

Instituto Politécnico de Tomar

Escola Superior de Tecnologia de Tomar

Raquel Ferreira Branco

**Montagem e Monitorização de
Zonas Húmidas Construídas para
Tratamento de Efluentes**

Relatório de Estágio

Orientado por:

Doutora Dina Mateus – Instituto Politécnico de Tomar
Mestre Mafalda Vaz – Universidade de Aveiro

Relatório de Estágio
apresentado ao Instituto Politécnico de Tomar
para cumprimento dos requisitos necessários
à obtenção do grau de Mestre em Tecnologia Química

*“A menos que modifiquemos a nossa maneira de pensar,
não seremos capazes de resolver os problemas causados
pela forma como nos acostumamos a ver o mundo”*

Albert Einstein

*“Alguns homens vêm as coisas como são, e dizem ‘Por quê?’
Eu sonho com as coisas que nunca foram e digo ‘Por que não?’”*

George Bernard Shaw

RESUMO

A utilização de resíduos e desperdícios de diversas actividades como materiais de enchimento em zonas húmidas construídas (ZHC), para tratamento de efluentes constitui uma alternativa mais sustentável do que os materiais habitualmente utilizados para este efeito.

Entre Setembro de 2012 e Maio de 2013 fez-se a montagem e monitorização de unidades piloto para tratamento terciário de um efluente fornecido a uma carga hidráulica próxima dos 40 L/dia.m⁻². A carência química média do efluente e as concentrações de fósforo e azoto foram avaliadas em $28,6 \pm 1,4$ mg O₂/L, $9,1 \pm 1,8$ mg P/L e $20,1 \pm 3,1$ mg N/L. O pH médio foi de $7,68 \pm 0,36$.

Monitorizou-se uma unidade piloto com enchimento de fragmentos de calcário, plantado com *Phragmites australis*, em funcionamento desde 2009. A média de remoção de fósforo foi de $52,3 \pm 0,1\%$, durante 2012. Destes, cerca de 8% deveu-se à remoção pelas plantas. Entre Janeiro e Maio de 2013 a remoção média foi de $57,6 \pm 0,1\%$. Em igual período do ano anterior a remoção foi de $50,2 \pm 0,1\%$. Este aumento de desempenho deve-se ao desenvolvimento das macrófitas e da comunidade microbiana instalada.

Montaram-se duas unidades piloto com enchimento de fragmentos de tijolo e realizaram-se ensaios hidráulicos para determinação do regime de escoamento. Determinou-se a curva de distribuição de tempos de residência e fez-se o ajuste ao modelo dos tanques em série (NTIS). O tempo de residência médio obtido foi 3 dias e o número equivalente de tanques em série foi de 4. Isto indica alguma proximidade ao escoamento em pistão, o que favorece um bom desempenho dos leitos. A remoção de fósforo nestas unidades, em Maio, foi de $69,8 \pm 1,6\%$.

Os resultados obtidos neste trabalho confirmam as potencialidades de utilização de fragmentos de calcário e tijolo como materiais de enchimento em ZHC para remoção de fósforo.

Palavras-chave: Zonas húmidas construídas, macrófitas, remoção de fósforo, tratamento de águas residuais ensaios hidráulicos, modelo dos tanques em série (NTIS).

ABSTRACT

The reuse of waste materials, from industries of extraction and materials from construction activities, as substrate media in constructed wetlands (CW) for wastewater treatment may presents a sustainable alternative to conventional materials.

Between September of 2012 and May of 2013 pilot plants for tertiary treatment of an effluent, with a mean hydraulic load of 40 L/day.m^{-2} , were assembled and monitored. The average effluent's chemical oxygen demand and phosphorous and nitrogen concentrations were $8.6 \pm 1.4 \text{ mg O}_2/\text{L}$, $9.1 \pm 1.8 \text{ mg P/L}$ and $20.1 \pm 3.1 \text{ mg N/L}$ respectively. The average pH was 7.68 ± 0.36 .

One of the CW monitored during this study was functioning since 2009 and had been filled with fragments of limestone and planted with *Phragmites australis*. Its average phosphorous removal in 2012 was $52.3 \pm 0.1\%$, from which about 8% was due to removal by the plants. Between January and May of 2013 the mean removal was $57.6 \pm 0.1\%$, while in the same period of the previous year it was $50.2 \pm 0.1\%$. The increased performance can be related to the development of the macrophytes and the microbial community in this bed.

Two other pilot beds were built and filled with brick fragments. In order to obtain the flow characteristics an impulse tracer test was conducted, the retention time distribution was determined and the tanks-in-series model (NTIS) was adjusted. The average residence time was 3 days and the equivalent number of tanks in series was 4. This indicates an approach to the limiting case of plug-flow, which favors the kinetics removal performance of the constructed wetlands. The phosphorous removal in these beds during May was $69.8 \pm 1.6\%$.

The results obtained confirm the potential of fragmented limestone and brick fragments to be reused as substrate media in CW for phosphorus removal.

Keywords: Constructed wetlands, macrophytes, phosphorus removal, wastewater treatment, hydraulic tests, tanks-in-series model (NTIS).

AGRADECIMENTOS

O espaço limitado desta secção de agradecimentos, seguramente não me permite agradecer como devia, a todas as pessoas que ao longo do meu Mestrado em Tecnologia Química me ajudaram, directa ou indirectamente, a cumprir os meus objectivos e a realizar mais esta etapa da minha formação académica.

Desta forma, deixo apenas algumas palavras, mas um sentimento profundo de reconhecido agradecimento aos que compartilharam o trilhar de mais uma etapa percorrida com sucesso, auxiliando-me e dando-me força nos momentos em que mais precisei.

Primeiramente agradeço ao Instituto Politécnico de Tomar, especialmente à Escola Superior de Tecnologia de Tomar por me ter disponibilizado o material necessário e os laboratórios utilizados ao longo do estágio.

Às Orientadoras, Professora Doutora Dina Mateus e Mestre Mafalda Vaz, agradeço a disponibilidade, o saber transmitido, e a colaboração no solucionar de dúvidas e problemas que foram surgindo ao longo da realização deste trabalho. O apoio que muito elevaram os meus conhecimentos científicos e, sem dúvida, estimularam o meu desejo de querer saber mais e a vontade constante de querer fazer melhor. Reconheço, com gratidão, não só a confiança que depositaram em mim, desde o início, mas também o sentido de responsabilidade que me inculcaram em todas as fases deste estágio. Pelo crescimento pessoal e profissional conquistado o meu sincero agradecimento.

Uma palavra de agradecimento ao Professor Henrique Pinho, pelo apoio prestado na realização dos ensaios hidráulicos.

À Eng.^a Isabel Silva e ao Eng.^o Alcino Serras pela ajuda prestada em algumas tarefas laboratoriais, e à D. Conceição Vale por me ter proporcionado sempre material limpo para a realização dos ensaios laboratoriais ao longo do estágio.

Agradeço aos meus pais, Isidro e Jacinta, que me fizeram acreditar na realização dos meus sonhos e trabalharam muito para que eu pudesse realizá-los. Pelo seu exemplo de coragem, simplicidade e persistência. A sua ponderação, comprometimento, dedicação

foram sempre muito importantes para eu manter o equilíbrio. Sem a sua força isto talvez não fosse realizado, foram incansáveis.

Agradeço ao meu marido, Rui, que sempre me apoiou nas horas difíceis e compartilhou comigo as alegrias e esteve sempre ao meu lado, entendendo-me nos momentos de ausência, dando-me apoio, força e carinho. O seu incentivo, carinho e paciência que demonstrou durante estes anos foram fundamentais para a realização das minhas ambições.

Às minhas queridas filhas, Inês e Lara, tantas vezes usurpadas da minha presença mas não do meu amor e apoio.

A todos um sincero: Obrigada!

ÍNDICE

Resumo	V
Abstract	VII
Agradecimentos	IX
Índice	XI
Índice de figuras	XV
Índice de tabelas	XIX
Lista de abreviaturas e siglas	XXI
Lista de símbolos	XXIII
CAPÍTULO I – PARTE TEÓRICA.....	1
1 – Introdução	3
1.1 – Enquadramento do trabalho	3
1.2 – Acerca do tema	3
1.3 – Objectivos do trabalho	4
2 – Zonas húmidas construídas para o tratamento de efluentes	7
2.1 – Introdução	7
2.1.1 – Escoamento superficial	11
2.1.2 – Escoamento subsuperficial	12
2.1.3 – Escoamento subsuperficial com fluxo vertical	13
2.1.4 – Escoamento subsuperficial com fluxo horizontal	14
2.1.5 – Escoamento híbrido	15
2.2 – Tipos de efluentes tratados	16
2.3 – Materiais de enchimento	18
2.4 – Plantas utilizadas	22
2.5 – Condições ambientais e eficiência do tratamento	27

CAPÍTULO II – PARTE PRÁTICA/EXPERIMENTAL	29
1 – Materiais de enchimento	31
1.1 – Análise granulométrica	31
1.1.1 – Materiais métodos	31
1.1.2 – Resultados obtidos e discussão	32
1.2 – Massa volúmica	33
1.2.1 – Materiais e métodos	33
1.2.1.1 – Método do picnómetro.....	34
1.2.2 – Resultados obtidos e discussão	35
2 – Deteminação do CQO.....	37
2.1 – Introdução	37
2.2 – CQO pelo método do permanganato.....	39
2.2.1 – Determinação da concentração da solução inicial de permanganato e do máximo de absorvância.....	41
2.2.1.1 – Materiais e métodos.....	41
2.2.1.2 – Resultados obtidos e discussão.....	42
2.2.2 - Determinação das rectas de calibração	43
2.2.2.1 – Materiais e métodos.....	43
2.2.2.2 – Resultados obtidos e discussão.....	43
2.2.3 – Determinação da influência dos cloretos	45
2.2.3.1 – Materiais e métodos.....	46
2.2.3.2 – Resultados obtidos e discussão.....	48
2.2.4 – Determinação do CQO do efluente	49
2.2.4.1 – Materiais e métodos.....	49
2.2.4.2 – Resultados obtidos e discussão.....	50

3 – Montagem e monitorização de unidades piloto de zonas húmidas construídas....	51
3.1 – Unidade piloto com enchimento de calcário – Tanque E.....	53
3.1.1 – Caracterização do efluente e monitorização da remoção de fósforo	54
3.1.1.1 – Materiais e métodos	54
3.1.1.2 – Resultados obtidos e discussão	56
3.1.2 – Remoção de fósforo pelas plantas	60
3.1.2.1 – Materiais e métodos	62
3.1.2.2 – Resultados obtidos e discussão	65
(i) – Fósforo nas partes aéreas	65
(ii) – Remoção de fósforo pelo enchimento e pelas plantas	65
3.1.3 – Balanço hídrico ao tanque E.....	68
3.1.3.1 – Introdução	68
3.1.3.2 – Materiais e métodos	71
3.1.3.3 – Resultados obtidos e discussão	72
3.2 – Unidades piloto com enchimento de argila expandida – Tanques A e C.....	76
3.2.1 – Fósforo nas plantas	76
3.2.2 – Materiais e métodos.....	76
3.2.3 – Resultados obtidos e discussão.....	77
3.3 – Unidades piloto com enchimento de tijolo – Tanques T ₁ e T ₂	77
3.3.1 – Montagem e monitorização das unidades piloto	78
3.3.1.1 – Materiais e métodos	78
3.3.1.2 – Resultados obtidos e discussão	80
3.4 - Ensaio hidráulico para as unidades piloto T ₁ e T ₂	81
3.4.1 – Modelação matemática.....	81
3.4.1.1 – Modelo dos tanques em série – NTIS	83
3.4.1.2 – Distribuição de tempos de residência	84

3.4.2 – Recta de calibração para a concentração de traçador	88
3.4.2.1 – Materiais e métodos.....	88
3.4.2.2 – Resultados obtidos e discussão.....	89
3.4.3 – Curva de distribuição de tempos de residência	89
3.4.3.1 – Materiais e métodos.....	90
3.4.3.2 – Ajuste ao modelo dos tanques em série – NTIS.....	90
3.4.3.3 – Resultados obtidos e discussão.....	91
CAPÍTULO III – CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	95
1 - Conclusões.....	97
2 - Sugestão para trabalho futuro	101
BIBLIOGRAFIA	103
ANEXOS.....	107
ANEXO A - Determinação da massa volúmica e de sólidos pelo método do picnómetro	107
ANEXO B - Semi-reacções de oxidação-redução.....	109
ANEXO C - Macrófitas: Relação entre a produtividade das partes aéreas e a massa das raízes.....	111
ANEXO D - Reagentes químicos e equipamentos utilizados ao longo do estágio	112

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Ilustração de uma macrófita flutuante, da espécie <i>Pistia stratiotes</i> (Alface d'água – à esquerda) e de uma macrófita emergente do tipo <i>Typha domingensis</i> (Taboa – à direita)	9
Figura 2 – Classificação das zonas húmidas construídas	10
Figura 3 – Esquema simplificado dos diversos tipos de escoamento do efluente das ZHC.....	11
Figura 4 – Esquema de ZHC com escoamento superficial	12
Figura 5 – Esquema de um filtro de plantas com escoamento vertical	13
Figura 6 – Esquema de ZHC com escoamento híbrido. Escoamento subsuperficial horizontal (A); escoamento subsuperficial vertical (B)	15
Figura 7 – Espécies de macrófitas mais utilizadas. O caniço <i>Phragmites australis</i> (à esquerda), o junco <i>Scirpus lacustris</i> (ao centro), e a espadana <i>Typha latifolia</i> (à direita).....	23
Figura 8 – Fluxo convectivo de gás através do caniço (<i>Phragmites australis</i>).....	26
Figura 9 – Componentes do balanço energético de uma zona húmida	27
Figura 10 – Registo fotográfico dos fragmentos de tijolo retidos nas malhas quadradas dos peneiros (mm)	32
Figura 11 – Registo fotográfico do restante material (designado P)	32
Figura 12 – Representação gráfica da percentagem cumulativa dos fragmentos de tijolo do leito do tanque em função da abertura da malha dos peneiros	33
Figura 13 – À esquerda: picnómetros com água. À direita: picnómetros com os sólidos imersos em água	34
Figura 14 – Desenho esquemático de um picnómetro: (1) – Funil de vidro; (2) – Marca do volume; (3) – Secção esmerilhada de modo a encaixar um frasco de fundo plano e abertura larga; (4) – Frasco de fundo plano e abertura larga	34
Figura 15 – Espectro da luz visível	40
Figura 16 – Esquema de montagem da titulação para determinação da concentração do permanganato.....	41
Figura 17 – Representação gráfica dos valores para a determinação do pico de absorvância para o permanganato de potássio.....	42
Figura 18 – Representação gráfica dos valores para a construção da recta de calibração para o permanganato de potássio sem oxidação a quente (inicial, antes da reacção com o efluente)	44

Figura 19 – Representação gráfica dos valores para a construção da recta de calibração para o permanganato de potássio com oxidação a quente (após reacção com o efluente)	45
Figura 20 – Montagem laboratorial para determinação do CQO, por oxidação a quente com permanganato. À esquerda uma amostra em fase mais avançada de oxidação, mostrando um rosa menos intenso, resultado da menor quantidade de permanganato inicial	47
Figura 21 – Esquema da montagem laboratorial evidenciando as variáveis relativas ao balanço mássico ao permanganato.....	48
Figura 22 – Tanque com calcário. À direita: Em Abril de 2012 (foto fornecida pelas orientadoras). À esquerda: Em Novembro de 2012	53
Figura 23 – Representação gráfica da variação da concentração de fósforo na alimentação e no efluente, ao longo do ano 2012, e respectiva percentagem de remoção de fósforo (Os dados anteriores a Setembro de 2012 foram fornecidos pelas orientadores e dizem respeito a trabalho realizado antes do início deste estágio)	57
Figura 24 – Representação gráfica da variação das temperaturas mensais entre Novembro de 2012 e Junho de 2013	59
Figura 25 – Representação gráfica da percentagem de fósforo acumulada em vários tecidos da planta (<i>Phragmites australis</i>), para duas ZHC alimentadas com elfluente a tratar, com concentração diferente de fósforo (gráfico elaborado a partir de dados de Shang et al., 2011)	60
Figura 26 – Representação gráfica das partes aéreas vs massa das raízes para o caniço – anexo A (gráfico elaborado a partir de dados de Kadlec e Wallace, 2008, pág.71)	61
Figura 27 – Representação gráfica das partes aéreas vs massa das raízes, de vários tipos de plantas - anexo A (gráfico elaborado a partir de dados de Kadlec e Wallace, 2008, pág.71)...	61
Figura 28 – Tanque com calcário: À direita: Antes da poda (Dezembro 2012). À esquerda: Durante a poda	62
Figura 29 – À direita: pormenor do leito de rebentos das macrófitas 2 semanas após a poda (Janeiro 2013). À esquerda: pormenor do leito (Fevereiro 2013)	62
Figura 30 – Tanque com calcário: À direita: Em Março de 2013, lateral direito evidenciando diferente grau de desenvolvimento das macrófitas junto à saída da alimentação. À esquerda: Em Abril de 2013.....	63
Figura 31 – Amostras das plantas triturada	64
Figura 32 – Amostras em banho-maria (à esquerda). Amostras na mufla, após calcinação	

(à direita)	64
Figura 33 – Amostras após tratamento em banho-maria, e antes da calcinação (à esquerda)	
Amostras após calcinação na mufla (à direita)	64
Figura 34 – O psicrómetro é constituído pelo termómetro seco, que mede a temperatura do ar, e pelo termómetro molhado, cuja temperatura é menor, a não ser quando a atmosfera está saturada	70
Figura 35 – Registo fotográfico para a determinação da humidade relativa	71
Figura 36 – Pormenor do temporizador (à esquerda); da extremidade os termómetros e seco e húmido (à direita)	72
Figura 37 – Representação gráfica da variação do caudal de alimentação e de saída do tanque E	72
Figura 38 – Representação gráfica da variação dos caudais de alimentação e tanque, ao longo do dia 12 de Abril de 2013. Caudal de alimentação igual a 45,25 L/dia	74
Figura 39 – Exemplo da determinação da humidade relativa para o dia 26 de Abril às 15h30	75
Figura 40 – Esquema da unidade piloto com as respectivas tubagens e torneira	78
Figura 41 – Unidades piloto montadas em 2013, antes do início do seu funcionamento (à esquerda); pormenor do interior de um tanque mostrando a tubagem perfurada para drenagem e escoamento do efluente tratado (à direita)	79
Figura 42 – Início da colocação do enchimento de tijolo nas novas unidades piloto (à esquerda). Pormenor da colocação de fragmentos de tijolo debaixo do tubo para este não ceder (à direita).....	79
Figura 43 – Novas unidades piloto com o enchimento de fragmentos de tijolo e sistema de alimentação colocado	79
Figura 44 – Esquema da montagem laboratorial da preparação da solução traçador e dos padrões para a construção da recta de calibração	88
Figura 45 – Representação gráfica da construção da recta de calibração da condutividade em função da concentração de NaCl.....	89
Figura 46 – Representação gráfica do ajuste ao modelo dos tanques em série para a unidade piloto 1	91
Figura 47 – Representação gráfica do ajuste ao modelo dos tanques em série para a unidade piloto 2	91

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Resultados obtidos, descritos na literatura, para a remoção de fósforo e azoto em vários tipos de macrófitas	24
Tabela 2 – Registo dos valores da massa do material retido e respectivas percentagens	33
Tabela 3 – Resultados obtidos para os ensaios da massa volúmica pelo método do picnómetro	36
Tabela 4 – Semi-reações de redução e respectivos potenciais redox	37
Tabela 5 – Registo do volume de titulante (ácido oxálico) utilizado nas três titulações	42
Tabela 6 – Registo dos valores das absorvâncias a vários comprimentos de onda	42
Tabela 7 – Registo dos valores para a determinação da recta de calibração do permanganato de potássico sem oxidação a quente	44
Tabela 8 – Registo dos valores para a determinação da recta de calibração para o permanganato de potássico com oxidação a quente	45
Tabela 9 – Registo dos valores de CQO das amostras de alimentação	50
Tabela 10 – Intervalos de valores típicos para águas residuais urbanas não tratadas	52
Tabela 11 – Concentração de fósforo por mês no efluente do tanque de calcário	58
Tabela 12 – Resultados experimentais relativos à determinação do teor de fósforo das partes aéreas dos caniços do tanque E	68
Tabela 13 – Valores obtidos para o balanço hídrico ao tanque E	73
Tabela 14 – Resultados obtidos para o balanço hídrico ao tanque com enchimento de calcário	74
Tabela 15 – Registo do caudal de saída para o tanque de alimentação	76
Tabela 16 – Determinação da % de fósforo removido do efluente nos tanques T ₁ e T ₂	81
Tabela 17 – Resultados obtidos para a concentração de fósforo total no efluente dos tanques T ₁ e T ₂	81
Tabela 18 – Exemplo de traçadores utilizados e meios para a determinação da sua concentração	86
Tabela 19 – Registo do valor da condutividade para os vários padrões de concentração conhecida	89

Tabela 20 – Resultados determinados para o tempo de residência e da quantidade de traçador recuperada para o tanque T ₁	93
Tabela 21 – Resultados determinados para o tempo de residência e da quantidade de traçador recuperada para o tanque T ₂	94

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ZHC – Zonas húmidas construídas
- ETARs – Estação de tratamento de águas residuais
- CQO – Carência química de oxigénio
- CBO₅ – Carência bioquímica de oxigénio
- SST – Sólidos suspensos totais
- EUA – Estados Unidos da América
- PVC – Cloreto de polivinil
- Q – Caudal
- P – Fósforo
- N – Azoto
- NTIS – Distribuição ao modelo dos tanques em série
- DTR – Determinação dos tempos de residência
- V – Volume
- ABS – Absorvância

LISTA DE SÍMBOLOS

Ag_2SO_4	– Sulfato de prata
CaCO_3	– Calcite
C_2O_4^-	– Oxalato
$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$	– 2,6-dimetilfenol
CO_2	– Dióxido de carbono
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	– Dicromato
e^-	– Electrão
HCl	– Ácido clorídrico
HgSO_4	– Sulfato de mercúrio
H_2	– Hidrogénio
$\text{H}_2\text{O}_4\text{C}_2$	– Ácido oxálico
H_2SO_4	– Água
H_2SO_4	– Ácido sulfúrico
H_3BO_3	– Ácido bórico
KCl	– Cloreto de potássio
KMnO_4	– Permanganato de potássio
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	– Persulfato de potássio
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	– Nitrato de magnésio
MnO_4^-	– Permanganato
Mn	– Manganês
NHO_3	– Ácido nítrico
NaCl	– Cloreto de sódio
NaOH	– Hidróxido de sódio
NaNO_3	– Nitrato de sódio
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	– Persulfato de amónio
O_2	– Oxigénio

CAPÍTULO I – PARTE TEÓRICA

1 – INTRODUÇÃO

1.1 – Enquadramento do trabalho

O presente trabalho foi realizado sob orientação da Doutora Dina M. R. Mateus e da Mestre Mafalda M. N. Vaz, na modalidade de estágio, e faz parte integrante do ciclo de estudos conducente ao grau de Mestre em Tecnologia Química, atribuído pela Escola Superior de Tecnologia de Tomar, do Instituto Politécnico de Tomar. O estágio decorreu entre Setembro de 2012 e Junho de 2013, nos Laboratórios do IPT.

1.2 – Acerca do tema

As zonas húmidas construídas (ZHC) estão entre as tecnologias eficazes e recentes para o tratamento de águas residuais. São particularmente indicadas para o tratamento terciário, embora também possam ser utilizadas nos tratamentos primários e secundários. Comparadas com os sistemas convencionais de tratamento, as ZHC são de baixo custo, fácil operação e manutenção. Tem um grande potencial para aplicação em países em desenvolvimento, particularmente em pequenas comunidades rurais.

Cerca de 80 países e regiões, que representam 40% da população mundial, estão a passar por escassez de água, e cerca de 30 destes países sofrem de escassez de água durante a maior parte do ano. Durante as últimas quatro décadas, o número de países que com escassez de água tem aumentado. A maior parte são países em desenvolvimento, tem aumentado. São esperados cerca de 34 países no ano 2025 (Adewumi et al., 2010; Ghermandi et al., 2007).

Para compensar, estes países começaram a explorar reservas que não são suficientemente renovados. Esta estratégia a curto prazo vai influenciar os efeitos deteriorantes a longo prazo na disponibilidade de água potável para o consumo humano e para os ecossistemas nativos.

Devido à tomada de consciência relativamente aos diversos problemas ambientais que enfrentamos, tem sido desenvolvidas investigações para se encontrar alternativas sustentáveis, mais ecológicas para a resolução destes problemas.

As zonas húmidas construídas (também designadas por ETARs de plantas), são sistemas de tratamento, que tem a capacidade de depurar a água já numa etapa final do tratamento, para diminuição da concentração de nutrientes, contribuindo para o controlo da eutrofização. A eficácia das ZHC é melhorada devido à presença de plantas (macrófitas) capazes de desenvolverem abundantes raízes e rizomas que libertam oxigénio no seio da matriz sólida de enchimento e desta forma auxiliam o processo de oxidação da matéria orgânica presente nas águas residuais.

Estas plantas contribuem activamente para o tratamento do efluente e servem de suporte a microorganismos que também participam no processo de tratamento. O tipo de microorganismos presente depende de diversos factores, tais como as espécies de macrófitas, as características do efluente, etc.

Para além de outros poluentes, a diminuição do teor de fósforo e azoto passou a ser um objectivo dos sistemas de tratamento tradicionais, e também uma obrigatoriedade imposta por lei quando o efluente lançado em águas naturais pode provocar o risco de eutrofização.

O desempenho das zonas húmidas construídas deve-se não só à escolha adequada das plantas aquáticas, como também do sólido utilizado como substrato e meio de fixação das mesmas. O substrato, designado como material de enchimento, pode ser natural ou sintético e deve não só facilitar e ajudar à fixação e desenvolvimento das macrófitas, como também deve adsorver os poluentes.

Neste sentido, são vários os tipos de materiais que se estudam como material de enchimento, bem como a utilização de vários tipos de macrófitas. Assim, sublinhando a importância do que foi referido, é apresentado este trabalho.

1.3 – Objectivos do trabalho

A avaliação das potencialidades e eficiência de zonas húmidas construídas (ZHC) para o tratamento terciário de efluentes domésticos, particularmente no que diz respeito à

remoção de nutrientes e utilizando resíduos e desperdícios da construção civil são o tema central deste trabalho.

Os objectivos gerais estão subjacentes ao título deste relatório e são a montagem e monitorização de ZHC para tratamento de efluentes, à escala piloto.

As unidades piloto em estudo têm, idades e materiais de enchimento diferentes. Uma das unidades opera desde Outubro de 2009, tem enchimento de fragmentos de calcário Moleanos plantado com *Phragmites australis*. Duas outras unidades, com enchimento de fragmentos de tijolo, ainda sem macrófitas, foram montadas em Março de 2013, e iniciou-se a sua operação em contínuo durante a realização deste trabalho.

Os objectivos referidos inserem-se no âmbito e seguimento de outros trabalhos de investigação já realizados no IPT, através dos quais se pretende otimizar o binómio planta-substrato, utilizando substratos (materiais de enchimento) de baixo custo e acessíveis localmente, tais como resíduos e desperdícios.

A concretização destes objectivos compreende, para as diferentes unidades piloto, as seguintes etapas:

- Unidade piloto com enchimento de calcário Moleanos e plantado com *Phragmites australis* – unidade E
 1. Recolha regular de amostras de efluente, à entrada e à saída da unidade, medição do seu pH e determinação da sua concentração em fósforo total;
 2. Avaliação do grau de remoção de fósforo na unidade;
 3. Corte das macrófitas (Dezembro de 2012) e análise do seu teor em fósforo;
 4. Estimativa do contributo relativo das macrófitas e do material de enchimento para a remoção de fósforo do efluente tratado;
 5. Realização de balanço hídrico ao sistema e avaliação do grau de evapotranspiração;
 6. Avaliação do efeito da precipitação e da evapotranspiração na carga hidráulica do leito e na eficácia de remoção de fósforo.

