	7,61	5,13	55,49
22-Out	39,78	7,49	9,43	38,23	7,54	4,83	50,73
27-Nov	40,10	7,55	10,72	39,12	7,43	5,62	48,88

Tabela D9 – Dados da remoção de fósforo na ZHC piloto com calcário e canas-de-açúcar – T3 (ano 2014).

Amostragem (ano 2014)	Corrente de alimentação			Corrente de saída			Remoção de P total (%)
	Q (L dia ⁻¹)	pH	[P] (mg L ⁻¹)	Q (L dia ⁻¹)	pH	[P] (mg L ⁻¹)	
31-Jan	41,03	7,85	12,70	40,78	7,37	2,49	80,55
15-Fev	40,55	7,18	9,70	40,26	7,57	3,37	65,54
28-Fev	40,12	7,43	10,71	40,43	7,63	3,97	62,65
14-Mar	42,01	7,56	10,35	41,77	8,02	3,82	63,28
31-Mar	40,25	7,63	10,65	39,94	7,86	3,73	65,28
02-Mai	40,15	7,18	18,38	39,92	7,31	5,98	67,67
21-Mai	39,98	7,65	13,65	38,56	7,68	4,26	69,87
---	---	---	---	---	---	---	---

Tabela D10 – Dados da remoção de fósforo na ZHC piloto com calcário – T4 (ano 2014).

Amostragem (ano 2014)	Corrente de alimentação			Corrente de saída			Remoção de P total (%)
	Q (L dia ⁻¹)	pH	[P] (mg L ⁻¹)	Q (L dia ⁻¹)	pH	[P] (mg L ⁻¹)	
31-Jan	40,13	7,85	12,70	40,63	7,76	4,43	64,72
15-Fev	41,25	7,18	9,70	41,24	7,29	4,56	53,04
28-Fev	40,12	7,43	10,71	39,63	7,48	5,01	53,77
14-Mar	41,21	7,56	10,35	40,61	7,66	4,82	54,14
31-Mar	39,78	7,63	10,65	40,39	8,11	4,65	55,61
16-Jun	40 ^[1]	7,53	12,67	40 ^[1]	8,22	5,68	55,15
02-Jul	40 ^[1]	7,73	13,26	40 ^[1]	8,16	4,83	63,53
14-Jul	40 ^[1]	7,47	11,43	40 ^[1]	7,61	4,98	56,42
01-Ago	39,01	7,72	12,21	37,96	7,74	5,50	56,15
28-Ago	39,78	---	8,72	38,23	---	3,97	56,26
19-Set	39,01	7,53	11,21	39,01	7,59	5,13	54,26
22-Out	39,78	7,73	9,43	38,23	7,68	4,83	50,73
27-Nov	40,10	7,47	10,72	39,12	7,55	5,62	48,88

[1] Não foi medido o caudal e utilizou-se este valor como estimativa

Anexo E**Dados relativos aos ensaios hidráulicos com traçador (NaCl)**

Tabela E1 – Valores relativos aos ensaios hidráulicos, no tanque com enchimento de tijolo, sem canas (T1/T2).

Tempo após a injecção do NaCl (h)	Traçador recuperado à saída		Função de DTR ; E(t)		Desvio do ajuste para N = 4
	Conc. (mg L ⁻¹)	Massa (g)	Real (h ⁻¹)	Teórica (h ⁻¹)	
0,00	9,790	0,0000	0,00000	4,43E-06	0
1,50	8,331	0,0000	0,00000	0,00003	4,43E-06
3,00	6,872	0,2464	0,00289	0,00297	2,86E-03
16,75	10,520	0,0235	0,00190	0,00375	1,07E-03
18,75	17,817	0,0136	0,00146	0,00436	2,28E-03
20,25	22,195	0,0253	0,00233	0,00509	2,03E-03
22,00	21,466	0,0284	0,00229	0,00594	2,80E-03
24,00	31,681	0,0466	0,00334	0,00688	2,60E-03
26,25	9,790	0,1208	0,00520	0,00839	1,68E-03
30,00	8,331	0,3671	0,00718	4,4E-06	1,20E-03
38,25	28,763	0,1036	0,00669	0,01111	4,42E-03
40,75	29,492	0,0926	0,00665	0,01172	5,07E-03
43,00	30,952	0,0689	0,00556	0,01218	6,61E-03
45,00	33,871	0,0698	0,00564	0,01251	6,88E-03
47,00	42,627	0,0730	0,00589	0,01278	6,89E-03
49,00	43,357	0,0942	0,00760	0,01298	5,38E-03
51,00	39,708	0,1533	0,00762	0,01311	5,50E-03
54,25	47,005	0,6430	0,01038	0,01321	2,83E-03
64,25	52,843	0,4116	0,01156	0,01267	1,11E-03
70,00	45,546	0,4295	0,00990	0,01194	2,03E-03
77,00	43,357	0,8153	0,00908	0,01080	1,73E-03
91,50	41,897	0,5535	0,00894	0,00814	7,92E-04
101,50	33,141	0,2196	0,00709	0,00640	6,94E-04
106,50	41,168	0,1464	0,00525	0,00560	3,52E-04
111,00	32,411	0,4570	0,00518	0,00495	2,30E-04
125,25	16,358	0,1536	0,00354	0,00323	3,14E-04
132,25	22,925	0,0564	0,00243	0,00258	1,50E-04
136,00	21,466	0,3780	0,00421	0,00228	1,93E-03
150,50	6,142	0,0509	0,00137	0,00138	1,14E-05
156,50	12,709	0,0463	0,00187	0,00111	7,53E-04
160,50	10,520	0,1912	0,00224	0,00096	1,28E-03
174,25	0,000	0,0000	0,00000	0,00057	5,74E-04
179,25	0,304	0,0008	0,00006	0,00047	4,13E-04
181,50	6,872	0,0228	0,00147	0,00043	1,04E-03
184,00	4,683	0,0916	0,00102	0,00039	6,26E-04
198,50	0,000	0,0000	0,0000	0,00022	2,21E-04
205,00	0,000	0,0000	0,0000	0,00017	1,70E-04
207,00	0,000	0,0000	0,0000	0,00016	1,56E-04
223,50	0,000	0,0000	0,0000	7,9E-05	7,87E-05
225,00	0,000	0,0000	0,0000	7,4E-05	7,38E-05