- Unidades piloto com enchimento de tijolo vermelho – unidades T₁ e T₂:
 1. Determinação da massa volúmica e da distribuição granulométrica dos fragmentos de tijolo;

2. Preparação e instalação dos tanques (duas unidades piloto) e início da monitorização da remoção de fósforo. Recolha regular de amostras e respectivas análises;
3. Determinação da porosidade (volume de vazios) e da densidade dos leitos (*bulk density*);
4. Realização de testes com traçador para determinação do regime de escoamento nos leitos. Recolha regular de amostras de efluente e análise da sua concentração em traçador (através da condutividade eléctrica);
5. Determinação da curva de distribuição de tempos de residência. Ajuste da curva de distribuição ao modelo dos tanques em série (NTIS) e determinação do respectivo número de tanques (N).

Para além dos objectivos/etapas de trabalho atrás referidos foi ainda feita a caracterização do efluente a tratar em termos de azoto total e carência química de oxigénio (CQO).

2 – ZONAS HÚMIDAS CONSTRUÍDAS PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES

2.1 – Introdução

Os níveis de tratamento de efluentes e as tecnologias disponíveis para o efeito devem ser, sempre que possível, adequadas ao destino a dar às águas residuais após o tratamento. O tratamento pode ser primário, secundário ou terciário, e as principais operações envolvidas são as seguintes:

Tratamento primário: Tratamento das águas residuais por processos físicos e/ou químicos que envolvem a decantação de partículas sólidas em suspensão, ou por outros processos em que a carência bioquímica de oxigénio (CBO₅) das águas recebidas é reduzida, em cerca de 20 % e as partículas sólidas em suspensão em 50 % (Metcalf e Eddy, 1987; Perera e Baudot, 2001).

Tratamento secundário: Tratamento das águas residuais por um processo envolvendo geralmente um tratamento biológico com decantação secundária ou outro processo em que a percentagem de redução mínima seja de 40 % na CBO₅ e 75 % na carência química de oxigénio (CQO). A remoção de sólidos suspensos totais (SST) pode atingir os 90 % (Metcalf e Eddy, 1987; Perera e Baudot, 2001). Os sistemas com lamas activadas estão entre os métodos mais frequentes e tradicionalmente utilizados para tratamento secundário (Metcalf e Eddy, 1987).

Tratamento terciário: Esta expressão pode designar vários tipos de tratamentos ou diferentes funções com vista a alcançar um nível de tratamento de qualidade superior ao que se poderia normalmente obter de um tratamento secundário. O tratamento terciário pretende uma remoção mais elevada para os parâmetros com baixa taxa de remoção num tratamento secundário, como é o caso do fósforo e do azoto (Metcalf e Eddy, 1987; Perera e Baudot, 2001).

As ZHC estão entre as tecnologias utilizadas para tratamento terciário e permitem uma redução eficaz da quantidade de nutrientes, a mais baixo custo do que os métodos

tradicionalmente utilizados. Estes últimos, apresentam custos unitários demasiado elevados, ou então, no caso das fossas sépticas colectivas, eficiências reduzidas impossibilitando o cumprimento de requisitos legais cada vez mais exigentes. (Seco et al., 2008).

Como está prevista, nas regiões mais populosas do planeta, uma verdadeira escassez de água, não somente do ponto de vista quantitativo, mas também qualitativo, cabe ao homem encontrar alternativas viáveis, tanto economicamente como tecnicamente, no sentido de melhorar a gestão dos recursos e garantir a presença de água com qualidade para o consumo humano (Sousa et al., 2001; Matos et al., 2011).

Com sentido neste objectivo, são vários os processos que se estudam, para águas residuais, a baixo custo de tratamento e pós-tratamento. A partir dos anos 80 foram iniciadas, na Europa e Estados Unidos, a utilização de zonas húmidas construídas para o tratamento de águas residuais (Sousa et al., 2001; Matos et al., 2011).

As zonas húmidas naturais são ecossistemas caracterizados por terrenos saturados de água durante a maior parte do ano e pobres em oxigénio. São *habitats* propícios ao desenvolvimento de comunidades de microrganismos, pela diversidade de nichos físicos e biológicos nelas existentes. Em grande parte das zonas húmidas naturais existem comunidades diversificadas de microrganismos, especialmente fungos, bactérias e espécies de plantas típicas de terrenos alagados, designadas macrófitas (Kadlec e Knight, 1996).

Com a utilização de leitos de macrófitas tenta reproduzir-se os mecanismos de degradação de poluentes que ocorrem naturalmente nas zonas húmidas naturais (Mavioso, 2010). No entanto em condições controladas e optimizadas de operação com o objectivo de obter taxas mais elevadas de remoção de poluentes, com baixo risco de contaminação ambiental (Sousa et al., 2001; Matos et al., 2011).

O controlo das condições de operação faz-se, nomeadamente, através da carga hidráulica do efluente a tratar, e indirectamente através do tempo de residência deste no interior do leito. A escolha de plantas adequadas e de um material de enchimento com elevada capacidade de remoção de poluentes são formas de optimizar a eficiência das ZHC relativamente às zonas húmidas naturais.

Esta tecnologia tem-se apresentado como uma alternativa viável, tanto técnica como economicamente, sobretudo, para populações de pequenas comunidades e áreas isoladas, para as quais não é economicamente viável o transporte dos efluentes a tratar para estações de tratamento de maiores dimensões, normalmente localizadas a grandes distâncias. Estes sistemas são atractivos pelo facto de serem de baixo custo em termos investimento inicial, operação e manutenção (Sousa et al., 2001).

No entanto embora de manutenção simples, é necessário a limpeza e corte das plantas periódica e regularmente, assim como o controlo de espécies indesejáveis, tanto vegetais como animais.

As ZHC são construídas à semelhança das zonas húmidas naturais. São sistemas constituídos por plantas aquáticas (macrófitas) que podem ser emergentes (enraizadas no sedimento, porém as folhas crescem para fora da água – exemplo: Junco e Taboa), flutuantes (flutuam livremente na superfície da água – exemplo Alface d’água e Orelha-de-rato) (figura 1), e submersas (enraizadas crescendo totalmente debaixo de água – exemplo Elódea e Cabomba).



Figura 1 – Ilustração de uma macrófita flutuante, da espécie *Pistia stratiotes* (Alface d’água – à esquerda) e de uma macrófita emergente do tipo *Typha domingensis* (Taboa – à direita) (fonte:

www.ufscar.br).

As macrófitas podem desenvolver-se naturalmente em substratos como areia, cascalho, etc. No entanto têm uma elevada capacidade de adaptação a ambientes diversos, o que permite a utilização de materiais diversos, tais como resíduos e desperdícios de actividades industriais. Isto permite a selecção de materiais adequados com vista ao aumento da eficácia das ZHC para tratamento de águas residuais e à redução de custos de capital, pois o custo do material de enchimento constitui a parcela mais elevada do investimento inicial.

Na matriz sólida ocorre a proliferação de agregados de populações de bactérias que, mediante processos biológicos, físicos e químicos, tratam águas residuais domésticas e industriais (Sousa et al., 2001).

As ZHC podem ser classificadas consoante o tipo de plantas utilizadas (flutuantes, submersas e emergentes) ou quanto ao tipo de escoamento. As plantas podem ser flutuantes, submersas ou emergentes. Relativamente ao tipo de escoamento podem ser classificadas como tendo fluxo superficial e fluxo subsuperficial. Este último pode ainda fazer-se com fluxo horizontal, vertical ou como combinação de ambos (híbrido) (Mavioso, 2010; Seco et al., 2008; Voz, 2004). O que foi referido anteriormente encontra-se ilustrado nas figuras 2 e 3.

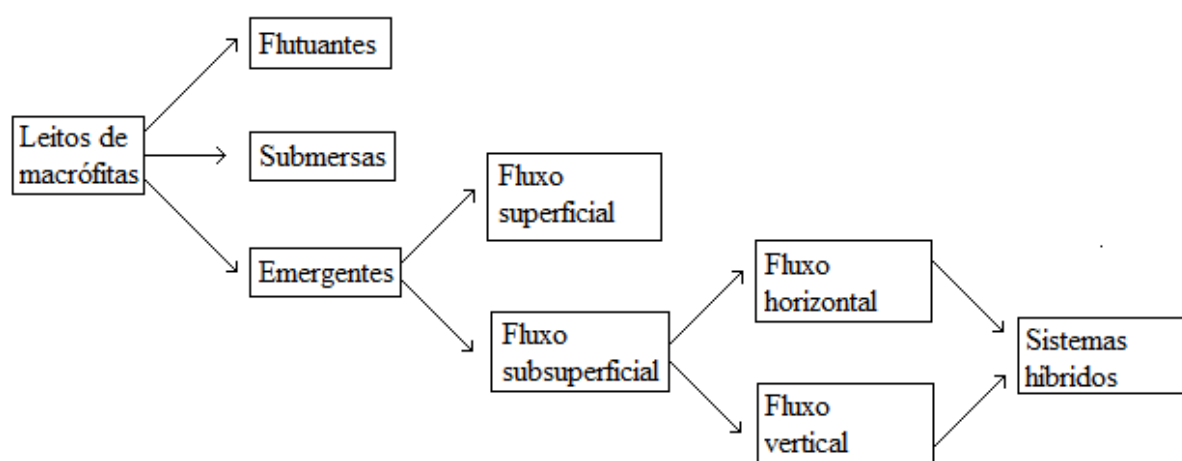


Figura 2 – Classificação das zonas húmidas construídas (Seco et al., 2008).

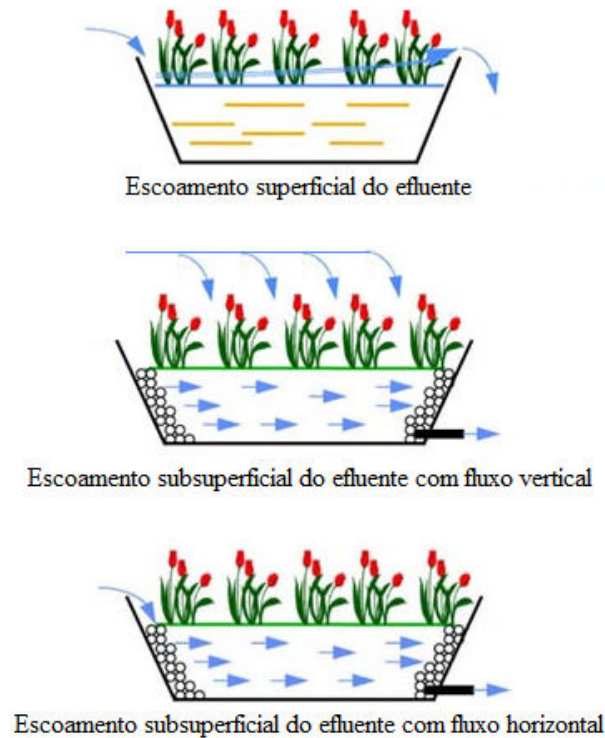


Figura 3 – Esquema simplificado dos diversos tipos de escoamento do efluente das ZHC (Voz, 2004, adaptado).

2.1.1 – Escoamento superficial

Nas zonas húmidas com escoamento superficial, a água desloca-se através do leito acima do nível do solo, ou de outra matriz sólida utilizada, mantendo contacto directo com a atmosfera (figuras 3 e 4). Este tipo de leitos pode ser povoado por macrófitas emergentes, enraizadas abaixo do nível da água, ou por macrófitas flutuantes.

É frequente encontrar este tipo de escoamento nas zonas húmidas naturais. A reprodução deste escoamento em lagoas de macrófitas construídas (figura 4), visa valorizar os processos naturais destes ecossistemas. Estes sistemas são basicamente anaeróbios, devido ao facto da difusão do oxigénio na água ser muito baixa, e estar presente apenas na superfície da zona húmida, onde há contacto directo entre a água e a atmosfera (Voz, 2004; Perera e Baudot, 2001).

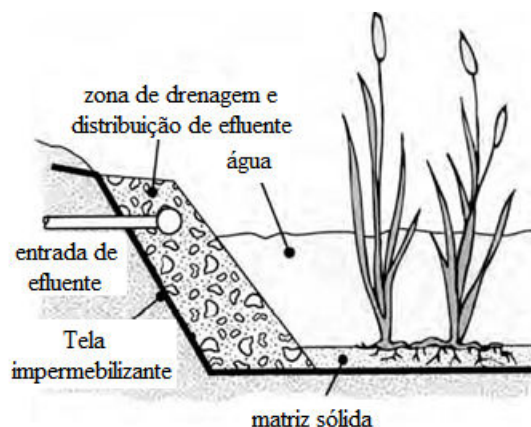


Figura 4 – Esquema de ZHC com escoamento superficial (fonte: www.cientific.com, adaptado).

Estes sistemas são mais indicados para climas quentes, uma vez que a taxa de degradação biológica diminui com a temperatura da água. Em climas frios, onde pode haver formação de gelo na superfície da água, a transferência de oxigénio é reduzida, diminuindo ainda mais os processos de tratamento dependentes de oxigénio (Mavioso, 2010).

Os sistemas com escoamento superficial são pouco utilizados na Europa, mas frequentemente utilizados nos Estados Unidos para tratamentos terciários. Este processo é geralmente utilizado com vista a melhorar o tratamento em termos de carência bioquímica de oxigénio (CBO_5) ou de sólidos suspensos totais (SST) (Perera e Baudot, 2001).

2.1.2 – Escoamento subsuperficial

Nas zonas húmidas com escoamento subsuperficial a água escoava abaixo do nível do solo, ou da matriz de enchimento utilizada, não havendo contacto directo entre a água e a atmosfera (figuras 5 e 6).

Este tipo de escoamento é o mais adoptado nas zonas húmidas construídas por diversos aspectos, tais como: maiores condições de segurança sanitárias pelo facto de não haver contacto directo entre o efluente e a atmosfera; possibilidade de selecção do material de enchimento adequados; possibilidade de utilizar uma menor área para o mesmo volume de leito, através do controlo da profundidade do mesmo.

Os sistemas com escoamento subsuperficial são caracterizados por apresentarem, no interior do leito, um meio de enchimento poroso, através do qual o efluente flui. Este enchimento pode ser constituído por vários materiais de granulometria diversa, que serve de suporte para a fixação das plantas (Mavioso, 2010).

Nestes sistemas, a depuração dos efluentes envolve diversos processos, incluindo actividades aeróbias de microrganismos que estão fixos nas raízes das plantas e que por sua vez recebem oxigénio transportado pelas plantas, da atmosfera e libertado na rizosfera. Este transporte de oxigénio é feito através de canais de ar situados nos caules das plantas (Voz, 2004). São eficazes no tratamento de águas residuais, nomeadamente na remoção de sólidos suspensos totais (Vohla et al., 2011), que ficam retidos nos caules das plantas e nos interstícios do material de enchimento. Esta retenção ocorre maioritariamente perto da zona de entrada dos leitos.

2.1.3 – Escoamento subsuperficial com fluxo vertical

Neste tipo de sistemas, o efluente é distribuído directamente sobre a superfície do material de enchimento (figura 5), o escoamento efectua-se verticalmente através do mesmo, onde está sujeito a um tratamento físico (filtração), químico (adsorção, complexação) e biológico (biomassa sobre suporte fino). Os filtros são alimentados com águas residuais a partir de descargas provenientes de um reservatório e a eficiência de remoção de poluentes nestes sistemas depende da capacidade de arejamento do solo, e portanto, das propriedades do material de enchimento (Perera e Baudot, 2001; Mavioso, 2010).

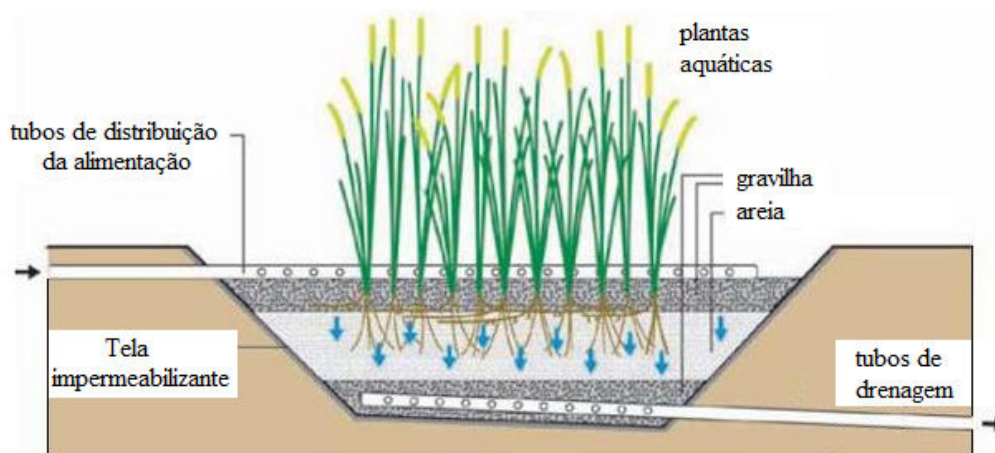


Figura 5 – Esquema de um filtro de plantas com escoamento vertical (fonte: www.sswm.com, adaptado).

Este tipo de escoamento apresenta várias vantagens técnicas, como facilidade de operação e baixos custos de exploração, nenhum consumo energético quando a topografia o permitir, possibilidade de tratar águas residuais domésticas brutas, gestão das lamas reduzida ao mínimo e boa adaptação às variações sazonais (Perera e Baudot, 2001).

Embora sejam de fácil operação e manutenção, esta deve ser feita com regularidade e inclui poda anual das partes aéreas das macrófitas, remoção manual de espécies invasoras, especialmente na fase de implementação da ZHC e de adaptação das plantas. Para além disto há o risco da presença de insectos e roedores (Perera e Baudot, 2001).

2.1.4– Escoamento subsuperficial com fluxo horizontal

É o sistema mais usual em Portugal e na maioria dos países Europeus e Mediterrânicos. Nos filtros com este tipo de escoamento, o leito filtrante está quase totalmente saturado de água. O efluente é distribuído sobre toda a largura e altura do leito por um sistema distribuidor, normalmente com tubos perfurados, colocado numa extremidade do leito. De seguida o efluente flui principalmente no sentido horizontal através do substrato até à outra extremidade do leito. A maior parte do tempo, a alimentação efectua-se em contínuo (Perera e Baudot, 2001; Mavioso, 2010).

Devido às baixas taxas de transferência de oxigénio, são processos anaeróbios que predominantemente degradam a matéria orgânica (Mavioso, 2010). São sistemas com a vantagem de um consumo de energia reduzido, com um ligeiro declive para assegurar o escoamento por gravidade, reduzindo os custos de bombagem. Também não é necessário pessoal de manutenção qualificado.

Para além disto têm a capacidade de amortecer as variações de carga de efluente aplicado (Perera e Baudot, 2001). Isto significa que o efeito de grandes picos no caudal de entrada é amortecido ao longo do leito não se fazendo sentir fortemente no caudal de saída.

Os inconvenientes técnicos assinalados são comuns aos sistemas com escoamento vertical (Perera e Baudot, 2001).

2.1.5 – escoamento híbrido

Podem existir sistemas com escoamento vertical seguido de escoamento horizontal, ou vice-versa, denominados escoamentos híbridos ou mistos, que pretendem otimizar e facilitar a exploração do sistema. Estes tipos de leitos apresentam eficiências de remoção superiores às obtidas com apenas uma etapa, sendo uma vantagem a capacidade de remoção de nutrientes mais elevada (Mavioso, 2010).

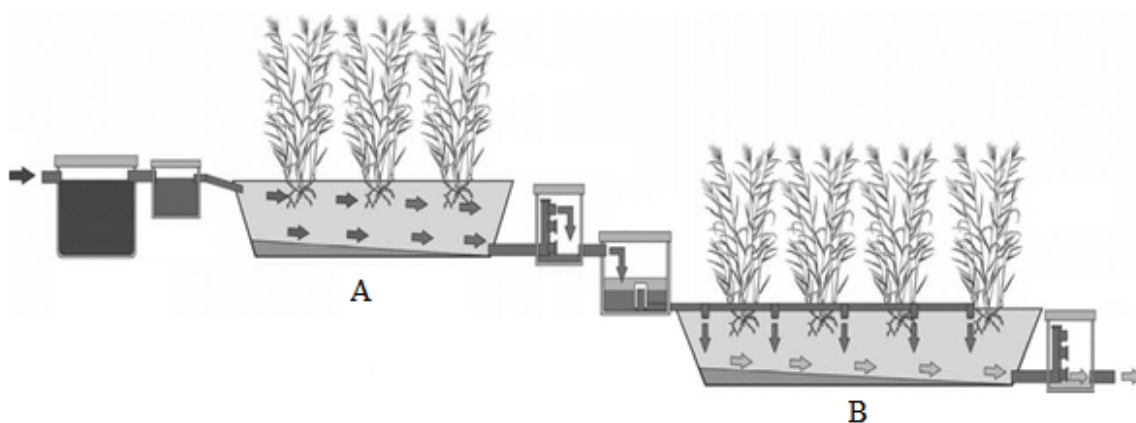


Figura 6 – Esquema de ZHC com escoamento híbrido. Escoamento subsuperficial horizontal (A); escoamento subsuperficial vertical (B) (fonte www.wp.wpi.edu, adaptado).

Factores que afectam o seu desempenho

Os factores que determinam a eficácia, ou não, de uma ZHC para tratamento de efluentes, para além do seu correcto dimensionamento e das condições ambientais do local da instalação, são diversos. Estes factores incluem condições de operação, particularmente a carga hidráulica de efluente aplicada ao leito, as espécies de macrófitas utilizadas e, particularmente no caso das ZHC com escoamento subsuperficial, do tipo de material de enchimento.

A importância do factor climático será sempre a adaptabilidade das características dos diferentes processos às condições locais, pelo que se deverão estudar em pormenor as capacidades de adaptação dos diferentes processos a diversas condições climáticas (Perera e Baudot, 2001).

Os sistemas com escoamento vertical podem aguentar períodos de formação de gelo à superfície sem grande perda da qualidade do tratamento. Contudo, sendo a alimentação alternada, períodos prolongados de gelo, na ausência de uma protecção térmica proporcionada pela neve, pode prejudicar o funcionamento hidráulico do filtro e consequentemente a qualidade do tratamento (Perera e Baudot, 2001).

Por sua vez, os filtros com escoamento horizontal aguentam facilmente períodos prolongados de congelamento. Vários factores contribuem para o isolamento térmico das águas sujeitas as baixas temperaturas exteriores, como a neve e os caniços podados e mantidos à superfície (Perera e Baudot, 2001).

A eficiência da remoção de poluentes, como o fósforo, nas ZHC pode diminuir após certo período de operação, devido à saturação do material de enchimento. Esta saturação ocorre quando forem esgotadas as capacidades de adsorção, que em conjunto com a precipitação química constitui os principais mecanismos de remoção de fósforo nas ZHC.

Para além destes dois mecanismos, a remoção de fósforo pelas plantas, incluindo assimilação nos tecidos vegetais e adsorção das partes submersas, assim como na massa de lodo produzida também contribuem para a eficiência do tratamento (Vohla et al., 2011).

Outro factor importante, que pode prejudicar o desempenho das zonas húmidas construídas, são os sedimentos e as raízes das plantas que tendem a preencher os interstícios do meio de enchimento, diminuindo a porosidade do mesmo. A ocorrência de uma situação de colmatação acentuada pode conduzir ao afloramento de água à superfície do leito, com a consequente redução do tempo de retenção do efluente a tratar em contacto com o meio de enchimento, diminuindo assim a eficiência de remoção (Mavioso, 2010).

2.2 – Tipos de efluentes tratados

As ZHC são particularmente indicadas para o tratamento terciário de efluentes domésticos, embora existam sistemas deste género para tratamento de outro tipo de efluentes, tais como, efluentes urbanos e de diversas indústrias.

Diversos estudos realizados nos EUA e em vários países da Europa, tais como Dinamarca, Noruega, Reino Unido, República Checa e, mais recentemente, na Suécia e na Holanda, têm confirmado o potencial desta tecnologia para a purificação de águas residuais, das indústrias de lacticínios, da lavagem/despolpa de frutos do cafeeiro, da suinicultura, entre outras. Estes sistemas são úteis para a redução da carência bioquímica de oxigénio (CBO), dos sólidos suspensos totais, e de poluentes como o azoto e o fósforo (Drizo et al., 1999; Matos et al., 2011).

O fósforo é um nutriente importante que é necessário para o funcionamento normal dos ecossistemas. No entanto o fósforo e o azoto em excesso são a principal causa de eutrofização (Vohla et al., 2011). A maior quantidade de fósforo que é descarregado em ambiente natural ocorre por meio do seu uso na agricultura, através dos fertilizantes, e também através das águas residuais domésticas, através dos detergentes. O excesso de utilização de fósforo na agricultura pode ser evitado através de uma fertilização equilibrada, o que diminui os níveis de tratamento exigidos às águas residuais para que a quantidade de fósforo desça para níveis que são aceitáveis para sistemas naturais (Vohla et al., 2011).

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 recuperação do fósforo que é um recurso finito. Estas preocupações têm-se traduzido nos últimos anos na imposição de limites legais para a descarga de fósforo em águas naturais e na elaboração de directrizes/normas de projectos específicos para a melhoria da qualidade ambiental em rios e lagos em pequenos sistemas de tratamento convencionais. Estes não têm normalmente eficácia na remoção de nutrientes (Vohla et al., 2011).

Antes da descarga em águas naturais, e após o tratamento, os efluentes devem ter uma concentração de fósforo total igual ou inferior a 2 mg P/L, e de azoto total igual ou inferior a 15 mg N/L, no caso de descargas em águas naturais sensíveis e em riscos de eutrofização (Directiva comunitária 98/15/EEC de 27 de Fevereiro de 1998). Com esta directiva impõem-se limites às descargas de nutrientes em águas naturais, visando a sua protecção e a diminuição dos riscos de eutrofização.

A avaliação das eficiências de remoção da matéria orgânica em termos da CBO₅ e da CQO, em leitos de macrófitas, têm sido amplamente estudadas devido às principais aplicações da tecnologia visarem o tratamento biológico de efluentes (Mavioso, 2010).

Os sistemas com escoamento vertical apresentam um rendimento de CQO próximo dos 90 % e uma redução de fósforo normalmente fraca (dependendo da capacidade de adsorção do substrato e da idade da instalação). Relativamente aos sistemas com escoamento horizontal apresentam um rendimento de cerca de 37% para o azoto total e de 27% para o fósforo total, dependendo do tipo de solo utilizado (Perera e Baudot, 2001).

2.3 – Materiais de enchimento

A eficiência de remoção de fósforo em zonas húmidas construídas de fluxo de subsuperficial está intimamente associada às propriedades físico-químicas e hidrológicas do material enchimento (Vohla et al., 2011). Estes materiais, também designados por substrato, podem ser classificados em 3 grupos: materiais naturais, subprodutos industriais e produtos manufacturados (Cucarella e Renman, 2009).

Os materiais naturais incluem solos, areias e cascalhos. Os subprodutos industriais podem incluir resíduos e desperdícios da construção civil, da actividade extractiva e mineira e ainda escórias e cinzas da indústria siderúrgica e de centrais termoeléctricas. Para além destes, existem materiais produzidos especificamente para enchimentos de leitos construídos para remoção de poluentes incluindo fósforo. Entre estes salientam-se diversos tipos de argilas expandidas (Bashan e Bashan, 2004; Mann e Bavor, 1993; Mateus e Pinho, 2010; Pinho et al., 2007; Tomás et al., 2005).

Independentemente do tipo de material utilizado, a sua capacidade de remoção de fósforo é sempre finita e limitada à saturação do material. Para além disto, o custo dos materiais pode ser um elemento decisivo na selecção dos mesmos. Assim, as primeiras ZHC, para tratamento de efluentes, utilizaram solos, areias e cascalhos disponíveis localmente e por isso acessíveis. No entanto, em muitos casos, mesmo sem quaisquer dados sobre a eficiência de remoção de fósforo (Vohla et al., 2011).

Os sistemas que utilizam solos como enchimento têm, normalmente, problemas de colmatação do leito. Os materiais finos granulados têm grandes áreas de superfície e, portanto, potencial para aumentar a capacidade de adsorção de P. No entanto, estes materiais têm, frequentemente, uma baixa condutividade hidráulica que leva à colmatação dos leitos e, muitas vezes, à formação de curto-circuitos e à passagem do efluente com fluxo superficial, diminuindo o contacto entre as águas residuais e o substrato, levando à passagem deste pelo leito sem ser convenientemente tratado (Knowles et al., 2011; Silvestre et al., 2003). Portanto, os materiais devem ter granulometria adequada e ser suficientemente permeáveis para impedir a canalização de superfície, devem ser baratos e localmente disponíveis, a fim de reduzir os custos de construção das ZHC (Drizo et al., 1999). As areias e cascalhos são materiais com melhores propriedades hidráulicas do que os solos e também têm sido utilizados como materiais de enchimento.

Nos sistemas compostos por cascalho, foi demonstrado que passados 5 anos a acumulação de fósforo diminuiu e que a capacidade de adsorção de fósforo pelo sistema ficou completamente saturada, sendo a eficiência afectada pelo tipo e tamanho da porosidade dos fragmentos (Vohla et al., 2011).

A eficiência de remoção de sistemas compostos por areia é geralmente elevada no início, decrescendo à medida que a areia vai ficando saturada. Os filtros de areia são conhecidos pela sua eficiência para a purificação de águas residuais (CBO, CQO, $\text{NH}_4\text{-N}$, e também nalguns casos em $\text{PO}_4\text{-P}$ e coliformes fecais) (Vohla et al., 2011).

As areias, à semelhança de outros materiais naturais, têm composição diversa dependendo da sua origem. Diversos estudos têm mostrado que areias ricas em cálcio, nomeadamente areias conquíferas, maioritariamente constituídas por detritos de vários tipos de conchas, caracóis marinhos e algas corais, são das mais eficazes na remoção de fósforo, atingindo-se valores de capacidade máxima de adsorção que variam de 3500 a 17000 mg P por kg de areia (Søvik e Kløve, 2005; Vohla et al., 2011).

Estes valores são muito superiores aos obtidos para outros materiais naturais e confirmam as potencialidades dos substratos ricos em cálcio para a remoção de fósforo. Neste sentido, diversos estudos têm sido realizados utilizando enchimentos com fragmentos de calcário.

O calcário é uma rocha sedimentar muito comum de origem bioquímica. É composto principalmente do mineral calcite (CaCO_3). A calcite é derivada principalmente de restos de organismos como moluscos, braquiópodes, briozoários, crinóides e corais. Embora alguns calcários podem ser calcite quase puro, há muitas vezes uma grande quantidade de areia ou lodo que está incluído na carapaça dos detritos.

Vohla descreve, com base noutras investigações, uma remoção de apenas 20% em meios filtrantes de calcário. Noutros estudos foi encontrada uma capacidade de retenção de 0,3 até 20 gramas de fósforo/kg de calcário (Vohla et al., 2011). Drizo et al., (1999) através de investigações laboratoriais estimou a eficácia máxima do calcário, como substrato, sendo de 0,68 mg de fósforo por grama de sólido. Outros investigadores (Vaz, 2012; Mateus et al., 2012) obtiveram o valor de 0,398 mg de fósforo por grama de sólido, para a capacidade máxima de adsorção de fragmentos de calcário.

As argilas expandidas são um material muito atractivo porque além de serem leves são muito porosas, o que facilita a fixação das plantas e proporciona uma boa hidráulica do sistema. Porém este tipo de material torna-se pouco viável para a construção de leitos devido a ter um custo muito elevado. Estudos realizados por Mateus e Pinho (2010) com argilas expandidas Filtralite MR e Filtralite NR, obtiveram capacidades máximas de remoção de fósforo de 0,670 mg e 0,148 mg de fósforo por grama de argila, respectivamente.

A cerâmica é um dos recursos naturais que abriram uma nova abordagem de purificação de água potável e da recuperação das águas residuais através da remoção de compostos e microorganismos perigosos para a saúde (Bhakta e Munekage, 2009).

As mais utilizadas são as cerâmicas tradicionais, como tijolo e a telha, que tendem a ser porosos. Por terem custos mais acessíveis, as cerâmicas tradicionais podem ser utilizadas em vez de argilas expandidas. À semelhança destas, o tijolo e a telha tradicionais tendem a ser porosos. Esta propriedade física de porosidade ajuda à adsorção e ao processo de adsorção. Do ponto de vista da recuperação de água, o mecanismo básico é regulado por várias propriedades químicas fundamentais inerentes aos materiais responsáveis pela filtração e troca iónica (Bhakta e Munekage, 2009).

Em muitos processos de tratamento a cerâmica é utilizada como uma unidade de filtração, na forma de fragmentos de tijolo, promovendo o desenvolvimento de populações microbianas que decompõem a matéria orgânica (Bhakta e Munekage, 2009).

Estudos realizados por Cucarella e Renman (2009) com fragmentos de tijolo revestidos com ferro, com diâmetros entre 0,8 e 2 mm, apresentam uma capacidade de adsorção de fósforo de 1,75 g P/kg. No entanto White et al. (2011) utilizaram fragmentos de tijolo simples, sem qualquer tratamento, com diâmetros compreendidos entre 0,8 e 4,57 mm, obtendo uma capacidade de adsorção de fósforo de 0,0068 g P/kg.

O carvão é composto por argilas de silicato de alumínio, carbonatos, sulfitos, cloretos e quartzos que são oxidados a temperaturas elevadas (>1500°C). Estas cinzas de carvão são utilizadas na terra para agricultura para improvisar as propriedades químicas e físicas do solo (Vohla et al., 2011).

A composição química do material de enchimento é um factor que pode contribuir para a remoção de nutrientes tanto por adsorção física e/ou química, como por precipitação química. Materiais com estas características incluem normalmente minerais reactivos sobre as suas superfícies como: o ferro, alumínio ou cálcio. Estes materiais promovem a precipitação do fósforo como fosfatos de ferro, de alumínio ou de cálcio (Drizo et al., 1999; Bashan e Bashan, 2004; Pinho et al., 2007; Tomás et al., 2005; Sakadevan e Bavor, 1998). Para além destes minerais, a taxa de adsorção do fósforo é controlada pelo pH, pelo substrato, e pela área de superfície de adsorção (Drizo et al., 1999).

Resultados de vários estudos demonstraram que a imobilização deste poluente, em ZHC, ocorre através de adsorção, precipitação química, acção bacteriana, captação por plantas e algas e por incorporação de matéria orgânica. De todos estes mecanismos, a adsorção e a precipitação são os mais significativos, pelo que, o substrato desempenha um papel importante e possível de otimizar através da escolha de um material adequado (Drizo et al., 1999).

O termo adsorção foi definido por McBride (1994) (citado por Cucarella e Renman, 2009) como um processo contínuo que varia desde a adsorção, física e química, até à precipitação química.

A remoção de fósforo é um processo complicado e difícil de sustentar, devido ao esgotamento das capacidades de adsorção/precipitação do material de enchimento e à pequena percentagem de fósforo incorporado pelas plantas. A expectativa de vida das ZHC de fluxo subsuperficial, principalmente no que respeita à remoção de fósforo, depende dos meios filtrantes que são utilizados para a sua construção. Um meio com uma capacidade de ligação elevada ao fósforo é um componente importante no tratamento (Vohla et al., 2011).

A busca pela eficiência e longa duração dos meios filtrantes tem sido uma questão chave durante mais de uma década. No entanto, a longevidade da capacidade de adsorção de fósforo continua a ser um objectivo principal para a pesquisa.

Mesmo que um meio com uma capacidade de ligação elevada ao fósforo seja seleccionado, pode ficar saturado depois de alguns anos. Em tais sistemas, um pré-tratamento adequado permitirá também um longo tempo de vida dos meios de filtração, diminuindo o risco de obstrução e permitindo que se possa utilizar mais meios filtrantes com maior capacidade de adsorção (Vohla et al., 2011).

2.4 – Plantas utilizadas

A escolha da espécie vegetal, juntamente com outras variáveis de dimensionamento, é de grande importância para o sucesso do tratamento de águas residuais em ZHC (Matos et al., 2011).

As espécies de macrófitas mais utilizadas são os caniços (*Phragmites australis*), os juncos (*Scirpus lacustris*) e as espadanas (*Typha latifolia*) (figura 7). Em Portugal as espadanas são as macrófitas mais utilizadas para construções de zonas húmidas com escoamento subsuperficial, dada a relativa abundância das mesmas nos meios húmidos naturais (Mavioso, 2010); por sua vez o caniço mais utilizado é do tipo *Phragmites australis*, pois apresentam um rápido crescimento do sistema radicular e dos rizomas além da sua resistência às condições que poderão encontrar (longo período de submersão do filtro, períodos secos, altas taxas de matéria orgânica) (Perera e Baudot, 2001).



Figura 7 – Espécies de macrófitas mais utilizadas. O caniço *Phragmites australis* (à esquerda), o junco *Scirpus lacustris* (ao centro), e a espadana *Typha latifolia* (à direita) (fonte: www.pfaf.org).

Entre as funções das macrófitas, estão incluídas: remoção de nutrientes da água residual, transferência de oxigénio para o substrato, suporte (rizomas e raízes) e para o crescimento de biofilme de bactérias, além da melhoria na permeabilidade do substrato e na estética do ambiente (Matos et al., 2011).

As plantas utilizam os nutrientes das zonas húmidas construídas para o seu crescimento, actuando, deste modo, como extractoras de grande parte dos macro e micronutrientes da água residual em tratamento.





No entanto, quando morrem, as plantas devolvem os nutrientes para o sistema, na forma orgânica sendo necessárias, portanto, colheitas periódicas, evitando o acúmulo da massa vegetal e a consequente salinização do meio, o que iria diminuir a capacidade das plantas se desenvolverem e a eficiência do sistema na remoção dos poluentes (Matos et al., 2011).

No período de maior crescimento, durante a primavera e o verão, as plantas podem absorver grandes quantidades de macro e micronutrientes (incluindo metais), contribuindo nesta época do ano para a maior eficácia de remoção de poluentes nas ZHC. No início da senescência, a maior parte dos nutrientes são transportados e armazenados nas raízes e rizomas, constituindo uma reserva energética necessária ao início do novo ciclo vegetativa na primavera seguinte.

A estimativa anual de absorção de nitrogénio e fósforo por macrófitas emergentes varia de 12 a 120 g m² ano⁻¹ e de 1,8 a 18 g m² ano⁻¹, respectivamente. A remoção de nitrogénio e fósforo com as colheitas da biomassa aérea, para vários tipos de plantas estão representados na tabela abaixo (Matos et al., 2011).

A colheita das partes aéreas é importante, não tanto pela percentagem de fósforo que removem, mas para impedir a sua deposição e decaimento à superfície da ZHC, devolvendo os nutrientes às águas residuais de onde foram retirados. Este aspecto é particularmente importante nas ZHC com escoamento superficial.

Tabela 1 – Resultados obtidos, descritos na literatura, para a remoção de fósforo e azoto em vários tipos de macrófitas (Brix, 1994; Kadlec e Knight, 1996; Vymazal, 2004, citado por Matos et al., 2011).

Planta utilizada	Absorção P partes aéreas (g.m ⁻² .ano ⁻¹)	Absorção N partes aéreas (g.m ⁻² .ano ⁻¹)	Fotografia
<i>Phragmites australis</i> (Caniço)	3,5 – 12	22,5 – 250	
<i>Typha sp.</i> (Tabúa)	7,5 – 40,3	60 – 263	
<i>Phalaris arundinacea</i>	0,4 – 10,5	7,4 – 18,9	
<i>Eichhornia crassipes</i> (Jacinto de água)	35 – 112,5	195 – 240	

Estudos realizados anteriormente (Matos et al., 2011) indicam que as zonas húmidas construídas que contêm mais que uma espécie de plantas são mais eficientes na remoção da carência biológica de oxigénio (CBO), na carência química de oxigénio (CQO) e nos sólidos solúveis totais (SST).

Embora exista alguma variação na quantidade de nutrientes removidos às águas residuais e assimilados pelas macrófitas, dependendo da concentração no efluente e das condições físicas e químicas existentes nos leitos, existem limites impostos pelas características genéticas das plantas.

Estes limites incluem também a maior ou menor resistência a ambientes agressivos, tais como, valores extremos de pH no leito e condições atmosféricas desfavoráveis. De acordo com isto, nem sempre a macrófitas com maior capacidade de acumulação de poluentes são as mais indicadas para uma ZHC específica.

Ambientes aos quais as plantas se adaptam melhor

As plantas de zonas húmidas são morfológicamente adaptadas para crescer em sedimentos saturados de água, em virtude de grandes espaços internos de ar para o transporte de O_2 , para as raízes e rizomas.

O sistema lacunar interno extenso, que contém normalmente intervalos e estrangulamentos para manter a integridade estrutural e para restringir a invasão de água nos tecidos danificados, pode ocupar até 60% do volume de tecido total, dependendo das espécies.

O movimento interno de O_2 , para baixo, na planta serve não apenas para as exigências respiratórias dos tecidos enterrados, mas também fornece a rizosfera com o O_2 através do vazamento das raízes.

Esta fuga de O_2 a partir das raízes cria condições oxidadas no substrato, de outro modo anóxico, e estimula tanto a decomposição aeróbia de material orgânico como o crescimento das bactérias nitrificantes (Brix, 1994).

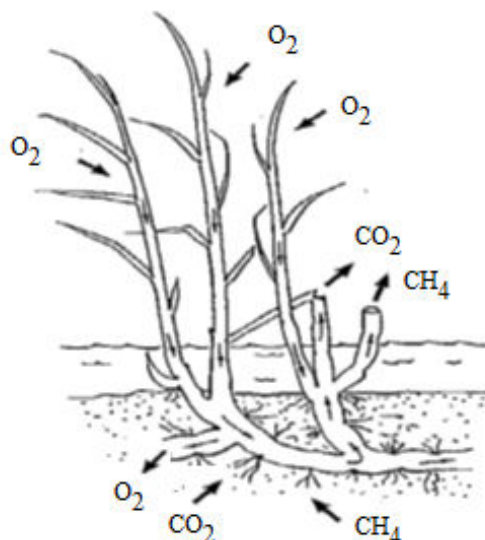


Figura 8 – Fluxo convectivo de gás através da *Phragmites australis* (Brix, 1994; Vaz, 2010).

Tal como ilustrado na figura 8, o ar entra na bainha das folhas de rebentos verdes, contra um pequeno gradiente de pressão, como uma consequência da humidade induzida por pressurização e transpiração térmica, passa para baixo do colmo do rizoma, até colmos velhos, mortos ou partidos, de volta para a atmosfera (Brix, 1994).

A principal diferença entre os solos saturados de água e os solos bem drenados é a disponibilidade de oxigénio. Nos solos bem drenados, os poros são preenchidos com ar com um teor de oxigénio relativamente elevado. Os microrganismos que vivem no solo e nas raízes das plantas que crescem no solo, são capazes de obter oxigenação directamente dos seus arredores (Brix, 1994).

Num solo saturado de água, os poros são cheios com água e, devido à lenta taxa de difusão do oxigénio na água, estes tornam-se anaeróbios (isento de oxigénio ou anóxica), excepto para alguns milímetros junto da superfície. Os sistemas radiculares das plantas cultivadas em substratos saturados de água obtêm oxigénio através do transporte interno feito pelos seus órgãos aéreos (Brix, 1994).

2.5 – Condições ambientais e eficiência do tratamento

O uso de zonas húmidas construídas para o tratamento de águas residuais rurais em aumentou exponencialmente nos últimos 10 anos. Nestas instalações, são removidos altos níveis de poluentes devido a uma boa combinação de processos químicos, biológicos e físicos.

A temperatura é um factor importante que afecta directa e indirectamente os processos de remoção de fósforo. A adsorção de poluentes ao substrato e a actividade dos microrganismos, assim como a intensidade e fotossintética das macrófitas são favorecidas directamente com temperaturas mais elevadas. Indirectamente, a diminuição da carga hidráulica através do leito, por via da perda de água por evaporação e transpiração das macrófitas conduz a um maior tempo de residência dos efluentes no interior dos leitos e a um aumento da remoção de poluentes.

As perdas de água numa zona húmida ocorrem essencialmente por evapotranspiração. Esta inclui a evaporação, a partir da superfície do leito, e a transpiração das plantas. As plantas absorvem água através das raízes e libertam-na para a atmosfera a partir das partes aéreas.

Tanto a componente de evaporação como de transpiração dependem das condições ambientais, tais como radiação solar incidente, temperatura do ar, densidade da vegetação e temperatura da corrente da entrada no leito (figura 9).

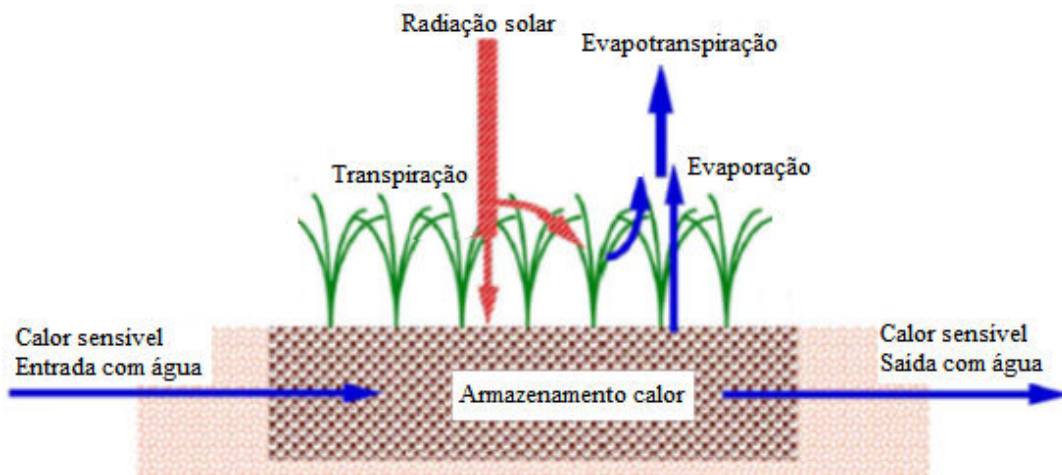


Figura 9 – Componentes do balanço energético de uma zona húmida (Kadlec, 2006, adaptado).

A densidade e o tipo de vegetação afectam directamente a captação da radiação solar e a intensidade da transpiração. A radiação solar e a temperatura ambiente estão relacionadas com a humidade relativa do ar e esta afecta a evapotranspiração. Para menor humidade relativa verifica-se uma evapotranspiração mais intensa e maiores perdas de água nas ZHC.

Vários estudos têm demonstrado o importante papel desempenhado por macrófitas em zonas húmidas construídas, bem como a importância da evapotranspiração durante os períodos quentes em zonas húmidas naturais (Chazarenc et al., 2003).

Á semelhança do que se verifica nas lagoas, o tempo de retenção varia em função das condições climáticas e portanto afecta os rendimentos esperados. A forte evapotranspiração que se verifica durante a estação quente pode aumentar consideravelmente o tempo de retenção nas zonas húmidas, por diminuição do caudal de saída, e conseqüentemente aumenta também a eficiência de remoção de poluentes (Perera e Baudot, 2001).

A humidade relativa depende da temperatura ambiente e é um factor determinante na evapotranspiração e, como consequência, nas perdas de água nas zonas húmidas. Quanto maior for a humidade relativa, menores são as perdas de água numa ZHC por evapotranspiração. Assim, a sua avaliação é importante na determinação do caudal de saída do leito e no cálculo da eficiência da remoção de poluentes.

Estes aspectos são importantes na determinação de parâmetros de projecto e no ajuste aos modelos matemáticos disponíveis, uma vez que a evapotranspiração afecta o tempo de residência no interior dos leitos.

CAPÍTULO II – PARTE PRÁTICA/EXPERIMENTAL

1 – MATERIAIS DE ENCHIMENTO

Os materiais de enchimento utilizados nas unidades piloto são fragmentos de calcário Moleanos e fragmentos de tijolo vermelho. A análise granulométrica e a determinação da massa volúmica do calcário já foram realizadas em trabalho anterior (Vaz, 2010). Assim, no âmbito deste estágio apenas se fez este estudo para os fragmentos de tijolo.

1.1 – Análise granulométrica

1.1.1 – Materiais métodos

A determinação da análise granulométrica do tijolo fragmentado, bem como a determinação da sua massa volúmica, foram realizadas no Laboratório de Materiais, Geotecnia e Estruturas do Departamento de Engenharia Civil do IPT.

A análise granulométrica aos sólidos das unidades piloto foi realizada de acordo com orientações da norma portuguesa para a análise granulométrica de agregados, pelo método da peneiração (NP EN 933-1). Segundo esta norma, a dimensão máxima dos agregados em análise determina a utilização de uma quantidade mínima de amostra, designada provete.

Assim, fez-se uma medição preliminar e verificou-se que os fragmentos de maiores dimensões ficaram retidos no peneiro com malha 14,0 mm e passavam no peneiro com malha 16,0 mm, tendo sido considerada a dimensão máxima de 14,0 mm. A quantidade de amostra, utilizada neste ensaio foi de 2360,3 g.

Realizou-se a peneiração do provete, sendo colocadas em tabuleiros as sucessivas fracções de sólidos retidos nos peneiros, e posteriormente pesados. Utilizaram-se peneiros com malhas de dimensões compreendidas entre os 0,25 mm e os 14,0 mm.

As pesagens dos sólidos foram realizadas numa balança Kern 572-57. A peneiração foi realizada com peneiros de malha quadrada Impact/Laboratory Test SIEVE.

Nas figuras 10 e 11 encontram-se os peneiros utilizados contento as respectivas fracções de sólidos.

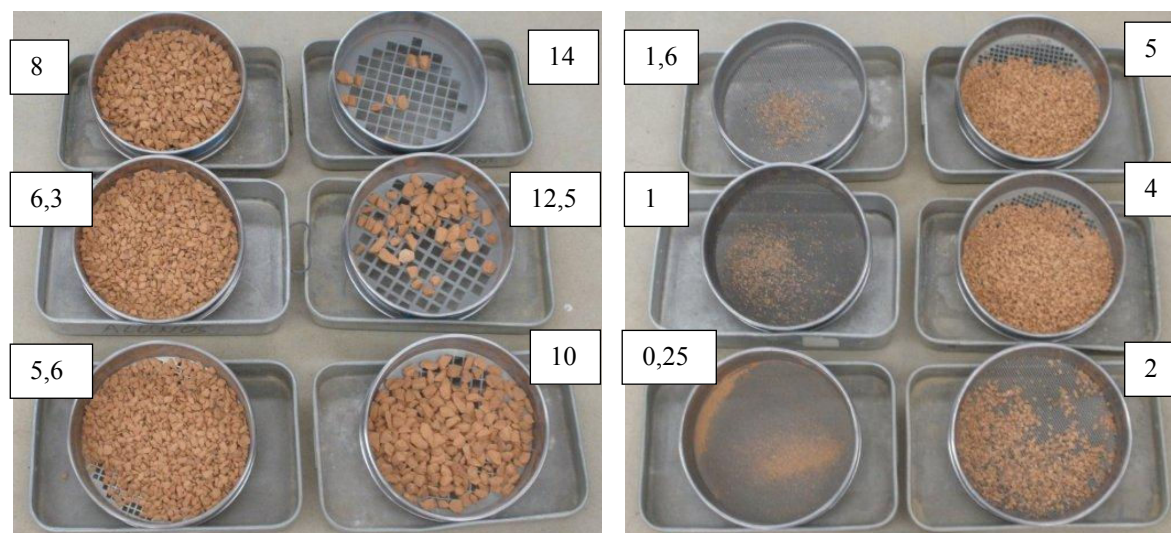


Figura 10 – Registo fotográfico dos fragmentos de tijolo retidos nas malhas quadradas dos peneiros (mm).



Figura 11 – Registo fotográfico do restante material (designado *P*)

1.1.2 – Resultados obtidos e discussão

A distribuição granulométrica dos fragmentos de tijolo encontra-se representada na figura 12 e os respectivos valores encontram-se na tabela 2.

A maior parte dos sólidos (99,21%) apresentam dimensão superior a 1,6 mm e 62,16% dos fragmentos tem dimensão superior a 6,3 mm, estando a percentagem mais significativa (42,86%) situada nos 8,0 mm. Estas são dimensões muito próximas daquelas dos agregados de argilas expandidas utilizadas em enchimento de leitos para remoção de poluentes.

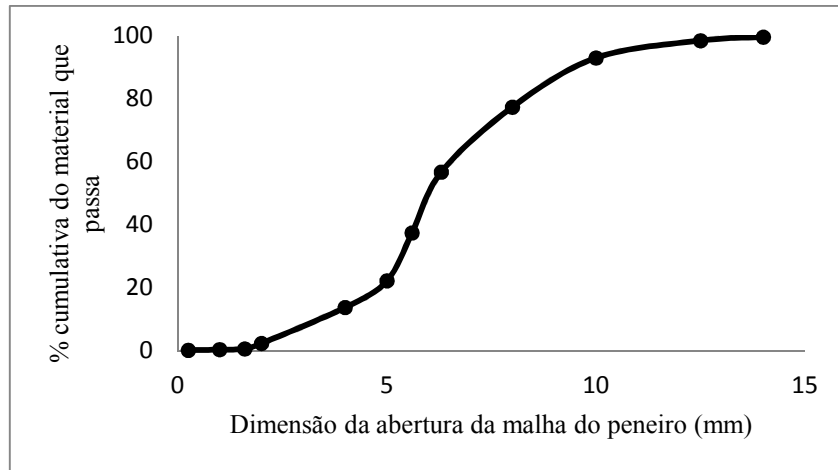


Figura 12 – Representação gráfica da percentagem cumulativa dos fragmentos de tijolo do leito do tanque em função da abertura da malha dos peneiros.

Tabela 2 – Registo dos valores da massa do material retido e respectivas percentagens.

Dimensão aberturas do peneiro (mm)	Massa do material retido (g)	% do material retido	% cumulativa do material retido	% cumulativa do material que passa
14	27,0	1,14	1,17	99,50
12,5	129,5	5,49	6,63	98,35
10	368,4	15,61	22,24	92,87
8	486,7	20,62	42,86	77,26
6,3	455,6	19,30	62,16	56,64
5,6	359,1	15,21	77,38	37,33
5,0	199,8	8,47	85,84	22,12
4,0	269,0	11,40	97,24	13,66
2,0	41,3	1,75	98,99	2,26
1,6	5,2	0,22	99,21	0,51
1,0	5,3	0,23	99,43	0,29
0,25	1,5	0,06	99,50	0,06
Material restante P	11,9			
Massa provete (amostra utilizada) = 2360,3 g				

1.2 – Massa volúmica

1.2.1 – Materiais e métodos

A determinação da massa volúmica dos fragmentos do tijolo foi realizada pelo método do picnómetro, de acordo com orientações da norma portuguesa NP EN 1097-6 de 2003. Foram utilizados os mesmos fragmentos da análise granulométrica realizada previamente.

Foram realizados quatro ensaios. Cada ensaio consistiu em deixar os fragmentos de tijolo imersos em água, dentro do picnómetro de volume 200 ml (figura 13), por um período de 48 horas, de modo a garantir que todos os poros dos sólidos ficassem devidamente preenchidos e os fragmentos saturados. Após este período fez-se o volume com água até à marca contida no funil, e registou-se o peso. Retirou-se os sólidos do picnómetro, limpou-se com papel absorvente para retirar o excesso de água e colocou-se em tabuleiros de alumínio. Posteriormente os sólidos foram a secar na estufa a 110°C até peso constante.



Figura 13 – À esquerda: picnómetros com água. À direita: picnómetros com os sólidos imersos em água.

1.2.1.1 – Método do picnómetro

Os picnómetros são semelhantes a frascos de vidro que permitem a medição rigorosa de volumes. Na sua boca encaixa um funil de pé alto, no qual existe uma marca que assinala o volume contido no picnómetro (figura 14).