Tabela E2 – Valores relativos aos ensaios hidráulicos no tanque com enchimento de calcário, sem canas (T3/T4).

Tempo após a injecção do NaCl (h)	Traçador recuperado à saída		Função de DTR ; E(t)		Desvio do ajuste para N = 2
	Conc. (mg L ⁻¹)	Massa (g)	Real (h ⁻¹)	Teórica (h ⁻¹)	
0,00	0,000	0,0000	0,000	0,00	0
1,50	0,000	0,0000	0,000	4,8E-06	4,8E-06
3,00	10,520	0,2761	0,00299	3,5E-05	3,0E-03
16,75	10,520	0,0343	0,00255	0,00287	3,2E-04
18,75	16,358	0,0376	0,00373	0,00360	1,2E-04
20,25	20,736	0,0562	0,00478	0,00418	6,0E-04
22,00	27,303	0,0716	0,00533	0,00487	4,6E-04
24,00	20,736	0,0639	0,00423	0,00566	1,4E-03
26,25	43,357	0,2612	0,01037	0,00654	3,8E-03
30,00	47,735	0,6257	0,01129	0,00794	3,3E-03
38,25	54,302	0,2228	0,01326	0,01045	2,8E-03
40,75	52,843	0,1921	0,01271	0,01101	1,7E-03
43,00	50,654	0,1621	0,01206	0,01142	6,4E-04
45,00	50,654	0,1387	0,01032	0,01173	1,4E-03
47,00	63,059	0,1606	0,01195	0,01197	2,0E-05
49,00	49,194	0,1369	0,01019	0,01215	2,0E-03
51,00	48,465	0,2272	0,01040	0,01227	1,9E-03
54,25	45,546	0,7123	0,01060	0,01234	1,7E-03
64,25	41,897	0,3788	0,00980	0,01182	2,0E-03
70,00	42,627	0,4610	0,00980	0,01113	1,3E-03
77,00	38,978	0,8437	0,00866	0,01008	1,4E-03
91,50	33,871	0,5257	0,00782	0,00761	2,2E-04
101,50	21,466	0,1663	0,00495	0,00598	1,0E-03
106,50	32,411	0,1971	0,00652	0,00525	1,3E-03
111,00	20,006	0,3975	0,00415	0,00464	4,9E-04
125,25	9,061	0,0981	0,00209	0,00304	9,5E-04
132,25	14,169	0,0560	0,00222	0,00243	2,1E-04
136,00	8,331	0,1753	0,00180	0,00215	3,5E-04
150,50	0,000	0,0000	0,00000	0,00131	1,3E-03
156,50	6,872	0,0363	0,00135	0,00106	2,9E-04
160,50	0,000	0,0000	0,000	0,00092	9,2E-04
174,25	0,000	0,0000	0,000	0,00055	5,5E-04
179,25	0,000	0,0000	0,000	0,00045	4,5E-04
181,50	0,000	0,0000	0,000	0,00042	4,2E-04
184,00	0,000	0,0000	0,000	0,00038	3,8E-04
198,50	0,000	0,0000	0,000	0,00021	2,1E-04
205,00	0,000	0,0000	0,000	0,00016	1,6E-04
207,00	0,000	0,0000	0,000	0,00015	1,5E-04
223,50	0,000	0,0000	0,000	7,7E-05	7,7E-05
225,00	0,000	0,0000	0,000	7,2E-05	7,2E-05