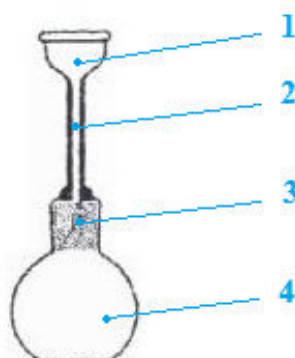


Figura 14 – Desenho esquemático de um picnómetro: (1) – Funil de vidro; (2) – Marca do volume; (3) – Secção esmerilada de modo a encaixar um frasco de fundo plano e abertura larga (4).

A utilização de picnómetros permite determinar de forma rigorosa o volume de fragmentos de sólidos com formas irregulares. O volume dos sólidos é determinado a partir da diferença de massas do picnómetro cheio só com água, e do picnómetro cheio com água e com os fragmentos de tijolo saturados. A partir desta diferença, e conhecendo o valor da massa volúmica da água (à temperatura da mesma aquando do ensaio), determina-se a massa volúmica dos sólidos (Anexo A). A expressão de cálculo é a seguinte (NP EN 2003):

$$\rho_{tijolo} = \frac{M_1}{\frac{M_1 - (M_2 - M_3)}{\rho_w}} \quad (1)$$

Em que:

M_1 - massa do provete seco na estufa (kg);

M_2 - massa do picnómetro + água + provete (kg);

M_3 - massa do picnómetro + água (kg);

V - volume do picnómetro (m^3);

ρ_w - massa volúmica da água à temperatura do ensaio (kg/m^3).

1.2.2 – Resultados obtidos e discussão

Os resultados obtidos relativamente à determinação da massa volúmica, dos fragmentos de tijolo utilizados no leito dos tanques, encontram-se na tabela 3.

Os valores da massa volúmica obtidos através do método do picnómetro, nos quatro ensaios, são bastante próximos uns dos outros e correspondem a um valor médio de $2,65 \pm 0,04 \text{ g/cm}^3$. Esta é uma massa volúmica aparente, uma vez que os sólidos contêm poros fechados que não são acessíveis à água. Esta porosidade torna os sólidos mais leves e a massa volúmica que se determina associada ao mesmo não é verdadeira, mas sim aparente e inferior ao valor real.

As diferenças entre os valores dos quatro ensaios podem dever-se a diversos factores. Entre eles, já referida a questão dos poros inacessíveis à água, quantos mais poros inacessíveis o sólido tiver, maior o erro associado à determinação da sua massa volúmica.

Outro aspecto poderá ser o tamanho dos fragmentos de sólidos utilizados, uma vez que influencia na proporção de volume de poros para com o volume total do sólido, e consequentemente, na relação entre a massa e o volume.

Tabela 3 – Resultados obtidos para os ensaios da massa volúmica pelo método do picnómetro.

Ensaio	M ₁ (g)	M ₂ (g)	M ₃ (g)	M ₄ (g)	ρ (g/cm ³) *	ρ_{tijolo} (g/cm ³)
1	295,93	739,65	579,27	256,87	0,99894	2,66
2	324,94	763,07	585,59	281,98		2,70
3	297,31	739,55	579,40	258,58		2,62
4	306,60	750,84	585,79	266,98		2,62
* densidade da água a 16°C (<i>Perry's Chemical Engineers' Handbook</i> , 1984)						

2 – DETERMINAÇÃO DO CQO

O grau de poluição das águas é normalmente determinado a partir da quantidade de matéria orgânica presente. Esta é, regra geral, associada a dois parâmetros: carência bioquímica de oxigénio (CBO₅) e carência química de oxigénio (CQO). A avaliação destes parâmetros é importante, pois quando existe uma carga excessiva de matéria orgânica nas águas a quantidade de oxigénio dissolvido diminui bastante, dificultando a oxidação biológica dos poluentes e impedindo a autopurificação/regeneração das águas naturais.

O CBO₅ diz respeito à quantidade de oxigénio que as bactérias necessitam para decompor a matéria orgânica carbonada. A matéria orgânica contendo azoto não é detectada através desta análise, pois a sua oxidação ocorre mais tarde apenas se pode avaliar através do CBO₂₀. A velocidade destas reacções de oxidação depende da temperatura e da comunidade microbiana.

O CQO permite avaliar a matéria orgânica total, tanto aquela que é oxidada biologicamente como aquela que é oxidada apenas quimicamente, utilizando um oxidante forte, tais como o dicromato ou o permanganato. Assim, o CQO apresenta valores superiores ao CBO.

2.1 – Introdução

A matéria orgânica pode ser oxidada pelo oxigénio propriamente dito, que é o redutor, removendo electrões à referida matéria orgânica, ou pode ainda ser oxidada por outros agentes oxidantes fortes, tais como o permanganato e o dicromato. De entre estes, o permanganato é aquele que possui um potencial de oxidação-redução mais elevado (tabela 4), sendo por isso um oxidante mais forte.

Tabela 4 – Semi-reacções de redução e respectivos potenciais redox (Alexéev, 1983).

Agente oxidante	Semi-reacção de redução	Potencial redox E ₀ (V)
Oxigénio	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	+ 1,23
Dicromato	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+ 1,36
Permanganato	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	+ 1,51

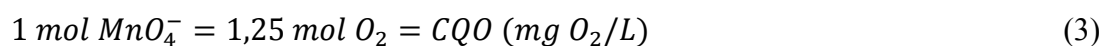
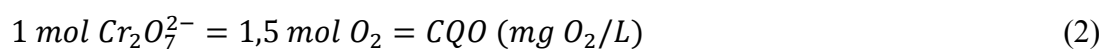
No entanto, as determinações laboratoriais de CQO utilizam, na maior parte das vezes, o dicromato por ser uma substância primária, ou seja, o cálculo da sua concentração pode fazer-se directamente sendo conhecida a massa de dicromato utilizada (APHA, 1992).

Esta técnica é mais indicada para valores elevados de CQO e pode produzir valores pouco exactos para soluções mais diluídas, para além disso utiliza como catalisador da oxidação o sulfato de prata (Ag_2SO_4). O sulfato de prata reage com os cloretos e por isso adiciona-se sulfato de mercúrio (HgSO_4) para neutralizar esta interferência (APHA, 1992).

Embora os métodos padrão para determinação do CQO indiquem preferencialmente a utilização do dicromato (APHA, 1992), este nem sempre é utilizado devido ao carácter altamente poluente dos resíduos produzidos durante as análises, particularmente no que diz respeito ao mercúrio. Assim, e apesar de ter um poder oxidante mais baixo do que o dicromato, o Japão, o Brasil e alguns países da Europa de Leste utilizam o permanganato para determinações de CQO (Lee et al., 1999).

Carência química de oxigénio (CQO), define-se como o oxigénio (O_2) que é equivalente ao oxidante, dicromato ou permanganato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ou MnO_4^-), consumido. Como se trata de uma reacção de oxidação, esta equivalência define-se em termos de electrões transferidos (da matéria orgânica para o agente oxidante).

A partir das equações anteriores (tabela 4 e Anexo B), e fazendo a equivalência para CQO, verifica-se que cada ião dicromato consome 6 electrões (para produzir Cr^{3+} e oxidar a matéria orgânica), cada ião permanganato consome 5 electrões (para produzir Mn^{2+} e oxidar a matéria orgânica), e cada oxigénio consome 4 electrões; assim 1 mole de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ é quimicamente equivalente a 1,5 moles de O_2 . Ou seja, a carência química de oxigénio corresponde a 1 mole de dicromato, e correspondente massa, ou a 1,5 moles de oxigénio, e correspondente massa (equação 2). Em termos de permanganato, a carência química de oxigénio corresponde a 1 mole de permanganato, e correspondente massa, ou a 1,25 moles de oxigénio, e correspondente massa (equação 3).



2.2 – CQO pelo método do permanganato

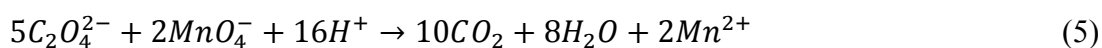
A análise do CQO realizada neste trabalho não foi feita pela técnica mais frequente e indicada pelos métodos padrão (APHA, 1992), que utiliza o dicromato como agente oxidante, mas através da oxidação, a quente, com permanganato. Optou-se pela utilização do permanganato por forma a evitar a utilização de sulfato de prata e sulfato de mercúrio, necessários ao método de oxidação através do dicromato, e a produção de resíduos altamente poluentes, tal como já foi referido, e, de alguma maneira, avessos à filosofia subjacente à utilização das ZHC para tratamento de águas residuais.

A oxidabilidade pode ser determinada utilizando uma solução-padrão de permanganato de potássio em meio ácido e após 2 horas em ebulição. Como esta reacção química é lenta à temperatura ambiente deve trabalhar-se a quente. Quando se adiciona solução de $KMnO_4$ à amostra de água em análise, a matéria orgânica da água vai reagir com o ião MnO_4^- (cor rosa) dando origem a Mn^{2+} (incolor) (Alexéev, 1983).



Caso, após aquecimento, ocorra o desaparecimento da cor rósea, significa que ainda havia matéria orgânica na água que não tinha reagido com o volume de solução de permanganato de potássio inicialmente utilizado. É necessário adicionar um novo volume de solução de permanganato de potássio até a cor rosa persistir. A existência de coloração rósea persistente permite concluir que toda a matéria orgânica da água já foi oxidada e que existe solução de permanganato de potássio em excesso. A quantificação deste excesso, por titulação com o ião oxalato ($C_2O_4^{2-}$) (Alexéev, 1983), ou por espectrofotometria permite determinar a quantidade que reagiu com a matéria orgânica e por conseguinte o valor correspondente em CQO.

O permanganato de potássio não é uma substância primária e por isso preparam-se soluções de concentração aproximada que depois é aferida por titulação com uma solução padrão, utilizando-se normalmente o oxalato de sódio ou o ácido oxálico (Alexéev, 1983). A equação de oxidação-redução que traduz esta reacção é a seguinte:



A titulação, como método de análise da quantidade de permanganato das soluções é um método um pouco moroso e consumidor de reagentes, assim optou-se por utilizar esta técnica apenas na determinação inicial da concentração da solução de permanganato de potássio a utilizar posteriormente para determinação do CQO, optando-se pela espectrofotometria para avaliar a quantidade de permanganato que ficou por reagir após a oxidação da matéria orgânica presente no efluente a tratar.

Como as soluções de permanganato são de cor rósea/roxa, significa que absorvem o azul e o vermelho e transmite o verde. A gama dos verdes compreende-se, sensivelmente entre os 500-570 nm.

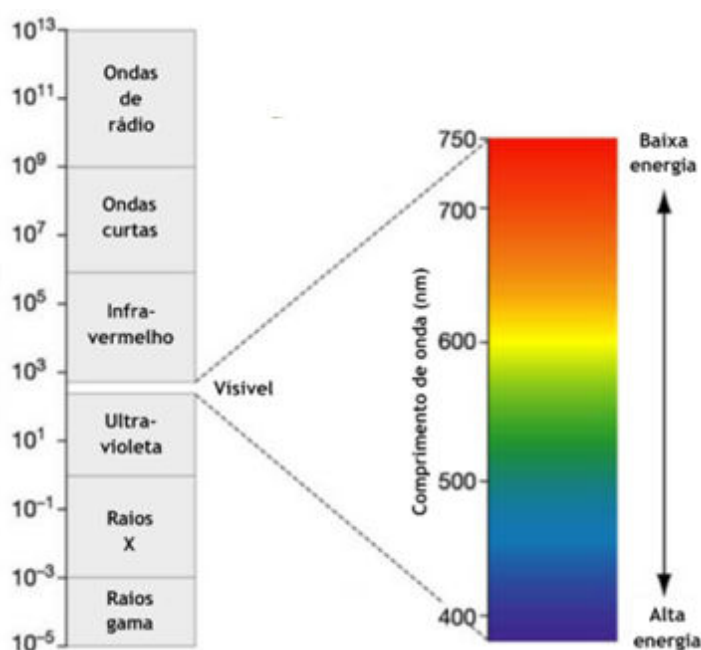


Figura 15 – Espectro da luz visível (www.cientific.com).

A utilização do método espectrofotométrico implicou a determinação de duas rectas de calibração da concentração de permanganato em função da absorvância. Uma recta relativa às soluções iniciais antes da oxidação e outra recta relativa às soluções após a oxidação a quente.

Foram necessárias duas rectas de calibração diferentes pois as amostras foram sujeitas a tratamentos diferentes. As soluções iniciais de permanganato preparam-se apenas por diluição enquanto a reacção de oxidação decorreu com aquecimento à ebulição durante cerca de 2 horas.

2.2.1 – Determinação da concentração da solução inicial de permanganato e do máximo de absorvância

2.2.1.1 – Materiais e métodos

Para determinar a concentração exacta da solução de permanganato de potássio utilizada nos ensaios, preparou-se uma solução de concentração aproximada que se levou à ebulição durante cerca de 30 minutos (Alexéev, 1983), e posteriormente determinou-se a sua concentração por titulação com ácido oxálico.

Realizaram-se três titulações com 10,0 ml de permanganato de potássio, utilizando como titulante o ácido oxálico 5×10^{-4} M (como ilustrado na figura 16).

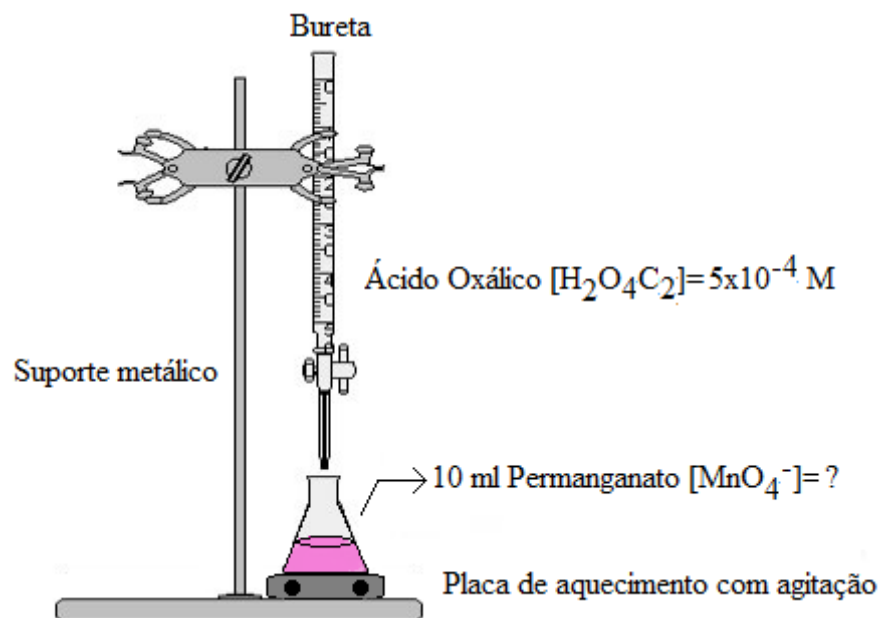


Figura 16 – Esquema de montagem da titulação para determinação da concentração do permanganato.

Titulou-se o permanganato de potássio até a solução passar de rosa a incolor. Esta titulação não necessita da utilização de um indicador, uma vez que o ião MnO_4^{2-} é cor-de-rosa e o ião Mn^{2+} é incolor. Assim, a reacção do permanganato corresponde a um desaparecimento da cor rosa. A titulação é feita a quente, com temperaturas entre 60 e 70°C. Não deve ser superior pois pode ocorrer degradação do ião oxalato (Alexéev, 1983).

Registou-se o volume de titulante gasto, realizou-se a média dos três volumes e determinou-se a concentração exacta da solução. Através da estequiometria da reacção (equação 9) calculou-se a concentração da solução de permanganato. A partir desta solução

prepararam-se outras por diluição que foram utilizadas na determinação do máximo de absorvância e na determinação das rectas de calibração da concentração de permanganato em função da absorvância.

2.2.1.2 – Resultados obtidos e discussão

Na tabela 5 encontram-se os registos dos volumes de titulante necessários para cada ensaio, com tomas de 10,0 ml de solução de permanganato. Para determinar a concentração exacta da solução de permanganato utilizou-se a média destes três volumes (12,1 ml), tendo em conta que a estequiometria da reacção é de 5 moles de ião oxalato para 2 moles de ião permanganato (equação 5).

Tabela 5 – Registo de valores relativos à determinação da concentração da solução inicial de permanganato.

Ensaio	V _{titulante} (ml)	Média V (ml)	Concentração da solução de permanganato (mol(L))
1	12,2	12,1	2,42 x 10 ⁻⁴
2	11,9		
3	12,1		

As soluções de permanganato registaram um máximo de absorvância aos 525 nm. Na tabela 6 encontram-se os registos relativos a esta determinação.

Tabela 6 – Registo dos valores das absorvâncias a vários comprimentos de onda.

Comprimento de onda (nm)	Absorvância
470	0,213
480	0,315
490	0,434
500	0,582
510	0,693
520	0,835
522	0,871
524	0,897
525	0,900
526	0,899
528	0,872
530	0,843
540	0,700
560	0,520
580	0,223

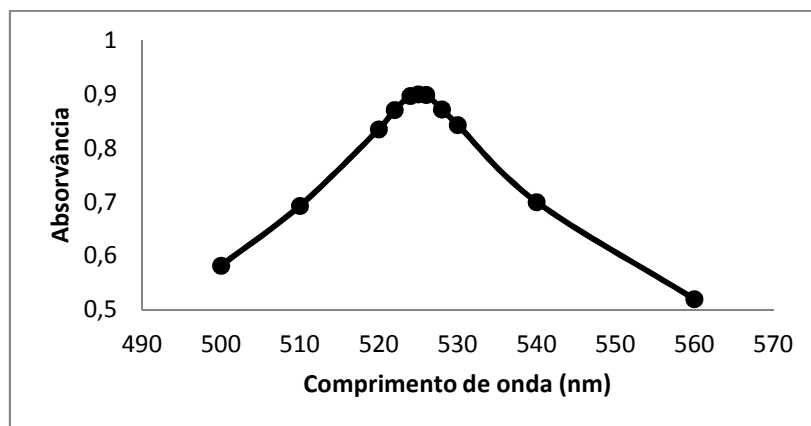


Figura 17 – Representação gráfica dos valores para a determinação do pico de absorvância para o permanganato de potássio.

2.2.2 -Determinação das rectas de calibração

2.2.2.1 – Materiais e métodos

A determinação de rectas de calibração, para utilização em espectrofotometria, exige tratamento igual para os padrões da respectiva recta e das amostras a analisar posteriormente.

Por diluição da solução mãe de permanganato cuja concentração foi determinada previamente (secção 2.2.1.2; $2,42 \times 10^{-4}$ M) prepararam-se vários padrões de concentração conhecida, para um volume total de 100 ml. De seguida determinou-se a sua absorvância, a 525 nm a fim de construir a recta de calibração, sem oxidação a quente, para o permanganato de potássio (equação 6).

A determinação do CQO, por oxidação com permanganato é realizada a quente (2 horas em ebulição), pelo que foi necessário determinar uma outra recta de calibração, diferente da anterior, para a qual se sujeitaram os padrões à ebulição durante 2 horas.

Depois da ebulição determinou-se a sua concentração por titulação com ácido oxálico, e posteriormente determinou-se a absorvância a 525 nm. Com estes valores determinou-se a recta de calibração (equação 7).

2.2.2.2 – Resultados obtidos e discussão

Na tabela 7 estão os registos das concentrações dos sete padrões preparados a partir da solução inicial, bem como as suas respectivas absorvâncias.

Na figura 18 representou-se graficamente os valores obtidos, determinando-se a equação da recta para o permanganato de potássio sem oxidação a quente, através de uma regressão linear.

$$[MnO_4^-] = 2,6054 \times 10^{-4} \times Abs(525 \text{ nm}) - 3,2948 \times 10^{-7} \quad (6)$$

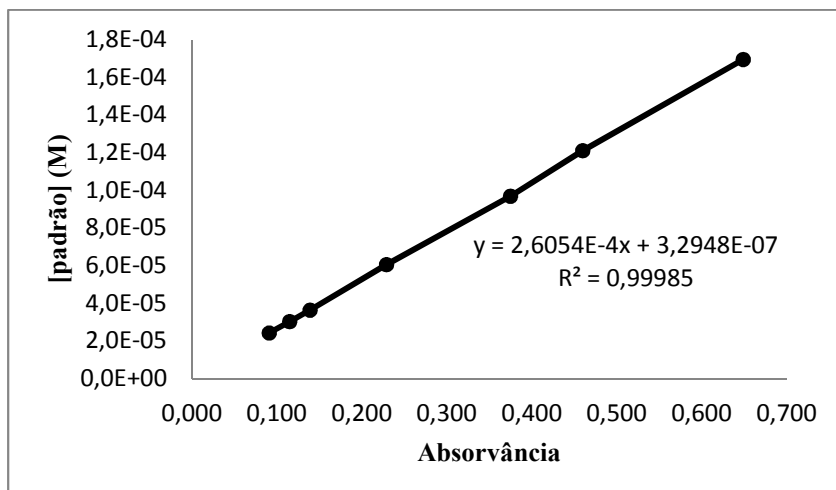


Figura 18 – Representação gráfica dos valores para a construção da recta de calibração para o permanganato de potássio sem oxidação a quente (inicial, antes da reacção com o efluente).

Tabela 7 – Registo dos valores para a determinação da recta de calibração do permanganato de potássio sem oxidação a quente.

Padrão	V solução mãe (ml)*	Absorvância	Concentração da solução padrão (M)
1	10,0	0,091	2,42 × 10 ⁻⁵
2	12,5	0,115	3,03 × 10 ⁻⁵
3	15,0	0,139	3,63 × 10 ⁻⁵
4	25,0	0,229	6,05 × 10 ⁻⁵
5	40,0	0,375	9,68 × 10 ⁻⁵
6	50,0	0,460	1,21 × 10 ⁻⁴
7	70,0	0,649	1,70 × 10 ⁻⁴

* Completou-se para um volume de 100 ml

Na tabela 8 encontram-se os valores da variação da absorvância das soluções de permanganato após duas horas em ebulição, e na figura 19 encontra-se a respectiva representação gráfica. Através de uma regressão linear, determinou-se a equação da recta para o permanganato de potássio com oxidação a quente.

$$[MnO_4^-] = 1,6893 \times 10^{-4} \times Abs(525 \text{ nm}) - 1,9025 \times 10^{-6} \quad (7)$$

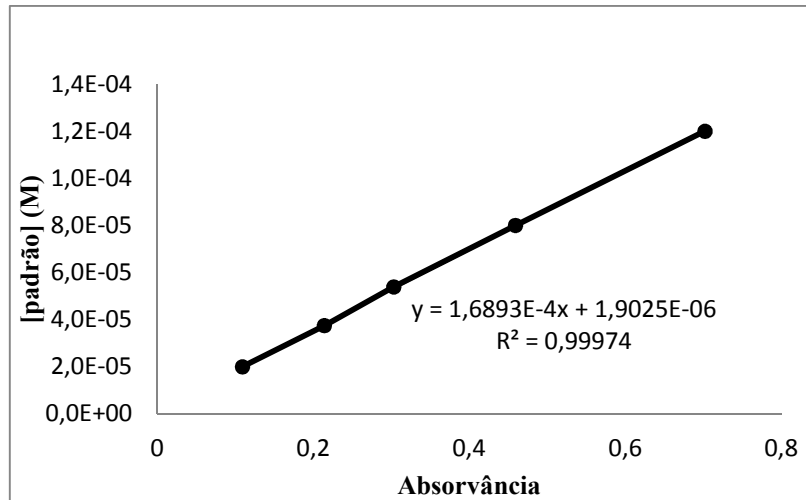


Figura 19 – Representação gráfica dos valores para a construção da recta de calibração para o permanganato de potássio com oxidação a quente (após reacção com o efluente).

Tabela 8 – Registo dos valores para a determinação da recta de calibração para o permanganato de potássio com oxidação a quente.

Padrão	Concentração do padrão (M)	Absorvância
1	$2,00 \times 10^{-5}$	0,109
2	$3,75 \times 10^{-5}$	0,214
3	$5,39 \times 10^{-5}$	0,303
4	$8,00 \times 10^{-5}$	0,459
5	$1,20 \times 10^{-4}$	0,702

2.2.3 – Determinação da influência dos cloretos

Os iões cloreto, à semelhança da matéria orgânica carbonada, reagem com o ião permanganato, conduzindo a valores de CQO mais elevados do que os reais (APHA, 1992). Assim, há necessidade de avaliar previamente o consumo de permanganato devido à oxidação dos cloretos. Para isso devem utilizar-se, sempre que possível, amostras em tudo semelhantes aquelas cujo CQO que se pretende determinar, descontando posteriormente o valor de permanganato consumido daquele necessário à oxidação dos poluentes presentes nas amostras a analisar.

2.2.3.1 – Materiais e métodos

Para determinar a quantidade de permanganato que é consumida na oxidação de cloretos, presentes no efluente a tratar, utilizaram-se amostras deste efluente sem fonte de carbono, ou seja, antes da adição de metanol.

As amostras foram oxidadas em meio ácido, a quente e durante 2 horas em ebulição. Por diferença entre a concentração de permanganato inicial e a concentração final após a reacção, determinadas por espectrofotometria, determinou-se a quantidade de permanganato que reagiu. Descontando o valor previamente determinado devido à influência dos cloretos calculou-se o valor de CQO, em mg de oxigénio por litro. Os ensaios foram realizados em duplicado.

A quantidade de solução mãe preparada inicialmente não foi suficiente e preparou-se uma outra, para as determinações de CQO. Esta solução tinha concentração de $1,21 \times 10^{-3}$ mol/L, que corresponde ao valor de C_1 , no balanço mássico ao permanganato.

De seguida, indicam-se de forma mais pormenorizada os procedimentos seguidos nestes ensaios.

- i. Num balão de erlenmeyer juntaram-se 50,0 ml de amostra, 20,0 ml de solução de permanganato de potássio e 5,0 ml de ácido sulfúrico (5,4 M);
- ii. Aqueceu-se a mistura reagente, em placa de aquecimento com agitação magnética, até à ebulição durante 2 horas. Taparam-se os balões com papel de alumínio por forma a evitar a evaporação excessiva;
- iii. Deixou-se arrefecer a mistura e transferiu-se para um balão volumétrico de 250 ml. Completou-se o volume com água destilada.
- iv. Do balão volumétrico retiraram-se amostras para determinação da absorvância, a 525 nm, e determinação da concentração de permanganato residual, através da recta de calibração (equação 7);

Através de um balanço mássico, ao permanganato, determinou-se o CQO (ver parágrafo seguinte).



Figura 20 – Montagem laboratorial para determinação do CQO, por oxidação a quente com permanganato. À esquerda uma amostra em fase mais avançada de oxidação, mostrando um rosa menos intenso, resultado da menor quantidade de permanganato residual.

Balanço mássico ao permanganato

A quantidade de permanganato residual, ou seja, após a oxidação, é igual à quantidade inicial menos a quantidade consumida, correspondente ao CQO. Em termos de balanço mássico vem:

$$[MnO_4^-]_{inicial} = [MnO_4^-]_{residual} + "CQO" \quad (8)$$

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2 + "CQO" \quad (9)$$

$$"CQO" = C_1 \times V_1 - C_2 \times V_2 \quad (10)$$

Em que:

C_1 – Concentração inicial da solução de permanganato (mol/L);

C_2 – Concentração final (residual) de permanganato, após a oxidação e volume total de 250 ml (mol/L);

V_1 – Volume de solução de permanganato utilizado (L);

V_2 – Volume final do balão volumétrico (0,250 L) (L);

“CQO” – Carência química de oxigénio em termos de permanganato (que reagiu) (mol/L).

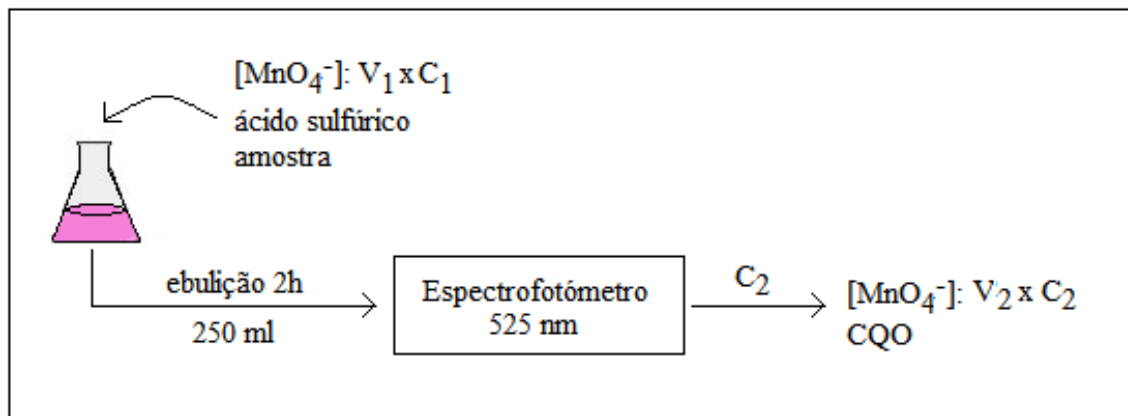


Figura 21 – Esquema da montagem laboratorial evidenciando as variáveis relativas ao balanço mássico ao permanganato.

A carência química de oxigénio obtida a partir da equação 10 é convertida em mg de oxigénio por litro, utilizando a equação 3.



Ou seja, reescrevendo vem:

$$"CQO" = 1,25 \text{ mol } O_2 = CQO \quad (11)$$

2.2.3.2 – Resultados obtidos e discussão

Após a oxidação, a mistura reaccional ainda apresentava uma cor muito intensa e fez-se uma diluição das amostras, para metade, antes da leitura no espectrofotómetro. Nestas condições, a absorvância (a 525 nm) foi de 0,277, a que corresponde uma concentração de permanganato de $8,98 \times 10^{-5}$ mol/L, determinada através da recta de calibração (expressão 7), tendo em atenção que a amostra foi diluída de 1:2:

$$[MnO_4^-] = 1,6893 \times 10^{-4} \times Abs(525 \text{ nm}) - 1,9025 \times 10^{-6} \quad (7)$$

$$[MnO_4^-] = 1,6893 \times 10^{-4} \times 0,277 - 1,9025 \times 10^{-6}$$

$$[MnO_4^-] = 4,49 \times 10^{-5} mol/L$$

$$[MnO_4^-]_{real} = 2 \times 4,49 \times 10^{-5}$$

$$[MnO_4^-]_{real} = 8,98 \times 10^{-5} mol/L$$

Esta concentração corresponde ao valor de C_2 a que diz respeito o balanço mássico ao permanganato, equação 10.

$$"CQO" = C_1 \times V_1 - C_2 \times V_2 \quad (10)$$

$$CQO = 1,21 \times 10^{-3} \frac{mol}{L} \times \frac{20}{1000} L - 8,98 \times 10^{-5} \frac{mol}{L} \times \frac{250}{1000} L$$

$$"CQO" = 1,75 \times 10^{-6} mol \text{ de } MnO_4^{2-}, \text{ em } 50,0 \text{ ml de amostra utilizada}$$

$$CQO_{cloreto} = 1,25 \times 32 g \frac{O_2}{mol} \times 1,75 \times 10^{-6} mol \times \frac{1000}{50} L$$

$$CQO_{cloreto} = 1,40 mg O_2/L$$

2.2.4 – Determinação do CQO do efluente

2.2.4.1 – Materiais e métodos

A determinação do CQO do efluente foi realizada com o mesmo método referido na secção 2.2.3, relativamente ao consumo de permanganato pelos cloretos. No entanto utilizou-se em cada ensaio 40,0 ml de solução de permanganato de potássio com concentração inicial $1,21 \times 10^{-3} mol/L$. O valor real de CQO corresponde à quantidade total de permanganato que reagiu, descontando o consumo relativamente aos cloretos determinado na secção 2.2.3.

Foram analisadas amostras de alimentação recolhidas nos dias 28 de Agosto de 2012, 21 de Setembro, 2 e 24 de Outubro e 8 de Novembro.

2.2.4.2 – Resultados obtidos e discussão

O valor médio de CQO obtido foi de $28,6 \pm 1,4$ mg O₂/L. Este valor está dentro do esperado, uma vez que em ensaios anteriores realizados com o mesmo efluente e utilizando o método do dicromato, conduziram a valores de $35,0 \pm 13$ mg O₂/L (Mateus et al. 2012 b) e os valores de CQO obtidos pelo permanganato são cerca de 20% inferiores aos valores obtidos pelo dicromato (Lee et al., 1999).

Na tabela 9 encontram-se os valores relativos ao CQO para as amostras analisadas. Foram utilizados os mesmos procedimentos de cálculo que foram efectuados na secção 2.2.3, relativamente ao permanganato consumido pelos cloretos. O valor de CQO_{real} diz respeito ao valor determinado incluído o desconto relativo aos cloretos.

Tabela 9 – Registo dos valores de CQO das amostras de alimentação.

Data da alimentação	Absorvância depois da oxidação	CQO _{real} (mg O ₂ /L)	Média CQO (mg O ₂ /L)
28 Agosto *	0,157	27,48	28,58 ±1,36
21 Setembro	0,160	27,08	
2 Outubro	0,147	28,12	
24 Outubro	0,128	29,48	
8 Novembro	0,109	30,76	
* Amostra recolhida pelas orientadoras antes do início da parte prática deste estágio.			

3 – MONTAGEM E MONITORIZAÇÃO DE UNIDADES PILOTO DE ZONAS HÚMIDAS CONSTRUÍDAS

O efluente tratado nas unidades piloto em estudo é preparado a partir de um adubo inorgânico, para fins agrícolas, e metanol como fonte de carbono, utilizados por forma a produzir um efluente sintético com composição semelhante à das águas residuais domésticas após tratamento secundário (tabela 10).

A determinação da concentração de compostos de fósforo, nomeadamente nas águas residuais, tornou-se relevante quando se reconheceu o seu impacte ambiental. Conjuntamente com os compostos azotados, os compostos de fósforo contribuem, por exemplo, para o fenómeno de eutrofização das águas.

Os mais comuns são designados ortofosfatos. É possível encontrar em algumas águas polifosfatos e compostos orgânicos com fósforo, sendo estes últimos normalmente originados pela intervenção humana.

O seu teor nas águas naturais é usualmente baixo. A legislação vigente relativa à qualidade das águas menciona, e determina, os limites legais quanto ao teor em fosfatos no que respeita às águas de consumo, e em fósforo total no que respeita às águas residuais.

O azoto é essencial para os sistemas biológicos, de tal forma que o tratamento biológico de águas residuais não tem êxito se não existir azoto suficiente para o desenvolvimento dos microrganismos. No entanto, é um elemento que necessita de uma monitorização constante nos efluentes, devido ao seu papel na eutrofização das águas naturais (como referido anteriormente), e devido à sua toxicidade na forma de amoníaco (NH_3).

Existem várias formas de azoto: azoto orgânico (sob a forma de proteínas, aminoácidos e ureia), amónio (sob a forma de sais do ião amónio NH_4^+ , ou amónia livre), nitritos (NO_2^-) (corresponde a um estado intermédio de oxidação, não existindo em grandes quantidades tornando-o instável) e nitratos (NO_3^-) (corresponde a um produto final de oxidação).

Os limites impostos para a descarga de poluentes em águas naturais encontram-se na tabela 10. Em relação a aglomerados populacionais inferiores a 10.000 e.p., os limites impostos exigem apenas uma remoção mínima, em relação à carga do efluente não tratado, de 80% relativamente ao fósforo total e de 70-80% em relação ao azoto total (Decreto-Lei nº 198/2008 de 8 de Outubro e Directiva Comunitária 98/15/CEE de 27 de Fevereiro de 1998).

Tabela 10 – Intervalos de valores típicos para águas residuais urbanas não tratadas (Marecos do Monte e Albuquerque, 2010; Metcalf e Eddy, 2003; Seco et al., 2008).

Constituintes	Intervalos de variação em águas residuais não tratadas (mg/L)	Valor típico em Portugal	Intervalos de variação após tratamento primário (mg/L)	Intervalos de variação após tratamento secundário (mg/L)	VLE ⁽³⁾ (mg/L)
Sólidos suspensos (fixos + voláteis)	90-430	190	80-140	10-50	60
CBO ₅ (20°C)	220-400	290	100-250	20-40	40
CQO	500-1000	608	200-500	80-140	150
Azoto total (em N) (orgânico + amoniacal livre)	40-85	60	30-50	5-15	15 ⁽¹⁾ 10 ⁽²⁾
Fósforo total (em P) (orgânico + inorgânico)	15-20	8,5	10-15	5-10	2 ⁽¹⁾ 1 ⁽²⁾
⁽¹⁾ Limite máximo de descarga para águas residuais provenientes de aglomerados populacionais com 10.000-100.000 e.p, em águas naturais sensíveis e sujeitas a eutrofização ⁽²⁾ Limite máximo de descarga para águas residuais provenientes de aglomerados populacionais com mais de 100.000 e.p, em águas naturais sensíveis sujeitas a eutrofização ⁽³⁾ Decreto-Lei nº 198/2008 de 8 de Outubro e Directiva Comunitária 98/15/CEE de 28 de Fevereiro de 1998, que altera a Directiva 91/271/CEE					

Durante a realização deste trabalho fez-se a monitorização de diversos parâmetros relativos à operação e eficiência de unidades piloto com enchimento de fragmentos de calcário Moleanos e fragmentos de tijolo vermelho. A unidade com enchimento de fragmentos de calcário é designada como “tanque E” e as unidades com enchimento de fragmentos de tijolo são designadas como “tanque T1” e “tanque T2”.

Realizou-se a monitorização dos caudais de entrada e saída dos tanques e das respectivas concentrações em fósforo total, assim como a percentagem de fósforo removido nas unidades. Foram podadas as partes aéreas das macrófitas e analisado o seu teor em fósforo. Fez-se ainda o registo regular da temperatura.

A alimentação (efluente a tratar), assim como o efluente à saída das unidades piloto foi monitorizada regularmente (duas ou três amostragens por mês) em termos de concentração de fósforo total e pH. Em termos de azoto total e de matéria orgânica (CQO), a caracterização do efluente é feita com base em três ou quatro períodos de amostragem realizados ao longo do ano, por forma a avaliar a qualidade do efluente a tratar e não com o objectivo de fazer a sua monitorização.

3.1 – Unidade piloto com enchimento de calcário – Tanque E

Esta unidade piloto está em funcionamento desde 2009. É constituída por um tanque rectangular de PVC (0,90 m x 1,10 m largura x 0,56 m profundidade), com enchimento de calcário Moleanos e porosidade de 44 % (Vaz, 2010), plantada com caniço (*Phragmites australis*).



Figura 22 – Tanque com calcário. À direita: Em Abril de 2012 (foto fornecida pelas orientadoras). À esquerda: Em Novembro de 2012.

O efluente sintético (água e metanol) é dissolvido em água da torneira e colocado em dois depósitos perfazendo um volume total de cerca de 1500 L. A partir destes depósitos, e utilizando bombas peristálticas Watson-Marlow SCIQ 323, faz-se a alimentação da unidade piloto.

Para esta unidade foi feita a monitorização do fósforo total, desde Setembro de 2012 a Maio de 2013. Em Dezembro de 2012 foram podadas as partes aéreas dos caniços e analisado o seu teor em fósforo, para avaliação do contributo para a remoção de fósforo do efluente, para o ano 2012.

A determinação do teor em fosfatos pode ser efectuada por vários métodos: gravimétricos, volumétricos e espectrométricos. Neste estágio é realizado um método espectrométrico, habitualmente designado por “método do ácido ascórbico”.

De uma forma geral, o processo de determinação do teor em fósforo total passa por transformar todo o fósforo presente em ortofosfatos, por via de oxidação. Numa segunda etapa, determina-se o teor em fosfatos, por um dos processos referidos anteriormente.

Os principais métodos de oxidação, vulgarmente referida como “digestão”, são por via de: ácido perclórico; ácido nítrico – ácido sulfúrico; persulfato. Estão ordenados pelo grau de rigor, mas que também corresponde a maior grau de dificuldade. O método da digestão com persulfato é o mais simples, podendo ser aplicado com pouco erro na maior parte das amostras.

3.1.1 – Caracterização do efluente e monitorização da remoção de fósforo

3.1.1.1 – Materiais e métodos

O azoto total presente na alimentação das unidades piloto foi determinado a partir da conversão prévia de todos os compostos de azoto em nitratos. Esta conversão foi feita por digestão com uma solução alcalina de persulfato de potássio, em autoclave a 121°C. A concentração de nitratos foi posteriormente determinada por espectrofotometria, a 324 nm e de acordo com o procedimento analítico já aplicado, com resultados satisfatórios, em trabalhos anteriores (Diogo, 2012; Mateus et al., 2012 b).

Para a monitorização de fósforo, as amostras foram recolhidas regularmente, na parte da manhã, por forma a evitar o período de maior evapotranspiração e evitando dias com precipitação significativa, tanto no dia da amostragem como no dia anterior. Deste modo considerou-se o caudal constante, à entrada e à saída do tanque, ou seja a ausência de acumulação no interior do leito.

A concentração em fósforo total nas correntes de entrada e saída foi determinada segundo o método do ácido ascórbico (APHA, 1992), utilizando a recta de calibração 12 determinada em trabalho de investigação realizado anteriormente (Diogo, 2012).

$$P \text{ (mg P/L)} = 3,2613 \times \text{Abs (880 nm)} - 0,0213 \quad (12)$$

A percentagem da remoção de fósforo foi determinada através da expressão 13, considerando o caudal constante. O tratamento e análise das amostras seguiu o procedimento analítico que se indica a seguir.

$$\% \text{ remoção } P = \frac{Q_{in} \times C_{in} - Q_{out} \times C_{out}}{Q_{in} \times C_{in}} \times 100 \quad (13)$$

Em que:

Q_{in} = caudal de entrada na ZHC (L/dia);

Q_{out} = caudal de saída na ZHC (L/dia);

C_{in} = concentração de poluente total na corrente de entrada (alimentação) (mg/L);

C_{out} = concentração de poluente total na corrente de saída (mg/L).

No caso de caudal constante, à entrada e à saída da ZHC, ou seja a ausência de acumulação no interior do leito, a equação 13 reduz-se a:

$$\% \text{ remoção } P = \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}} \times 100 \quad (14)$$

O tratamento e análise das amostras seguiu o procedimento analítico que se indica a seguir:

Procedimento analítico:

Recolheram-se regularmente amostras do efluente tratado nas unidades piloto, e da alimentação, que se analisaram relativamente ao fósforo total. Para isso fez-se a digestão das amostras em autoclave, com persulfato de amónio em meio ácido.

Para cada solução padrão, para um branco (apenas água destilada), e para cada amostra do tanque, procede-se segundo os passos seguintes:

Pipetou-se 50 ml para frascos autoclaváveis (10 ml amostra tanque/vaso + 40 ml água destilada; 5 ml alimentação + 45 ml água destilada). Adicionou-se 0,05 ml (~ 1 gota) de indicador de fenolftaleína. Caso apareça uma cor rósea, adiciona-se ácido sulfúrico 5,4 M gota a gota, até a cor desaparecer.

Adicionou-se 1,00 ml de solução de ácido sulfúrico 5,4 M. Adicionou-se 0,4 g de persulfato de amónio. Levou-se à autoclave durante 30 minutos à temperatura de 120 °C. Deixou-se arrefecer.

Adicionou-se 0,05 ml (~ 1 gota) de indicador de fenolftaleína. Adicionou-se hidróxido de sódio 1 M gota a gota, até aparecer uma coloração rósea ténue. Transferiu-se para um balão de 100 ml, lavou-se o frasco com água destilada para o balão e acertou-se o volume. Pipetou-se 50,00 ml para um erlenmeyer. Adicionou-se 0,05 ml (~ 1 gota) de indicador de fenolftaleína. Caso apareça uma cor rósea, adiciona-se ácido sulfúrico 5 N gota a gota, até a cor desaparecer.

Adicionou-se 8,0 ml de reagente combinado, e misturou-se bem. Passados 10 minutos, mas antes de passar 30 minutos, mediu-se a absorvância ao comprimento de onda de 880 nm, contra o branco.

3.1.1.2 – Resultados obtidos e discussão

A concentração em azoto total foi analisada para os meses de Setembro, Novembro, Janeiro e Março. Os valores obtidos foram de 18,16 mg N/L, 19,26 mg N/L, 18,19 mg N/L e 24,73 mg N/L, respectivamente. O valor médio é de $20,09 \pm 3,14$ mg N/L.

A variação da remoção média mensal de fósforo encontra-se representada na figura 27 desde Janeiro de 2012 a Maio de 2013 e os correspondentes valores na tabela 11. Todos os valores relativos aos meses de Janeiro a Agosto de 2012, são referentes a estudos anteriores e foram fornecidos pelas orientadoras.

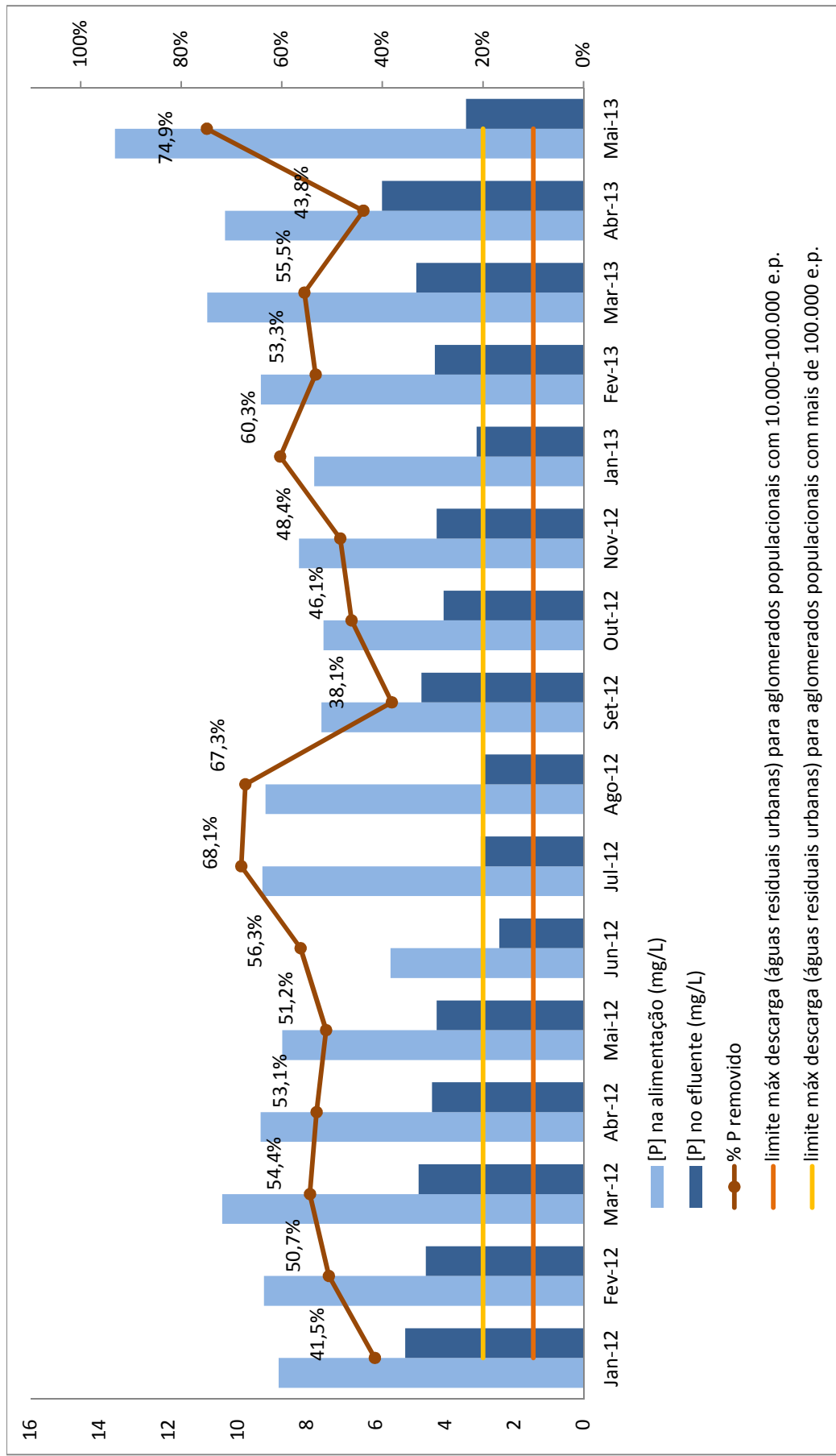


Figura 23 – Representação gráfica da variação da concentração de fósforo na alimentação e no efluente, ao longo do ano 2012, e respectiva percentagem de remoção de fósforo (Os dados anteriores a Setembro de 2012 foram fornecidos pelas orientadoras e dizem respeito a trabalho realizado antes do início deste estágio).

Tabela 11 – Concentração de fósforo por mês no efluente do tanque de calcário.

Data	Alimentação		Efluente tanque E (calcário+caniço)		efluente- alimentação por mês (mg/mês)	% P removido
	[P]/mês (mg/L)	[P]/mês * (mg/mês)	[P]/mês (mg/L)	[P]/mês * (mg/mês)		
Janeiro	8,82	10936,8	5,16	6398,4	4538,4	41,50
Fevereiro	9,24	10718,4	4,56	5289,6	5428,8	50,65
Março	10,45	12958,0	4,77	5914,8	7043,2	54,40
Abril	9,34	11208,0	4,38	5256,0	5952,0	53,08
Mai	8,71	10800,4	4,25	5270,0	5530,4	51,20
Junho	5,58	6696,0	2,44	2928,0	3767,2	56,27
Julho	9,29	11519,6	2,97	3682,8	7836,8	68,06
Agosto	9,20	11408,0	2,96	3670,4	7737,6	67,25
Setembro	7,58	9096,0	4,69	5628,0	3468,0	38,13
Outubro	7,52	9324,8	4,05	5022,0	4302,8	46,14
Novembro	8,23	9876,0	4,25	5100,0	4776,0	48,38
Ano 2012	Total =	114542	Total =	54160	60382	
Janeiro	7,79	9659,6	3,09	3831,6	5828,0	60,33
Fevereiro	9,33	10449,6	4,36	4883,2	5566,4	53,27
Março	10,88	13491,2	4,84	6001,6	7489,6	55,51
Abril	10,37	12444,0	5,83	6996,0	5448,0	43,78
Mai	13,55	16802,0	3,40	4216,0	12586,0	74,91
Ano 2013	Total =	62846,4	Total =	25928,4	36918,0	
*[P]/mês x Q x dias do mês, considerando Q=40L/dia						

Exemplo de cálculo para a concentração de fósforo no mês de Janeiro:

$$[P] = 8,82 \frac{mg}{L} \times 40 \frac{L}{dia} \times 31 \text{ dias}$$

$$[P] = 10936,8 \frac{mg}{mês}$$

$$\% \text{ remoção total de P no sistema} = \frac{114542 - 54160}{114542} \times 100$$

$$\% \text{ remoção total de P no sistema} = 52,72 \%$$

A percentagem total de remoção de fósforo pelo sistema, enchimento, microrganismos e plantas, durante o ano de 2012 foi de 52,27% e durante o período de 2013 monitorizado (Janeiro-Maio) foi de 57,56%. Em período homólogo do ano anterior a percentagem de remoção foi de 50,17%.

O aumento de eficácia registada para 2013 deve-se ao maior desenvolvimento das macrófitas, pois estão no seu quarto ano de vida. Assim, para além de contribuírem directamente para a remoção de fósforo através da assimilação nos seus tecidos, têm maior capacidade de captar oxigénio devido ao aumento da biomassa das partes aéreas, e de o transportar para as raízes. Para além disto o maior desenvolvimento das partes aéreas, particularmente da área foliar conduz a maior perda de água por transpiração, o que diminui o caudal de efluente que atravessa o leito e aumenta o tempo de residência do mesmo. Para maiores tempos de residência, a remoção de poluentes é maior (Kadlec e Wallace, 2008).

O que foi referido anteriormente justifica, em parte, o valor obtido para o mês de Maio de 2013, com uma remoção de 74,91%, período em que as macrófitas se encontram em fase de maior crescimento. Para além disto, as temperaturas mais elevadas que se começam a verificar nesta altura do ano também contribuem para a maior actividade microbiana que promove a remoção de poluentes.

Foi ainda feita a monitorização da temperatura. Os valores registados encontram-se representados na figura 24, e foram obtidos a partir de dados da estação meteorológica de Valdonas, que se situa cerca de 500 metros do local onde se encontram as unidades piloto em estudo. Estes dados estão acessíveis a partir da página da Internet do Instituto Português do Mar e da Atmosfera.

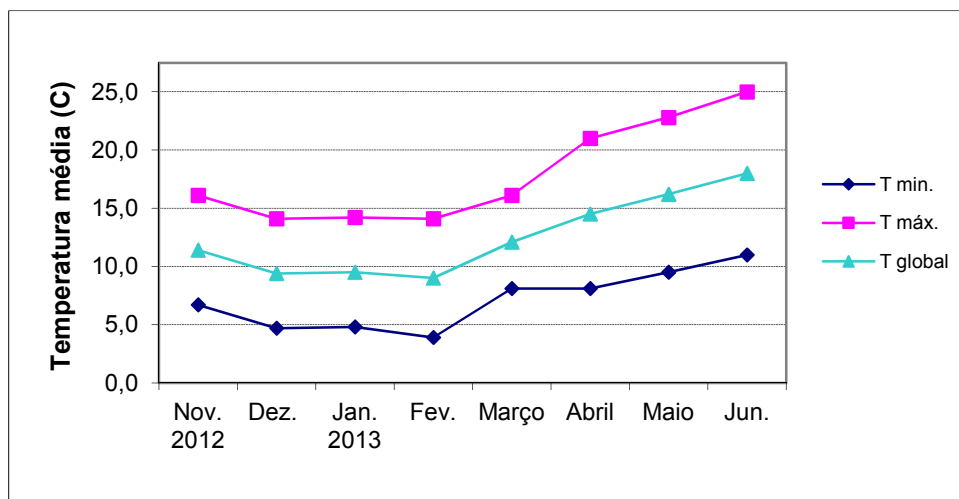


Figura 24 – Representação gráfica da variação das temperaturas médias mensais entre Novembro de 2012 e Junho de 2013.

3.1.2 – Remoção de fósforo pelas plantas

As plantas necessitam de um nutriente essencial para o seu desenvolvimento, principalmente durante o crescimento e na floração: o fósforo. A sua remoção no leito construído ocorre através de vários processos, descritos anteriormente, sendo um deles a sua fixação nas plantas. As partes aéreas e as raízes das macrófitas fixam quantidades diferentes de fósforo. Assim, sabendo a composição das partes aéreas e a massa total destas e das respectivas raízes, é possível determinar a quantidade de fósforo, ou de outros elementos, removidos devido ao desenvolvimento das plantas.

A *Phragmites australis* é das macrófitas mais utilizadas nas ZHC para tratamento de efluentes, pois é das plantas que tem um melhor compromisso entre eficiência e resistência. Na figura 25 encontra-se a percentagem de fósforo (base de biomassa seca) acumulada nas diferentes partes desta planta.

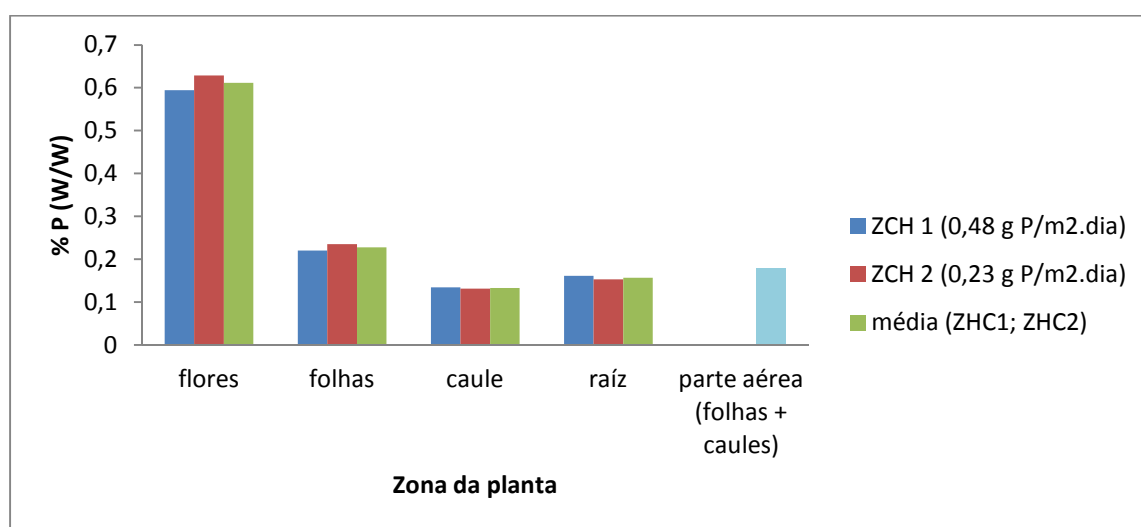


Figura 25 – Representação gráfica da percentagem de fósforo acumulada em vários tecidos da planta (*Phragmites australis*), para duas ZHC alimentadas com efluente a tratar, com concentração diferente de fósforo (gráfico elaborado a partir de dados de Shang et al., 2011).

Nem sempre é possível/viável determinar a massa produzida pelas raízes das plantas, pois isto implicaria a remoção das mesmas, enquanto a massa produzida pelas partes aéreas pode ser determinada aquando da sua poda.

No caso de unidades em funcionamento, não há remoção das raízes, pelo que a determinação da massa produzida pode fazer-se por estimativa, utilizando resultados de estudos anteriores, nos quais se fez a análise integral da planta (partes aéreas e raízes). Nas figuras 26 e 27 encontram-se representações gráficas que permitem fazer estas estimativas.

Kadlec e Wallace (2008) realizaram estudos para determinar a massa produzida das raízes e das partes aéreas de vários tipos de plantas (caniço, tabua e junco), os quais foram obtidos através de uma análise integral às plantas.

A partir destes dados (Anexo C) foi possível realizar representações gráficas da massa produzida das raízes em função da massa produzida das partes aéreas, para o caniço (figura 26), e para vários tipos de macrófitas (caniço, tabua, junco – figura 27), onde se aplicou uma regressão linear a fim de se relacionar estas duas variáveis.

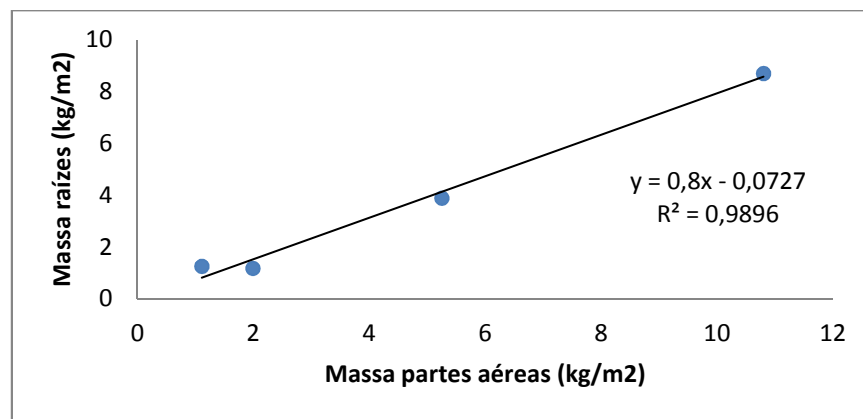


Figura 26 – Representação gráfica da massa das partes aéreas vs massa das raízes para o caniço – anexo C (gráfico elaborado a partir de dados de Kadlec e Wallace, 2008, pág. 71).

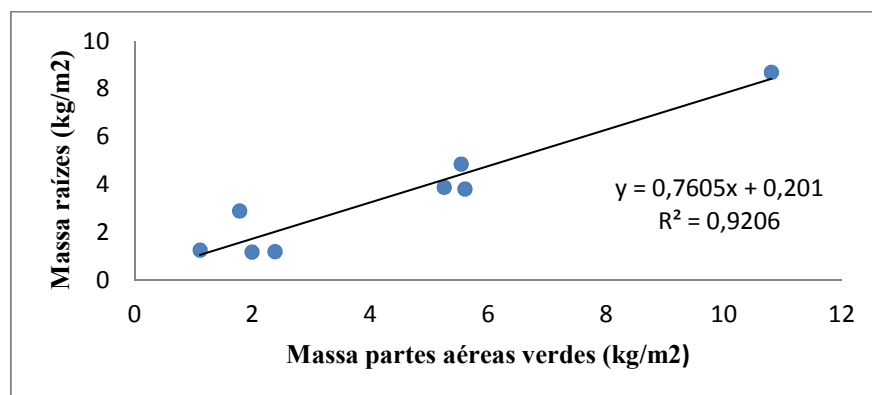


Figura 27 – Representação gráfica da massa das partes aéreas vs massa das raízes, de vários tipos de plantas – anexo C (gráfico elaborado a partir de dados de Kadlec e Wallace, 2008, pág. 71).

3.1.2.1 – Materiais e métodos

A partir da análise do teor de fósforo nas partes aéreas do caniço, foi possível determinar a percentagem de remoção de fósforo devido às plantas e devido ao enchimento.

Em Dezembro de 2012 fez-se a poda dos caniços do tanque E (figura 28) e pesou-se a totalidade da biomassa produzida durante este ano. De seguida, recolheram-se duas sub-amostras, com cerca de 0,25 g que se calcinaram na mufla. Com as cinzas obtidas, prepararam-se duas soluções aquosas, em balões volumétricos de 100 ml, a partir das quais se determinou o fósforo total. As amostras foram preparadas de acordo com o procedimento analítico indicado nesta secção. Cada amostra foi analisada três vezes com ensaios em duplicado, utilizando o método do ácido ascórbico e espectrofotometria, tal como na secção 3.1.1.



Figura 28 – Tanque com calcário. À direita: Antes da poda (Dezembro 2012). À esquerda: Durante a poda.



Figura 29 – À direita: pormenor do leito de rebentos das macrófitas 2 semanas após a poda (Janeiro 2013). À esquerda: pormenor do leito (Fevereiro 2013)



Figura 30 – Tanque com calcário. À direita: Em Março de 2013, lateral direito evidenciando diferente grau de desenvolvimento das macrófitas junto à saída da alimentação. À esquerda: Em Abril de 2013.

Procedimento analítico:

Da totalidade da biomassa podada, recolheu-se uma amostra aleatória e representativa dos caniços, desde o caule à parte aérea. Secou-se na estufa durante 48 horas a 60°C. Triturou-se a amostra (figura 31). Pesou-se rigorosamente cerca de 0,250 g de amostra e colocou-se dentro de um cadinho, de volume 100 a 150 ml, calcinado e pesado. Adicionou-se 5 ml de $Mg(NO_3)_2$ a 0,5 N e 10 a 15 ml de água destilada. Evaporou-se até secar em banho-maria (figura 32, à esquerda). Retirou-se do banho e deixou-se arrefecer (figura 33, à esquerda). Inflamou-se na mufla à temperatura de 629°C durante 30 minutos (figura 32, à direita), condições que são suficientes para obter a calcinação do material vegetal (figura 33, à direita).

Deixou-se arrefecer, adicionou-se 15 ml de H_2SO_4 a 2N e mexeu-se. Adicionou-se 15 a 20 ml de água destilada e colocou-se novamente em banho-maria. Deixou-se evaporar até menos de 5 ml de volume. Lavou-se as laterais do cadinho com água destilada e deixou-se evaporar novamente. Adicionou-se 1 ml de HNO_3 concentrado durante 30 minutos e deixou-se evaporar, para desidratar a sílica. Depois de seco, retirou-se do banho e deixou-se arrefecer. Adicionou-se 15 ml de água destilada e transferiu-se, lavando o cadinho, para um balão de 100 ml perfazendo o volume.



Figura 31 – Amostras das plantas trituradas.



Figura 32 – Amostras em banho-maria (à esquerda). Amostras na mufla, após calcinação (à direita).



Figura 33 – Amostras após tratamento em banho-maria, e antes da calcinação (à esquerda). Amostras após calcinação na mufla (à direita).

A partir do conhecimento do teor de fósforo total por unidade de massa vegetal seca e da quantidade total de biomassa produzida, calculou-se a quantidade de fósforo removido pelas plantas, na unidade piloto de tratamento.

Para além do tanque E, existiam em funcionamento desde 2003 unidades piloto de enchimento com enchimento de argila expandida (tanques A e C), já em final de vida, e igualmente plantados com *Phragmites australis*. Para estas unidades foi determinada percentagem de fósforo presente nas partes aéreas, para posterior comparação com o valor obtido para o tanque E, pois em Abril de 2012 deixou de se alimentar os tanques A e C, tal como referido anteriormente. Actualmente estas unidades encontram-se desactivadas.

3.1.2.2 – Resultados obtidos e discussão

(i) – Fósforo nas partes aéreas

A concentração média de fósforo total presente nas soluções aquosas preparadas com as cinzas dos caniços foi de $4,59 \pm 0,38$ mg/L, para um volume de solução de 100 ml e uma massa de cinzas utilizada de 0,2510 g. Nestas condições, a quantidade de fósforo presente nos 100 ml de amostra, e em 0,251 g de massa seca, é de 0,4593 mg P. Isto corresponde a 0,183% de fósforo presente na amostra seca ($0,4593 / 0,251 \times 100$). Os valores relativos aos ensaios das amostras de cinzas constam na tabela 12.

A massa total das partes aéreas podadas, para o tanque E, foi de 3,225 kg, o que corresponde a uma quantidade de fósforo total de 5,90 g ($3,225 \times 0,00183$).

Os valores obtidos para a percentagem de fósforo nas partes aéreas do caniço (*Phragmites australis*) estão de acordo com os valores encontrados na literatura, para esta macrófita (Kadlec e Wallace, 2008).

(ii) – Remoção de fósforo pelo enchimento e pelas plantas

Partes aéreas:

Foram removidas 5,90 g de fósforo pelas partes aéreas das plantas.

$$\% \text{ remoção de P pelas partes aéreas} = \frac{5,90 \text{ g}}{114,542 \text{ g}} \times 100$$

$$\% \text{ remoção de P pelas partes aéreas} = 5,15 \%$$

Raízes:

A partir da equação abaixo obtém-se a massa de raízes relativa a 2012, para 3,225 kg de partes aéreas:

$$\text{raízes} \left(\frac{\text{kg}}{\text{m}^2} \right) = 0,8 \times \text{partes aéreas} \left(\frac{\text{kg}}{\text{m}^2} \right) - 0,0727$$

$$\text{raízes} = 0,8 \times \frac{3,225 \text{ kg}}{0,99 \text{ m}^2} - 0,0727 = 2,53 \text{ kg/m}^2$$

$$\text{total de raízes produzidas} = 2,53 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2} \times 0,99 \text{ m}^2 = 2,50 \text{ kg}$$

Considerando o valor de 0,157% para a percentagem de fósforo nas raízes da *Phragmites sp* (Shang et al., 2011), a quantidade de fósforo acumulada nas raízes é de:

$$[P]_{\text{acumulado nas raízes}} = 0,00157 \times 2500 \text{ g}$$

$$[P]_{\text{acumulado nas raízes}} = 3,925 \text{ g de P}$$

$$\% \text{ remoção de P pelas raízes} = \frac{3,925 \text{ g}}{114,542 \text{ g}} \times 100$$

$$\% \text{ remoção de P pelas raízes} = 3,43 \%$$

$$\% \text{ total de remoção de P do efluente } 52,74\% = 5,15\% + 3,43\% + 44,16\%$$

Do total de fósforo que foi removido do efluente, 8,58% foi através das plantas (5,15% pelas partes aéreas e 3,43% pelas raízes) e 44,16% foi através do enchimento, mais os microrganismos.

Através do total de fósforo que foi removido pode-se avaliar qual o contributo relativo das plantas e do enchimento.

$$\% \text{ contributo relativo das partes aéreas} = \frac{5,15}{52,74}$$

$$\% \text{ contributo relativo das partes aéreas} = 9,76\%$$

$$\% \text{ contributo relativo das partes aéreas e raízes} = \frac{8,58}{52,74}$$

$$\% \text{ contributo relativo das partes aéreas e raízes} = 16,27\%$$

$$\% \text{ contributo relativo do enchimento e m. o.} = 100 - 16,27\%$$

$$\% \text{ contributo relativo do enchimento e m. o.} = 83,73\%$$

Assim, do total de fósforo que foi removido na unidade piloto, 9,76% ficou nas partes aéreas dos caniços, 3,43% nas raízes e rizomas e 83,73% ficou no enchimento (calcário) e microrganismos, ou seja, as plantas contribuíram em 16,27% para a remoção de fósforo no leito.

Os valores obtidos estão de acordo com outros relativos a estudos semelhantes, nos quais a percentagem de remoção de fósforo devido às plantas é inferior a 10% nos primeiros 4 anos de operação das unidades piloto em estudo (Mateus et al., 2012 a).

O contributo das macrófitas tende a aumentar ao longo dos anos, por um lado com a saturação do material de enchimento e por outro com o desenvolvimento de novas plantas, estabilizando próximo dos 20% (Mateus et al., 2012 a).

Tabela 12 – Resultados experimentais relativos à determinação do teor de fósforo das partes aéreas dos caniços do tanque E.

Amostra	Massa antes calcinação (g)	Massa após calcinação/cinzas (g)	Ensaio (*)	Absorvância das soluções preparadas com as cinzas	[P] (**) (mg/L)
1	0,2505	0,1259	1	0,320	5,112
				0,268	4,264
			2	0,260	4,133
				0,252	4,003
			3	0,156	4,875
				0,151	4,712
2	0,2508	0,1248	1	0,308	4,916
				0,311	4,965
			2	0,259	4,117
				0,284	4,525
			3	0,147	4,581
				0,157	4,907
Média	0,251	-	-	-	4,593 ± 0,382

* Ensaios realizados com diluição 1:5, excepto no ensaio 3 onde a diluição foi de 1:10
 ** [P] (mg/L) = 3,2613 x Abs (880 nm) – 0,0213

3.1.3 – Balanço hídrico ao tanque E

3.1.3.1 – Introdução

O balanço hídrico inclui diversas componentes, tal como indicado na equação 15. A componente de acumulação (dv/dt) pode ser especialmente importante nos casos de ocorrência de precipitação ou de forte evapotranspiração, caso em que a acumulação assume valores negativos.

No caso de não serem consideradas trocas de massa com as águas subterrâneas, tal como se verifica nas ZHC devido à utilização de tela impermeabilizante, o balanço hídrico a uma zona húmida pode traduzir-se pela expressão 15 (Kadlec e Wallace, 2008):

$$\frac{dv}{dt} = Q_{in} - Q_{out} + P \cdot A - ET \cdot A \quad (15)$$

Em que:

A = área superficial da zona húmida (m^2);

ET = evapotranspiração (m/dia);

P = precipitação (m/dia);

Q_{in} = caudal de entrada na ZH (m³/dia);

Q_{out} = caudal de saída na ZH (m³/dia);

t = tempo (dia);

V = volume de água no interior do leito

Às correntes de entrada podem ainda juntar-se esgotos pluviais e de enxurrada, assim como de correntes da queda de neve.

A evapotranspiração, tal como já foi referido, afecta directamente a carga hidráulica dos leitos construídos. Quanto maior for a temperatura ambiente, maior será a evapotranspiração e menor a carga hidráulica, ao longo do leito.

A carga hidráulica é um parâmetro importante no funcionamento das ZHC para tratamento de efluentes e define-se como o caudal volumétrico de alimentação da ZHC por unidade de área superficial da unidade (equação 16). Para menores valores de carga hidráulica, o tempo de residência no interior do leito será maior (equação 20) e o grau de remoção de poluentes também.

$$Q_H = \frac{Q}{A} \quad (16)$$

Em que:

Q_H = Carga hidráulica (L/dia.m⁻²)

Q = Caudal (L/dia)

A = Área superficial da unidade (m²)

Nos picos de calor a forte evapotranspiração que se verifica aumenta o tempo de retenção nos leitos através da diminuição do seu caudal de saída. Isto porque as perdas de água ocorrem essencialmente por evapotranspiração, que inclui a evaporação a partir da superfície do leito e a transpiração pelas partes aéreas das plantas.

Estas componentes dependem da radiação solar incidente e da temperatura do ar, entre outras. A temperatura do ar, ou a sua humidade relativa, pode ser determinada utilizando a técnica do psicrómetro. Esta é uma técnica simples, também designada como a técnica do termómetro húmido (ou termómetro molhado) e que se baseia na utilização simultânea de dois termómetros; um húmido e outro seco (figura 34) (Peixoto, 1993).

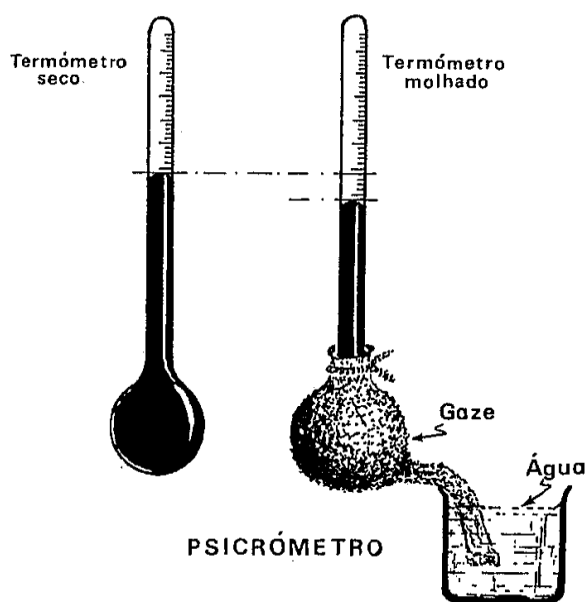


Figura 34 – O psicrómetro é constituído pelo termómetro seco, que mede a temperatura do ar, e pelo termómetro molhado, cuja temperatura é menor, a não ser quando a atmosfera está saturada (Peixoto, 1993).

A temperatura do termómetro molhado tem em conta o arrefecimento devido à evaporação de água, proveniente da gaze molhada, que envolve o bolbo do termómetro de mercúrio (Peixoto, 1993). A partir da diferença de temperaturas medidas nos dois termómetros, um seco e outro molhado, avalia-se a percentagem de humidade existente na atmosfera, relativamente à situação de saturação completa. Esta percentagem designa-se humidade relativa e o seu valor pode obter-se a partir de cartas psicrométricas (figura 39), conhecendo as temperaturas referidas anteriormente.

Com o objectivo de ilustrar a importância das diversas componentes do balanço hídrico, e as possíveis consequências na eficiência das ZHC, foram medidos caudais de alimentação e de saída do tanque E, para dois períodos do dia (manhã e tarde), assim como feitas medições da humidade relativa e da temperatura. Estes dois factores afectam o desempenho do sistema, nomeadamente através da taxa de evapotranspiração.

3.1.3.2 – Materiais e métodos

Para realizar o balanço hídrico à unidade piloto E, foram medidos caudais de entrada e saída, para dois períodos do dia.

Estes caudais foram medidos, colocando-se um recipiente junto à mangueira onde pinga o efluente tratado, contabilizando-se o tempo através de um cronómetro, e medindo o volume recolhido através da sua massa, considerando a densidade igual à da água.

A humidade relativa foi determinada através de um psicrómetro, que é composto por dois termómetros. Um deles está em volta em gaze que é previamente molhada com água destilada e mede a temperatura húmida, o outro termómetro mede a temperatura em seco. Com estas duas temperaturas, e através de uma carta psicrométrica, é possível determinar a percentagem de humidade no ar. Foram feitas medições da humidade relativa para os dias 12 e 26 de Abril.

Durante o dia 12 de Abril de 2013 determinou-se a humidade relativa do ar, da parte da manhã e da parte da tarde. Colocou-se o psicrómetro junto ao tanque E (figura 35), molhou-se com água destilada a gaze do termómetro húmido (figura 36), deixou-se a temperatura dos dois termómetros estabilizar, e registou-se os valores. O tempo de estabilização é determinado com o auxílio de um temporizador de corda.



Figura 35 – Registo fotográfico para determinação da humidade relativa.



Figura 36 – Pormenor do temporizador (à esquerda); extremidades dos termómetros em seco e húmido (à direita).

3.1.3.3 – Resultados obtidos e discussão

Os valores obtidos para os caudais de alimentação e de saída do tanque E encontram-se representados na figura 37. Estes, assim como as respectivas variações em relação à alimentação encontram-se na tabela 13.

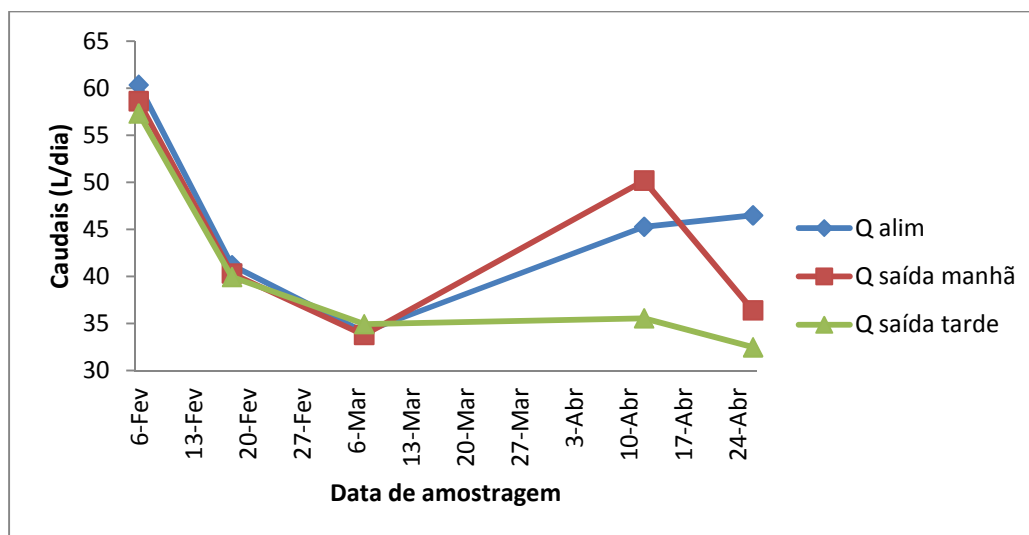


Figura 37 – Representação gráfica da variação do caudal de alimentação e de saída do tanque E.

Tabela 13 – Valores obtidos para o balanço hídrico ao tanque E.

Data da amostragem	T (°C); H (%) (manhã)	T (°C); H (%) (tarde)	Q alimentação (L/dia)	Q saída (L/dia) (manhã)	Q saída (L/dia) (tarde)	Varição Q saída (*) (%) (manhã)	Varição Q saída (*) (%) (tarde)
06/02/2013	10,0; 85	12,0; 63	60,34	58,61	57,31	-3	-5
18/02/2013	10,0; 98	14,0; 75	41,18	40,32	39,94	-2	-3
07/03/2013	13,0; 95	18,0; 77	34,08	33,79	34,94	-1	2,5
12/04/2013	14,0; 80	20,0; 70	45,28	50,18	35,56	11	-21
26/04/2013	17,3; 72	22,9; 60	46,48	36,40	32,49	-20	-30
(*) Variação Q saída = (Q saída – Q alimentação)/ Q alimentação x 100% Temperaturas da manhã medidas entre as 9-10h; temperaturas da tarde medidas entre as 12-14h. H = humidade relativa							

Pode-se verificar, a partir da tabela 13, que no dia 18 de Fevereiro, da parte da manhã, a humidade relativa (98%) é bastante elevada. Quando a humidade está perto dos 100% significa que o ar está saturado de água e que vai ocorrer, ou ocorreu, precipitação. Durante a madrugada deste dia choveu justificando este valor elevado. No dia 7 de Março a humidade relativa da parte da manhã também é elevada (95%), isto verificou-se porque no dia 6 de Março ocorreu precipitação prolongando-se durante a madrugada de dia 7 de Março.

Tal como se pode verificar a partir da figura 37 e da tabela 13, as maiores variações no caudal de saída relativamente ao caudal de entrada ocorrem da parte da tarde e especialmente para o mês de Abril.

As variações negativas dizem respeito à diminuição do caudal de saída, em relação à alimentação, e são essencialmente devidas à evapotranspiração. Esta variação é bastante significativa para o dia 26 de Abril, para o qual se verifica uma diminuição de 30% no caudal de saída, da parte da tarde.

A maior amplitude de variação, durante o período de amostragem, verificou-se no dia 12 de Abril, com um aumento de 11% do caudal de saída, da parte da manhã e uma diminuição de 30% da parte da tarde (tabela 13). Relativamente a este dia foram feitas medições com maior regularidade, cujos registos se encontram na tabela 14 e a respectiva representação gráfica na figura 38.

O aumento de caudal de saída da parte da manhã deve-se ao efeito da chuva acumulada, que ocorreu durante todo o dia 11 de Abril. Da parte da tarde o efeito da evapotranspiração sobrepôs-se originando uma diminuição de 30% no caudal de saída, em relação ao caudal de alimentação, e uma diminuição de 41% em relação ao caudal da manhã. A equalização dos caudais de entrada e saída ocorreu perto das 13h (figura 38).

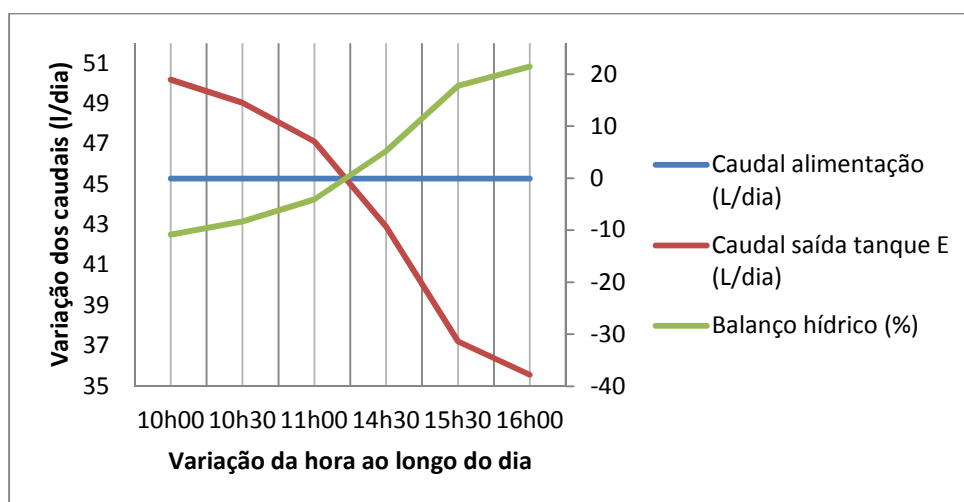


Figura 38 – Representação gráfica da variação dos caudais de alimentação e tanque, ao longo do dia 12 de Abril de 2013. Caudal de alimentação igual a 45,28 L/dia.

Tabela 14 – Resultados obtidos para o balanço hídrico ao tanque com enchimento de calcário.

Data	Hora	T °C	Q saída tanque E (L/dia)	Balanço hídrico ao tanque (%)	Q médio saída tanque E (L/dia)	Carga hidráulica (*) (L/dia.m ²)	Humidade relativa (%)
12/04/2013 (manhã)	10h00	14,0	50,18	- 10,82	48,78	49,27	80
	10h30	14,5	49,04	- 8,30			
	11h00	15,0	47,12	- 4,06			
12/04/2013 (tarde)	14h30	19,0	42,91	5,23	38,56	38,95	70
	15h30	19,5	37,22	17,80			
	16h00	20,0	35,56	21,47			

Balanço hídrico = (Q entrada – Q saída) / (Q entrada) x 100%
 (*) Carga hidráulica = Q / área superficial do tanque; A = 0,99 m²
 Q alimentação = cte = 45,28 l/dia (45,84 L/dia.m²)

A diminuição da humidade relativa do ar, do período da manhã para o período da tarde deve-se ao facto do aumento da temperatura. Este aspecto favorece o aumento da evapotranspiração.

A humidade relativa foi obtida pela técnica do termómetro húmido. Na figura 39 um exemplo da determinação do valor da percentagem da humidade relativa do ar, para as

15h30 do dia 26 de Abril, recorrendo-se a uma carta psicrométrica. A intercepção entre as linhas correspondentes às temperaturas dos termómetros seco e húmido fornece a leitura da humidade relativa, que no caso exemplificado é de 60%.

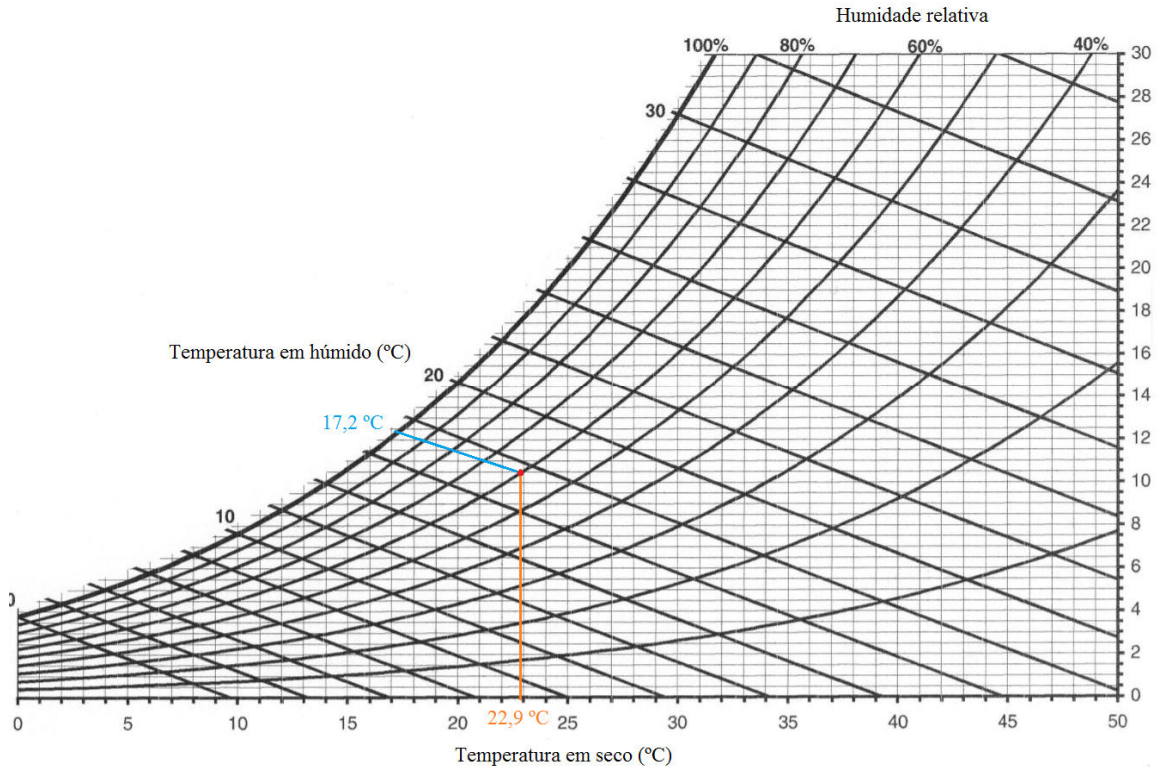


Figura 39 – Exemplo da determinação da humidade relativa para o dia 26 de Abril às 15h30.

No âmbito das ZHC, a carga hidráulica é um parâmetro de operação mais adequado do que o caudal, uma vez que quanto maior for a área superficial maior será a capacidade de tratamento, em termos de caudal, para a mesma carga hidráulica. Este parâmetro é também importante para comparar eficiências de diferentes ZHC, com áreas e/ou caudais de alimentação diferentes.

Neste sentido, e com objectivo de comparar resultados de anos anteriores, procurou ajustar-se a rotação de funcionamento da bomba peristáltica de alimentação ao tanque E, por forma a obter-se uma carga hidráulica de alimentação semelhante a anos anteriores. Os valores obtidos relativamente a estes ensaios encontram-se na tabela 15.

Actualmente a bomba encontra-se a funcionar a 13 rpm, que é a rotação que permite uma carga de alimentação semelhante às dos anos anteriores. O valor médio obtido para

2013, até Maio, foi de 41 ± 10 L/dia.m⁻². Para o ano de 2012 o valor obtido foi de 40 ± 4 L/dia.m⁻² (Mateus et al., 2012 b).

Tabela 15 – Registo do caudal de saída para o tanque de alimentação.

Data	Funcionamento da bomba peristáltica (rpm)	Média Q (L/dia)	Carga Hidráulica (*) (L/dia.m ²)
10/11/2012	10	46,84	47,31
06/02/2013	10	60,34	60,95
18/02/2013	7	41,18	41,60
26/02/2013	6	31,68	32,00
07/03/2013	6	34,08	34,42
16/05/2013	12	34,25	34,60
29/05/2013	13	40,02	40,42

* Carga hidráulica = Média do caudal / área superficial do tanque
Área superficial = 0,110 m x 0,90 m = 0,99 m²

3.2 – Unidades piloto com enchimento de argila expandida – Tanques A e C

3.2.1 – Fósforo nas plantas

Em relação a estas duas unidades foi apenas analisado o teor de fósforo presente nas partes aéreas e feita a comparação com o valor correspondente às macrófitas podadas do tanque E. O tanque A tem enchimento de argila Filtralite NR 3/8 e o tanque C tem enchimento de Filtralite MR 3/8.

O interesse deste estudo deve-se ao facto de haver alguma variabilidade no teor de fósforo presente nas partes aéreas das macrófitas, dependendo de vários factores, entre os quais a concentração deste elemento nos efluentes a tratar. Estas duas unidades estão em funcionamento há mais de 10 anos e o desenvolvimento das raízes dos caniços rebentaram os tanques impedindo a continuação da alimentação com efluente e o fornecimento de fósforo às plantas. Assim, e por forma a evitar a morte das plantas, estas unidades foram regadas apenas com água da torneira, a partir de Abril de 2012.

3.2.2 – Materiais e métodos

Em Dezembro de 2012 foram podadas as partes aéreas dos caniços e preparadas amostras para análise de acordo com os métodos já referidos na secção 3.1.

A partir da biomassa das partes aéreas foi estimada a massa de raízes e a respectiva acumulação em fósforo. O método foi o mesmo que se utilizou na secção 3.1.2 para estimar a massa das raízes dos caniços do tanque E.

3.2.3 – Resultados obtidos e discussão

A massa total de biomassa seca podada do tanque A foi de 4,188 kg e o respectivo teor em fósforo foi de 0,124%. Para o tanque C, os valores correspondentes foram de 5,618 kg e de 0,101%. A estes valores correspondem uma acumulação de fósforo nas partes aéreas de 5,19 g e de 5,67 g, respectivamente.

Os valores obtidos são inferiores aos correspondentes para o tanque E. Neste, a percentagem de fósforo presente nas partes aéreas foi de 0,183%. Este valor é cerca de 32% superior ao valor obtido para o tanque A e cerca de 45% superior ao valor obtido para o tanque C.

O valor estimado de raízes produzidas foi de 3,25 kg para o tanque A e de 4,41 kg para o tanque C. A esta biomassa corresponde uma acumulação de 5,10 g e 6,92 g, respectivamente.

Para além da questão da idade das plantas poder afectar a sua capacidade de fixação de nutrientes, uma vez que as macrófitas do tanque E tinham 3 anos e as dos tanques A e C tinham mais de 10 anos, estes resultados reflectem a flexibilidade e capacidade de adaptação das macrófitas a efluentes com diferentes cargas de nutrientes. Este é um aspecto importante uma vez que as macrófitas representam um contributo importante na remoção de poluentes das ZHC.

3.3 – Unidades piloto com enchimento de tijolo – Tanques T₁ e T₂

Em Janeiro de 2013 foram instaladas duas novas unidades piloto, constituídas por tanques de PVC idênticos ao instalado em 2009, com enchimento de fragmentos de tijolo vermelho. Relativamente a estas duas unidades, foi pesada a massa de fragmentos de tijolo e determinado o volume de vazios do leito.

Para além disto, e da caracterização do material de enchimento, já referida na secção 1, foram realizados ensaios hidráulicos com o objectivo de determinar a curva de distribuição de tempos de residência, e o correspondente tempo médio de residência, assim como o número de tanques equivalentes ao modelo dos tanques em série (NTIS). No entanto, para não sobrecarregar esta secção com demasiada informação, o que poderia comprometer a compreensão do trabalho realizado, foi considerada a secção 3.4 relativa aos ensaios hidráulicos.

3.3.1 – Montagem e monitorização das unidades piloto

3.3.1.1 – Materiais e métodos

As unidades são constituídas em tanques de PVC com capacidade igual à do tanque E (dimensões 0,90m x 1,10 m largura x 0,56 m profundidade). O enchimento foi colocado até a altura de 50 cm. Na figura 40 encontra-se um esquema com as respectivas dimensões para estas unidades piloto.

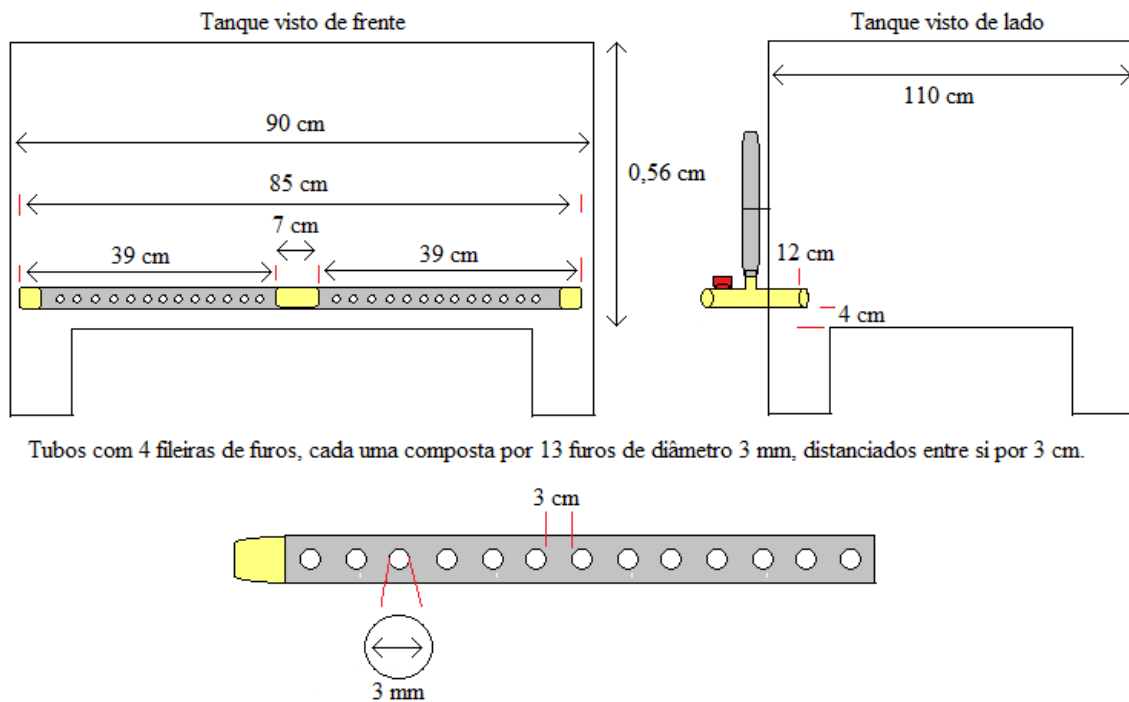


Figura 40 – Esquema da unidade piloto com as respectivas tubagens e torneira.



Figura 41 – Unidades piloto montadas em 2013, antes do início do seu funcionamento (à esquerda); pormenor do interior de um tanque mostrando a tubagem perfurada para drenagem e escoamento do efluente tratado (à direita).



Figura 42 – Início da colocação do enchimento de tijolo nas novas unidades piloto (à esquerda). Pormenor da colocação de fragmentos de tijolo debaixo do tubo para este não ceder (à direita).



Figura 43 – Novas unidades piloto com o enchimento de fragmentos de tijolo e sistema de alimentação colocado.

Após o enchimento dos tanques, foi calculado o volume total (vazios e material de enchimento), tendo em conta as dimensões dos tanques e a altura do enchimento no seu interior. Após a colocação do material de enchimento determinou-se a percentagem de espaços vazios existentes no leito (porosidade do leito), adicionando e medindo o efluente necessário até se atingir a altura de 50 cm correspondente ao volume do enchimento.

A percentagem de vazios, ou porosidade, ϵ , foi calculada a partir da expressão 17:

$$\epsilon = \frac{\text{volume de vazios}}{\text{volume do leito}} \quad (17)$$

Foi ainda determinada a densidade do leito, na literatura da especialidade designada como *bulk density*, a partir da expressão 18.

$$\rho_{bulk} = \frac{\text{massa de enchimento (kg)}}{\text{volume total do leito (L)}} \quad (18)$$

3.3.1.2 – Resultados obtidos e discussão

Cada uma das unidades piloto com enchimento de fragmentos de tijolo foi cheia com 650 kg deste material, até uma altura de 50 cm, isto correspondendo a um volume do leito de 495 L.

A partir da expressão 17, e para um volume adicionado de 230 L, o volume de vazios determinado foi de 46,5 %, ou seja, uma porosidade de 0,465. A densidade do leito, determinada a partir da expressão 18, foi de 1,31 g/cm³.

A montagem dos leitos e a determinação da sua porosidade ficou concluída no dia 15 de Março de 2013. No entanto, uma ruptura num dos tanques obrigou à sua reparação e ao adiamento do funcionamento em contínuo e da respectiva monitorização, assim como, à realização dos ensaios hidráulicos previstos. Deste modo, este trabalho iniciou-se apenas em finais de Maio.

Devido ao problema descrito no parágrafo anterior foram apenas realizados dois ensaios ao fósforo total. Estas análises foram realizadas no dia 14 e 24 de Maio de 2013, de acordo com as técnicas descritas anteriormente, e os resultados obtidos encontram-se na tabela 17.

De modo análogo à secção 3.1.1.2, determinou-se a percentagem de remoção de fósforo para estas duas unidades piloto (tabela 16), obtendo-se uma remoção cerca de 70,9% de fósforo para o tanque T₁ e uma remoção de 68,6% para o tanque T₂.

Tabela 16 – Determinação da % de fósforo removido do efluente nos tanques T₁ e T₂.

	Tanque T ₁		Tanque T ₂		Alimentação	
	[P] (mg/L)	[P] (mg/mês)	[P] (mg/L)	[P] (mg/mês)	[P] (mg/L)	[P] (mg/mês)
Maio	3,95	4891,8	4,26	5282,4	13,55	16802,0
% remoção P	70,9		68,6			

Tabela 17 – Resultados obtidos para a concentração de fósforo total no efluente dos tanques T₁ e T₂.

Data	Tanque T ₁			Tanque T ₂		
	ABS [880 nm]	[P] (mg/L) (*)	pH	ABS [880 nm]	[P] (mg/L) (*)	pH
14/05/2013	0,128	1,98	8,06	0,162	2,53	8,54
24/05/2013	0,369	5,91	8,04	0,374	5,99	7,89
(*) P (mg P/L) = (3,2613 × Abs (880 nm) – 0,0213) × 5						

3.4 - Ensaios hidráulicos para as unidades piloto T1 e T2

3.4.1 – Modelação matemática

A eficiência das ZHC para tratamento de efluentes depende de diversos factores já referidos anteriormente, tais com o material de enchimento, no caso dos sistemas com escoamento subsuperficial, as plantas utilizadas, as condições ambientais do local e a ainda de outros mais directamente relacionados com o dimensionamento do sistema.

O correcto dimensionamento da ZHC é fundamental para a sua eficácia e bom funcionamento. Para isto são importantes os estudos preliminares realizados em unidades

piloto e à escala laboratorial, sempre com as limitações decorrentes do factor de escala e da extrapolação para sistemas à escala real, assim como a modelação matemática dos processos de degradação de poluentes que ocorrem nas ZHC para tratamento de efluentes.

Os modelos matemáticos disponíveis são diversos e variáveis em pressupostos e grau de complexidade. A maior parte dos processos biológicos que ocorrem nas zonas húmidas são razoavelmente descritos através de cinéticas de primeira ordem, pelo que uma das abordagens mais simples e frequentes consiste em considerar o processo global de degradação de poluentes traduzido por um modelo matemático de primeira ordem.

Considerando uma cinética de primeira ordem e o escoamento em pistão no interior do leito, as dimensões da ZHC podem ser determinadas a partir da expressão 19 (Kadlec e Wallace, 2008).

$$\frac{C_0}{C_i} = e^{-kT \cdot \tau_t} \quad (19)$$

$$\tau_t = \frac{V}{Q} = \frac{\epsilon \cdot h \cdot A}{Q} \quad (20)$$

Em que:

C_i = concentração do poluente à entrada do leito (mg/L);

C_o = concentração do poluente à saída do leito (mg/L);

KT = constante cinética de degradação do poluente, à temperatura T (dia⁻¹);

T = Temperatura média do leito (°C);

τ_t = tempo de residência nominal ou teórico (tempo de retenção hidráulico nominal) (dias);

V = volume de vazios do leito (m³);

Q = caudal de efluente a tratar (m³/dia);

ϵ = porosidade do leito (-);

h = altura da coluna de água no leito (m);

A = área superficial do leito (m²).

A partir da expressão 19 é possível prever qual a quantidade de poluente removido, para um determinado tempo retenção, ou por outro lado, saber qual o tempo de retenção necessário para se obter um determinado grau de depuração.

Kadlec e Knight (1996) propuseram uma alteração ao modelo da expressão 19, com vista a incluir uma concentração de fundo (*background concentration*), C^* , que dá conta de uma quantidade de poluente que não se consegue remover.

O valor de C^* depende das condições específicas de cada leito, pois contabiliza substâncias geradas no leito durante o processo de depuração das águas, libertação de substâncias pelos sedimentos e ainda alguma quantidade de poluente não degradável (Lu et al., 2009).

$$\frac{C_0 - C^*}{C_i - C^*} = e^{-kT \cdot \tau} \quad (21)$$

Na literatura da especialidade são indicados vários valores médios de C^* , para diversos poluentes e que podem ser utilizados em estimativas de projecto (Kadlec e Wallace, 2008).

3.4.1.1 – Modelo dos tanques em série – NTIS

Embora os modelos referidos anteriormente considerem um escoamento tipo pistão no interior do leito, em situações reais o escoamento faz-se com maior ou menor grau de mistura e com maior ou menor afastamento das situações ideais de pistão puro e mistura perfeita. Assim, ao invés de se considerar o fluxo em pistão e a expressão para determinação de parâmetros de projecto, uma outra abordagem considera o leito constituído por vários tanques em série, de igual volume, determinando-se o número destes tanques (N) através da avaliação experimental das condições hidrodinâmicas no interior do leito e do posterior ajuste a um modelo teórico (modelo NTIS; modelo de N tanques em série). O valor de N é o parâmetro de ajuste deste modelo (Kadlec e Knight, 1996).

Levenspiel (1972) demonstrou que, de acordo com o modelo dos tanques em série, a distribuição de tempos de residência no interior dos leitos construídos pode traduzir-se pela expressão 22.

$$G(t) = \frac{N}{\tau(N-1)!} \times \left(\frac{N \cdot t}{\tau}\right)^{N-1} \times e^{\left(\frac{-N \cdot t}{\tau}\right)} \quad (22)$$

Em que:

N = número de tanques em série; é o parâmetro do modelo (-);

τ = tempo médio de residência no leito; para o total dos N tanques (dias);

t = tempo de residência no leito, para a fracção de fluido correspondente a G(t) (dias).

A partir dos resultados de ensaios hidráulicos realizados com traçadores é possível obter a curva experimental de distribuição de tempos de residência (E(t); expressão 24), a partir da qual se determina o tempo de residência médio real, τ , e o posterior ajuste à curva teórica dada pela função G(t), permite retirar o valor de N. O valor de τ define-se matematicamente a partir da expressão 23 e pode determinar-se por integração numérica (Kadlec e Wallace, 2008):

$$\tau = \int_0^{\infty} t \cdot E(t) dt \quad (23)$$

3.4.1.2 – Distribuição de tempos de residência

A distribuição do tempo de residência é caracterizada como o tempo que demoram os elementos da água a percorrer a zona húmida. Estes elementos atravessam a zona húmida em vários tempos, tanto devido a percorrerem caminhos paralelos ou por causa de a mistura ser dispersiva. Em qualquer dos casos, a curva de distribuição dos tempos de residência tem uma forma aproximadamente sinusoidal (Kadlec e Wallace, 2008).

O tipo de plantas e o seu estado de desenvolvimento condicionam o tipo de escoamento ao longo dos leitos. Um dos melhores métodos para determinação e análise do percurso de escoamento nas zonas húmidas construídas, é utilizando a avaliação da distribuição do tempo de residência hidráulico através do método por impulsão de um

traçador, geralmente utilizado em processos de engenharia química (Chazarenc et al., 2003).

Este método é geralmente utilizado para a determinação de reactores químicos com fluxo não ideal. Normalmente também são utilizados dois reactores ideais: o reactor com fluxo pistão e o reactor com fluxo contínuo em estado estacionário. Todos os reactores podem ser considerados, teoricamente, como uma combinação de múltiplos reactores em série com fluxo ideal em estado estacionário (Chazarenc et al., 2003).

Para a determinação dos tempos de residência (DTR), são geralmente utilizadas técnicas experimentais de estímulo-resposta, através da utilização de uma substância designada traçador. Este traçador é injectado na corrente de alimentação do reactor, analisando-se a evolução da sua concentração ao longo do tempo, à saída do reactor.

As ZHC podem considerar-se reactores biológicos e a utilização de traçadores é a técnica utilizada para o estudo das suas características hidrodinâmicas. Para obter determinações rigorosas é fundamental escolher um traçador adequado. A substância escolhida para desempenhar este papel, deve obedecer a alguns critérios (Lemos et al., 2002):

- Deve ser uma substância inerte nas condições de operação do reactor, ou seja, não deve reagir com nenhum reagente, produto, ou outra substância presente no reactor, incluindo as próprias paredes do reactor;
- Deve ser estável, não se decompondo nas condições reaccionais;
- Não deve ser adsorvido em sólidos presentes no reactor (como catalisadores) nem nas paredes do reactor;
- Deve ser facilmente detectado, por meios simples, na corrente de saída do reactor;
- Não deve alterar o comportamento hidrodinâmico do reactor;
- Deve ter densidade e viscosidade semelhantes às da mistura reaccional.

Tabela 18 – Exemplo de traçadores utilizados e meios para a determinação da sua concentração.

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

A injeção em impulso é a forma de introdução do traçador mais utilizada, pois permite a determinação imediata da DTR. Injecta-se de modo instantâneo (tempo de injeção muito inferior ao tempo de residência no reactor), uma quantidade fixa de traçador. É importante que o tempo de injeção seja mínimo por forma a não perturbar a hidrodinâmica normal do reactor (Lemos et al., 2002).

É possível relacionar a concentração do traçador à saída, com a sua concentração à entrada, ou seja, a partir da curva de distribuição de concentrações ($C(t)$) determina-se a distribuição de tempos de residência ($E(t)$). A função $E(t)$ corresponde à fracção de traçador com tempo de residência igual a t . Para cada instante t , a fracção de fluido/traçador que deixa o reactor é dada pela expressão 24 (Kadlec e Wallace, 2008):

$$E(t) = \frac{Q \times C(t)}{M} \quad (24)$$

Em que:

$E(t)$ = fracção de fluido/traçador com tempo de residência igual a t (min^{-1})

Q = caudal de saída do reactor (suposto constante, estado estacionário EE) (L/min);

$C(t)$ = concentração de traçador à saída do reactor no instante t (g/L);

M = quantidade total de traçador introduzida com o impulso (g).

No caso de caudal constante a expressão anterior reduz-se a (Kadlec e Wallace, 2008):

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t)dt} \quad (25)$$

Na maior parte dos casos, a recuperação do traçador à saída do reactor não é de 100%. Isto pode ser particularmente verdade no caso de leitos de macrófitas, onde pode haver absorção de parte do traçador pelas plantas.

Assim, uma forma de contornar esta questão consiste em determinar o valor de M , após a realização dos ensaios com o traçador, a partir da expressão 26 (Kadlec e Wallace, 2008). A quantidade total de traçador utilizada pode ser definida como:

$$M = \int_0^{\infty} dM = \int_0^{\infty} Q \times C(t) dt \quad (26)$$

Isto significa que o desconhecimento da quantidade total de traçador injectado não invalida a determinação experimental da curva de distribuição de tempos de residência, ou seja, a quantidade de traçador utilizada, pois esta pode obter-se a partir da curva $C(t)$, por integração numérica, à semelhança do que se verifica para o valor de τ .

Quando existem porções de traçador com tempos de residência muito longos relativamente ao tempo de residência médio, a curva de distribuição de tempos de residência apresenta uma cauda que se pode prolongar no tempo, dificultando a determinação exacta do tempo de saída do último elemento de fluido e originando erros de truncatura quando se faz a integração numérica (Kadlec e Wallace, 2008; Lemos et al., 2002).

Os ensaios hidráulicos são importantes para a determinação de parâmetros de projecto relativamente às ZHC para tratamento de efluentes. Normalmente recorre-se à utilização de um traçador e à avaliação de alguma propriedade em relação a este traçador, à saída da ZHC.

Neste trabalho utilizou-se a condutividade eléctrica de uma solução de cloreto de sódio. Para isso foi necessário determinar previamente uma recta de calibração para soluções de concentração conhecida, cuja condutividade foi determinada num condutivímetro Toledo do modelo Seven easy.

3.4.2 – Recta de calibração para a concentração de traçador

3.4.2.1 – Materiais e métodos

Preparou-se uma solução-mãe de NaCl (solução traçador) onde foram diluídas 20,41 g em 500 ml de água destilada. Através da solução-mãe de NaCl, pipetou-se 10,0 ml para um balão volumétrico de 1000 ml de onde se prepararam 5 padrões (0,008; 0,02; 0,04; 0,08 e 0,1 g/L) para a realização da recta de calibração (figura 44).

Para cada uma das soluções padrão referidas anteriormente foi medida a condutividade e feito o ajuste a uma recta.

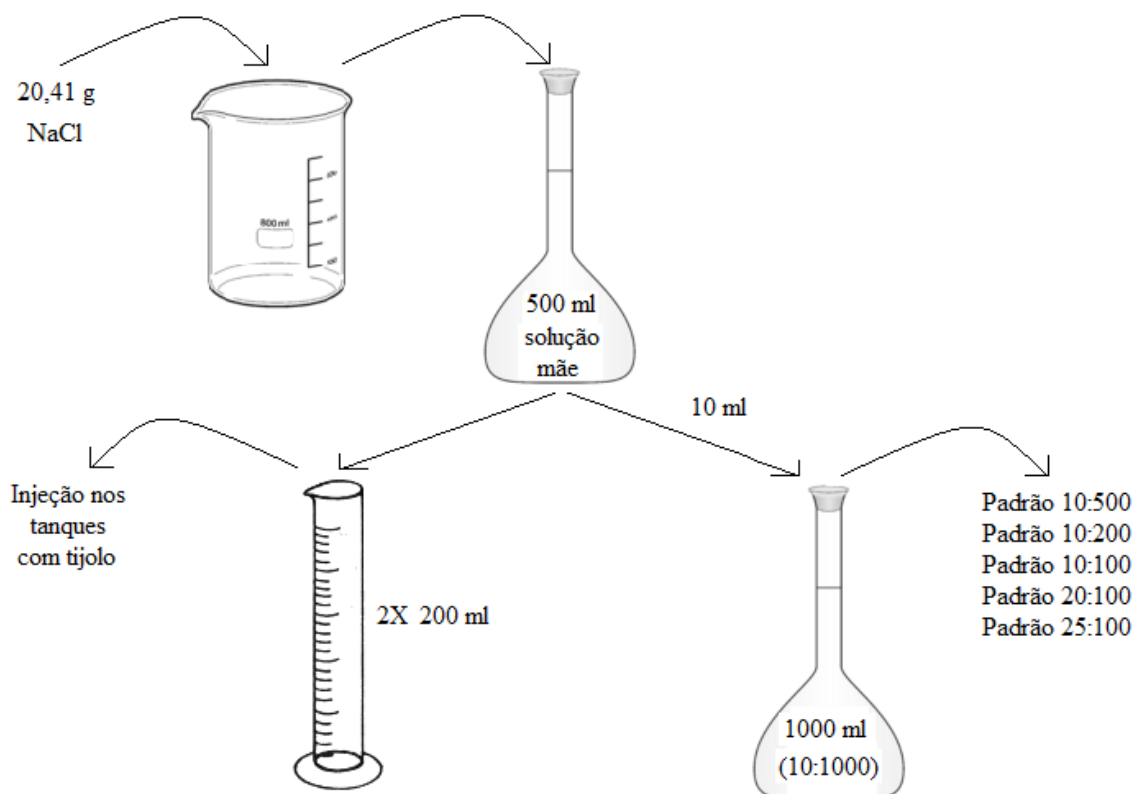


Figura 44 – Esquema da montagem laboratorial da preparação da solução traçador e dos padrões para a construção da recta de calibração.

3.4.2.2 – Resultados obtidos e discussão

Na figura 45 e na tabela 19 encontram-se os valores experimentais relativos à determinação da recta de calibração. O ajuste da condutividade em função da concentração de cloreto de sódio deu origem à recta de calibração que consta na expressão 27.

$$[NaCl] = 0,0007 \times [Condutividade] - 0,0019 \quad (27)$$

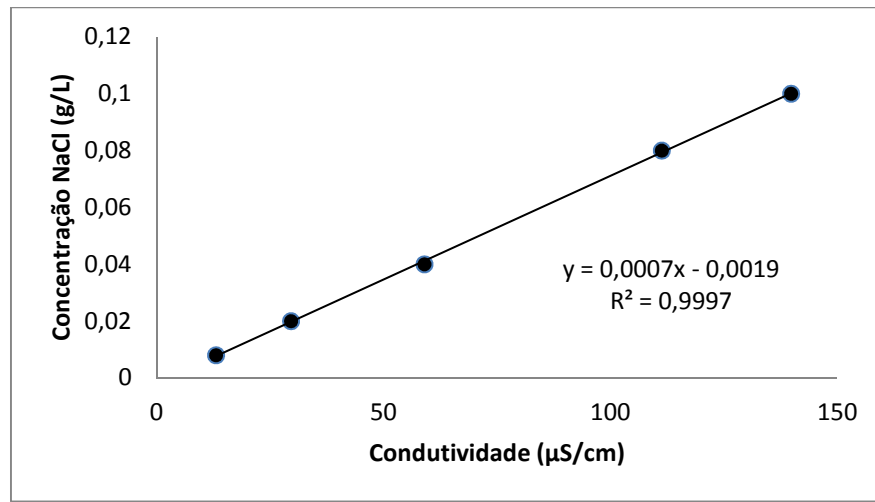


Figura 45 – Representação gráfica da construção da recta de calibração da condutividade em função da concentração de NaCl.

Tabela 19 – Registo do valor da condutividade para os vários padrões de concentração conhecida.

Condutividade (µS/cm)	Concentração NaCl (g/L)
13,07	0,008
29,6	0,02
59,0	0,04
111,3	0,08
139,8	0,1

3.4.3 – Curva de distribuição de tempos de residência

Neste trabalho determinou-se a curva experimental para a distribuição de tempos de residência e posteriormente fez-se ajuste a um modelo teórico. Para a determinação da curva experimental introduziu-se um impulso de cloreto de sódio, na tubagem de alimentação, a jusante da bomba peristáltica.

3.4.3.1 – Materiais e métodos

Para a determinação da curva experimental introduziu-se um impulso de cloreto de sódio, na tubagem de alimentação, a jusante da bomba peristáltica. O volume de solução de traçador utilizada em cada tanque foi de 200 ml, o que corresponde a uma quantidade total de 8,164 g de cloreto de sódio.

Foram recolhidas regularmente amostras, à saída dos tanques e posteriormente analisadas para a concentração de cloreto de sódio, utilizando o condutivímetro e a respectiva recta de calibração. As amostras recolhidas foram pesadas e determinado o correspondente caudal horário, considerando a densidade da solução igual a 1,0. O tempo de recolha das amostras foi de 10 minutos. A quantidade total de traçador recuperado foi determinada por integração numérica da expressão 26, referida na secção 3.4.1.2 Utilizou-se a regra dos trapézios.

Com a quantidade total de traçador recuperada e os valores da concentração de traçador recolhidos ao longo do tempo, determinou-se a função de distribuição experimental (expressão 25, da secção 3.4.1.2). Por integração numérica da função de distribuição $E(t)$ determinou-se o tempo de residência médio real no interior do leito, τ .

3.4.3.2 – Ajuste ao modelo dos tanques em série – NTIS

Utilizando o valor determinado experimentalmente para o tempo de residência médio, τ , fez-se o ajuste dos valores experimentais de $E(t)$ ao modelo dos tanques em série, para o qual a função de distribuição dos tempos de residência é definida a partir da expressão 22 referida na secção 3.4.1.1.

O melhor ajuste entre as duas curvas foi avaliado com base na menor soma dos quadrados dos erros, tendo como parâmetro de ajuste o número de tanques, N . O quadrado do erro, para cada instante t , define-se como:

$$(E(t) - G(t))^2 \quad (28)$$

3.4.3.3 – Resultados obtidos e discussão

Nas figuras 46 e 47 encontram-se o ajuste ao modelo dos tanques em série, os valores determinados encontram-se nas tabelas 20 e 21. O número de tanques que conduziu a um melhor ajuste, ou seja, menor erro, foi de 4. Para este número de tanques obteve-se o menor quadrado do erro, que foi de 0,000236 para o tanque T₁ e de 0,000123 para o tanque T₂.

Os tempos de residência médios determinados experimentalmente foram de 3,30 dias para o tanque T₁ e de 3,03 para o tanque T₂. Esta desigualdade deve-se a uma diferença no caudal de alimentação, que é ligeiramente superior para o tanque T₂. E ainda a um ligeiro abatimento do leito do tanque T₁, o que motivou uma maior proximidade entre o efluente subsuperficial e a atmosfera, e um conseqüente maior aumento de evaporação.

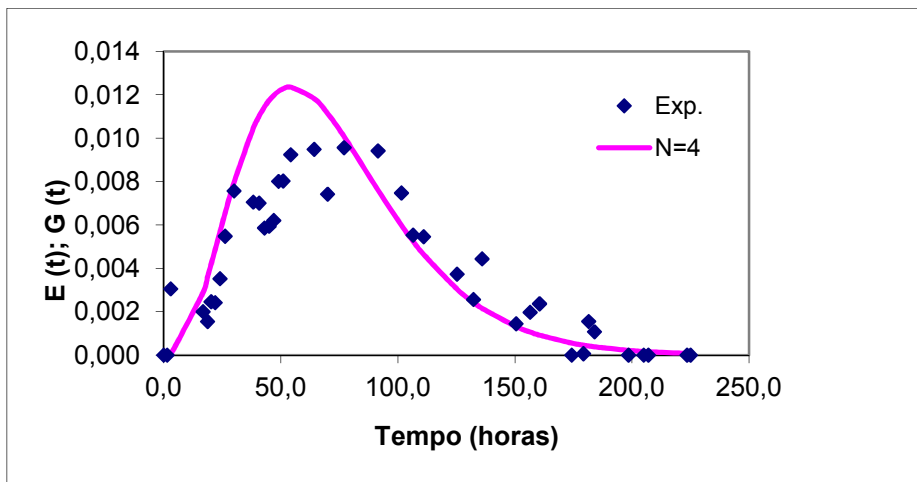


Figura 46 – Representação gráfica do ajuste ao modelo dos tanques em série para a unidade piloto T₁.

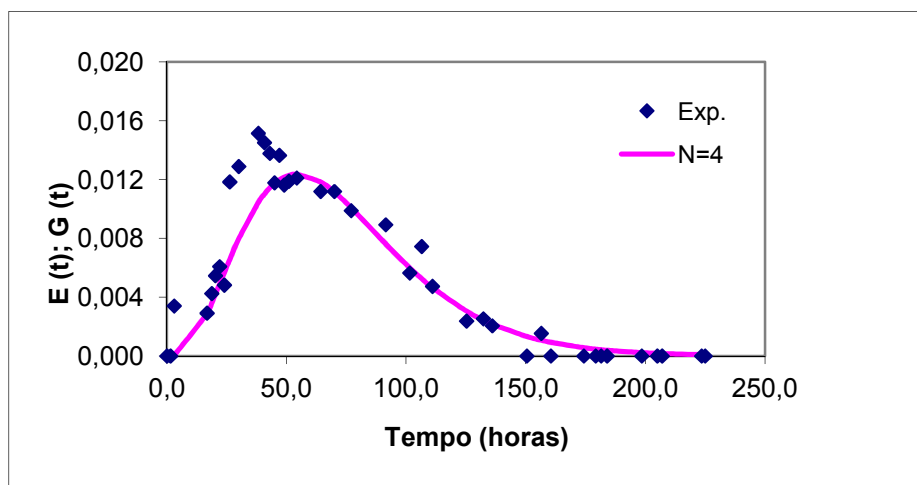


Figura 47 – Representação gráfica do ajuste ao modelo dos tanques em série para a unidade piloto T₂.

Da quantidade total de traçador injectada em cada um dos tanques (8,164 g), recuperou-se 72% no tanque T₁ (5,880 g) e 82% (6,720 g) no tanque T₂.

Estes valores estão dentro das gamas obtidas noutros estudos hidráulicos com traçadores. Consideram-se válidos os ensaios com recuperações mínimas de 50% do traçador injectado (Kadlec e Wallace, 2008).

A percentagem de remoção de fósforo obtida para o mês de Maio para o tanque T₁ foi ligeiramente superior ao valor obtido para o tanque T₂ (tabelas 20 e 21). Estes valores estão em concordância com os tempos de residência médios correspondentes.

O tempo de residência médio obtido para o tanque T₁ foi ligeiramente superior ao valor obtido para o tanque T₂, o que está de acordo com resultados obtidos por outros investigadores. Para maiores tempos de residência o grau de remoção de poluentes é superior (Kadlec e Wallace, 2008).

A forma assimétrica das curvas de distribuição de tempos de residência (experimental e ajuste), com uma cauda para tempos mais longos, assim como um valor de tempo de residência médio experimental inferior ao valor teórico previsto pela expressão 20, indicam a existência de um volume activo de leito inferior ao teórico, o que corresponde a zonas mortas no interior do leito. Estas zonas diminuem a eficácia do tratamento porque não promovem o contacto entre o efluente a tratar e o enchimento.

Uma forma de diminuir a existência de zonas mortas será aumentar a carga hidráulica. No entanto, este aumento exige estudos mais pormenorizados pois pode ser demasiada e conduzir a tempos de residência baixos e consequentemente diminuir a eficácia da ZHC.

Tabela 20 – Resultados determinados para o tempo de residência e da quantidade de traçador recuperada para o tanque T₁.

Tempo (h)	Tanque T ₁					
	σ ($\mu\text{S/cm}$)	[NaCl] ^(*) (mg/L)	Q (L/h)	M	E ₁ (t)	G ₁ (t)
0,00	0	0,00	0,000	0,000	0,0000	0,0000
1,50	475	0,00	1,647	0,000	0,0000	0,0000
3,00	489	9,79	1,831	0,246	0,0030	0,0000
16,75	487	8,33	1,411	0,024	0,0020	0,0000
18,75	485	6,87	1,320	0,014	0,0015	0,0029
20,25	490	10,52	1,373	0,025	0,0025	0,0036
22,00	500	17,82	0,797	0,028	0,0024	0,0042
24,00	506	22,20	0,932	0,047	0,0035	0,0049
26,25	505	21,47	1,501	0,121	0,0055	0,0057
30,00	519	31,68	1,405	0,367	0,0076	0,0065
38,25	515	28,76	1,441	0,104	0,0071	0,0079
40,75	516	29,49	1,396	0,093	0,0070	0,0104
43,00	518	30,95	1,113	0,069	0,0059	0,0110
45,00	522	33,87	1,031	0,070	0,0059	0,0114
47,00	534	42,63	0,856	0,073	0,0062	0,0117
49,00	535	43,36	1,086	0,094	0,0080	0,0120
51,00	530	39,71	1,188	0,153	0,0080	0,0121
54,25	530	39,71	1,368	0,543	0,0092	0,0123
64,25	532	41,17	1,355	0,321	0,0095	0,0123
70,00	533	41,90	1,041	0,305	0,0074	0,0118
77,00	535	43,36	1,297	0,815	0,0096	0,0111
91,50	533	41,90	1,321	0,554	0,0094	0,0101
101,50	521	33,14	1,325	0,220	0,0075	0,0076
106,50	532	41,17	0,790	0,146	0,0055	0,0060
111,00	520	32,41	0,989	0,457	0,0055	0,0052
125,25	498	16,36	1,341	0,154	0,0037	0,0046
132,25	507	22,93	0,656	0,056	0,0026	0,0030
136,00	505	21,47	1,214	0,378	0,0044	0,0024
150,50	484	6,14	1,383	0,051	0,0014	0,0022
156,50	493	12,71	0,910	0,046	0,0020	0,0013
160,50	490	10,52	1,322	0,191	0,0024	0,0011
174,25	473	0,00	1,382	0,000	0,0000	0,0009
179,25	476	0,30	1,237	0,001	0,0001	0,0006
181,50	485	6,87	1,328	0,023	0,0016	0,0005
184,00	482	4,68	1,349	0,092	0,0011	0,0004
198,50	473	0,00	1,485	0,000	0,0000	0,0004
205,00	474	0,00	1,620	0,000	0,0000	0,0002
207,00	465	0,00	1,356	0,000	0,0000	0,0002
223,50	448	0,00	1,847	0,000	0,0000	0,0002
225,00	434	0,00	1,408	0,000	0,0000	0,0000
			Total M =	5,880	$\tau =$	3,30
σ = condutividade						
^(*) concentração calculada a partir da recta: condutividade = 0,0007 x [NaCl] – 0,0019						

Tabela 21 – Resultados determinados para o tempo de residência e da quantidade de traçador recuperada para o tanque T₂.

Tempo (h)	Tanque T ₂					
	σ ($\mu\text{S/cm}$)	[NaCl] ^(*) (mg/L)	Q (L/h)	M	E ₂ (t)	G ₂ (t)
0,00	0	0,00	0,000	0,000	0,0000	0,0000
1,50	478	0,00	1,702	0,000	0,0000	0,0000
3,00	490	10,52	1,909	0,276	0,0034	0,0000
16,75	490	10,52	1,630	0,034	0,0029	0,0000
18,75	498	16,36	1,531	0,038	0,0043	0,0029
20,25	504	20,74	1,550	0,056	0,0055	0,0036
22,00	513	27,30	1,312	0,072	0,0061	0,0042
24,00	504	20,74	1,370	0,064	0,0048	0,0049
26,25	535	43,36	1,607	0,261	0,0118	0,0057
30,00	541	47,73	1,589	0,626	0,0129	0,0065
38,25	550	54,30	1,641	0,223	0,0152	0,0079
40,75	548	52,84	1,616	0,192	0,0145	0,0104
43,00	545	50,65	1,600	0,162	0,0138	0,0110
45,00	545	50,65	1,369	0,139	0,0118	0,0114
47,00	562	63,06	1,273	0,161	0,0137	0,0117
49,00	543	49,19	1,392	0,137	0,0116	0,0120
51,00	542	48,46	1,443	0,227	0,0119	0,0121
54,25	538	45,55	1,564	0,712	0,0121	0,0123
64,25	533	41,90	1,572	0,379	0,0112	0,0123
70,00	534	42,63	1,545	0,461	0,0112	0,0118
77,00	529	38,98	1,493	0,844	0,0099	0,0111
91,50	522	33,87	1,552	0,526	0,0089	0,0101
101,50	505	21,47	1,550	0,166	0,0057	0,0076
106,50	520	32,41	1,352	0,197	0,0075	0,0060
111,00	503	20,01	1,394	0,398	0,0047	0,0052
125,25	488	9,06	1,547	0,098	0,0024	0,0046
132,25	495	14,17	1,054	0,056	0,0025	0,0030
136,00	487	8,33	1,451	0,175	0,0021	0,0024
150,50	471	0,00	1,574	0,000	0,0000	0,0022
156,50	485	6,87	1,321	0,036	0,0062	0,0013
160,50	470	0,00	1,472	0,000	0,0000	0,0011
174,25	464	0,00	1,596	0,000	0,0000	0,0009
179,25	463	0,00	1,497	0,000	0,0000	0,0006
181,50	460	0,00	1,567	0,000	0,0000	0,0005
184,00	460	0,00	1,604	0,000	0,0000	0,0004
198,50	461	0,00	1,733	0,000	0,0000	0,0004
205,00	453	0,00	1,406	0,000	0,0000	0,0002
207,00	446	0,00	1,517	0,000	0,0000	0,0002
223,50	440	0,00	2,119	0,000	0,0000	0,0002
225,00	423	0,00	1,690	0,000	0,0000	0,0000
			Total M =	6,720	$\tau =$	3,03

σ = condutividade
^(*) concentração calculada a partir da recta: condutividade = 0,0007 x [NaCl] – 0,0019

CAPÍTULO III – CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

1 CONCLUSÕES

As principais linhas orientadoras deste trabalho consistiram na montagem e monitorização de ZHC para tratamento de efluentes, particularmente no que diz respeito à remoção de fósforo. Foram estudadas unidades com fragmentos de tijolo vermelho e com fragmentos de calcário Moleanos.

A monitorização da remoção de fósforo na unidade piloto com enchimento de fragmentos de calcário Moleanos mostra um ligeiro aumento do desempenho desta unidade, a partir do terceiro ano de vida. A percentagem total de remoção de fósforo pelo sistema, enchimento, microrganismos e plantas, durante o ano de 2012 foi de 52,27% e durante o período de 2013 monitorizado (Janeiro-Maio) foi de 57,56%. Em período homólogo do ano anterior a percentagem de remoção foi de 50,17%.

Isto fica a dever-se, certamente, ao desenvolvimento das macrófitas, actualmente com quatro anos, e da comunidade microbiana instalada. Os microrganismos e as plantas presentes nos leitos favorecem a remoção de poluentes e prolongam o seu tempo de vida útil, para além das previsões baseadas apenas nos estudos laboratoriais.

Para o mês de Maio de 2013 a remoção média de fósforo situou-se nos 74,91%. Este valor mais elevado, relativamente aos meses anteriores, deve-se ao aumento da temperatura, que favorece os processos de remoção e fixação de fósforo e é um período em que as macrófitas se encontram em fase de maior crescimento.

A poda e análise das partes aéreas dos caniços permitiu concluir que cerca de 5% do fósforo presente no efluente foi removido por estas. Por estimativa, avaliou-se em pouco mais de 3% o fósforo removido e fixado nas raízes das macrófitas. Em termos globais, a remoção pelas plantas, para o ano de 2012, foi cerca de 8%. Este é um valor pouco significativo em termos de quantidade de fósforo removido, mas a presença das plantas cria condições favoráveis à remoção daquele, e de outros elementos.

Estas condições confirmam-se pela constatação de que o tempo de vida útil dos leitos em condições reais, e em unidades piloto, vai para além das previsões baseadas em estudos

laboratoriais que não contabilizam nem avaliam o efeito da presença de plantas e de outros organismos.

Com base em estudos de adsorção realizados em 2009 previa-se um esgotamento das capacidades da remoção de fósforo em poucos meses. Isto reforça a importância da realização de estudos prévios em unidades piloto com vista a avaliação das reais capacidades dos leitos e à determinação de parâmetros de projecto, necessários à implementação de unidades à escala real.

Neste trabalho foram montadas duas unidades novas com enchimento de fragmentos de tijolo vermelho, as unidades T_1 e T_2 . A monitorização da remoção de fósforo nestas unidades foi realizada apenas para o mês de Maio. Foram obtidas percentagens de remoção de 70,9% e 68,6% para as unidades T_1 e T_2 , respectivamente. Estes valores reforçam as expectativas de utilização deste material em ZHC para remoção de fósforo.

Para as unidades novas foram realizados ensaios hidráulicos com vista à avaliação O tempo de residência médio obtido foi de cerca de 3 dias e o número equivalente de tanques em série foi de 4. O número de tanques obtido é o dobro do valor obtido em estudos anteriores, para a unidade piloto com enchimento de calcário Moleanos, o que indica uma maior proximidade do escoamento em pistão através do leito com enchimento de fragmentos de tijolo. Este é um factor que favorece o melhor desempenho dos leitos com enchimento para remoção de poluentes.

O desenvolvimento das raízes das macrófitas poderá criar condições para maior aproximação ao escoamento pistão e assim criar ainda melhores desempenhos nestes leitos.

Os resultados obtidos neste trabalho permitem concluir que os fragmentos de tijolo vermelho apresentam boas potencialidades de utilização como material de enchimento em ZHC para remoção de fósforo, apresentado, pelo menos nesta fase inicial da monitorização, uma percentagem de remoção bastante promissora. Para além disto, a hidrodinâmica aproxima-se mais do escoamento em pistão do que se verificou para a unidade E, com fragmentos de calcário. Este facto deve-se às características dos materiais em causa, particularmente à sua granulometria. A maior parte dos fragmentos de calcário tem dimensões que variam entre os 32 e os 45 mm, enquanto que a máxima dimensão dos

fragmentos de tijolo é cerca de 14 mm. Isto permite uma maior compactação nos leitos com tijolo.

Fica assim confirmada a possibilidade, e necessidade, de se utilizarem desperdícios e resíduos em ZHC para remoção de poluentes. Estes resíduos e desperdícios poderão assim ser encarados, não como um problema, mas como uma mais valia em termos ambientais.

Os resultados obtidos reforçam ainda a necessidade de se realizarem estudos a longo prazo, por exemplo em unidades piloto, uma vez que as zonas húmidas são sistemas complexos cuja previsão de comportamento apenas a partir de ensaios laboratoriais, completamente alheios aos processos biológicos, não produz resultados fiáveis para utilização em projectos de ZHC para tratamentos de efluentes.

2 SUGESTÃO PARA TRABALHO FUTURO

Indicam-se de seguida algumas sugestões para trabalho futuro e cujos resultados poderão contribuir para um melhor conhecimento dos fenómenos que ocorrem nas zonas húmidas construídas, com vista à sua optimização enquanto unidade de tratamento para águas residuais. A saber:

- Avaliação das capacidades adsorventes de outros materiais e desperdícios, incluindo misturas;
- Avaliação da capacidade dos fragmentos de tijolo como substrato para fixação de plantas e o seu efeito na taxa de remoção de fósforo;
- Avaliação do contributo da remoção de fósforo para outras espécies de plantas e com misturas de plantas;
- Avaliação da taxa de adsorção de nutrientes e de crescimento de plantas em unidades piloto alimentados com águas residuais e com água potável;
- Avaliação do teor de fósforo, entre outros nutrientes, em vários troços ao longo do leito;
- Determinação e identificação do tipo de microrganismos existentes no leito em relação ao tipo de plantas cultivadas e em relação ao tipo de material de enchimento do leito;
- Avaliação do contributo da remoção de fósforo para leitos construídos com enchimento de mistura de vários desperdícios;
- Avaliação do efeito de vários tipos de plantas na evapotranspiração do leito;
- Realização de estudos hidráulicos, particularmente distribuição de tempos de residência, para diferentes cargas hidráulicas.

BIBLIOGRAFIA

- Adewumi, J.R., Ilemobade, A.A. e Van Zil, J.E., 2010, *Treated wastewater reuse in South Africa: Overview, potencial and challenges*, Resources, Conservatiton and Recycling, 55, p.p. 221-231
- Alexéev, V., 1983, *Análise quantitativa*, 3ª edição, p.p. 384, Editora Livraria Lopes da Silva, Porto, 3ª edição, (Tradução de Albano Pinheiro e Melo)
- APHA, AWWA, WPCP, 1992, *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association, USA, 18th Edition
- 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), p.p. 4222-4246
- Bhakta, J.N. e Munekage, Y., 2009, *Ceramic as a potential tool for water reclamation: A concise review*, Journal of Environmental Protection Science, Vol. 3, p.p. 147-162
- Brix, H., 1994, *Functions of macrophytes in constructed wetlands*, Water Science Technologys, 29 (4), p.p. 71-78
- Chazarenc, F., Merlin, G. e Gonthier, 2003, Y., *Hydrodynamics of horizontal subsurface flow constructed wetlands*, Ecological Engineering, 21, p.p. 165-173
- 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, p.p. 381-392
- Diogo, E.M.S., 2012, *Utilização de Algas na Produção de Bioetanol*, Trabalho final de Mestrado, Instituto Politécnico de Tomar, Tomar
- DL n° 198/2008 de 8 de Outubro
- DL n° 236/1998, Diário da Republica – I Série-A, N° 176 – 1-8-1998, Capítulo VI, anexo XVIII, anexo XXII
- Directiva Comunitária 98/15/CEE de 27 de Fevereiro de 1998
- Drizo, A., Frost, C.A., Grace, J. e Smith, K.A., 1999, *Physico-chemical screening of phosphate removing substrates for use in constructed wetland systems*, Pergamon, 33 (17), p.p. 3595-3603
- 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 Environmental, 380, p.p. 247-258

Kadlec, R.H. e Knight, R.L., 1996, *Treatment wetlands*, Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, 1st edition

Kadlec, R.H., 2006, *Water temperature and evapotranspiration in surface flow wetlands in hot arid climate*, *Ecological Engineering*, 26, p.p. 328-340

Kadlec, R.H. e Wallace, S.D., 2008, *Treatment wetlands*, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, USA, 2nd edition,

Knowles, P., Dotro, G., Nivala, J. e García, J., 2011, *Clogging in subsurface-flow treatment wetlands: Occurrence and contributing factors*, *Ecological Engineering*, 37, p.p. 99-112

Lee, K.H., Ishikawa, T., McNiven, S.J., Nomura, Y., Hiratsuka, A., Sasaki, S., Arikawa, Y. e Karube, I., 1999, *Evaluation of chemical oxygen demand (COD) based on coulometric determination of electrochemical oxygen demand (EOD) using a surface oxidized copper electrode*, *Analytica Chimica Acta*, 398, p.p. 161-171

Lemos, F., Lopes, J.M. e Ribeiro, F.R., 2002, *Reactores químicos*, IST Press, Instituto Superior Técnico, Lisboa

Levenspiel, O., 1972, *Chemical reaction engineering*, John Wiley and Sons, New York, 1st edition.

Lu, S.Y., Wu, F.C., Lu, Y.F., Xiang, C.S., Zhang, C.S. e Jin, C.X., 2009, *Phosphorus removal from agricultural runoff by constructed wetland*, *Ecological Engineering*, 35, p.p. 402-409

Mann, R.A. e Bavor, H.J., 1993, *Phosphorus removal in constructed wetlands using gravel and industrial waste substrata*, *Water Science Technology*, 27 (1), p.p. 107-113

Marecos do Monte, H. e Albuquerque, A., 2010, *Reutilização de águas residuais*. Série Guias Técnicos, nº14, 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 removal by expanded clay – six years of pilot-scale constructed wetlands experience*, *Water Environmental Research*, 82 (2), p.p. 128-137

Mateus, D.M.R., Vaz, M.M.N. e Pinho, H.J.O., 2012 a, *Fragmented limestone wastes as a constructed wetland substrate for phosphorus removal*, *Ecological Engineering*, 41, p.p. 65-69

Mateus, D.M.R., Pinho, H.J.O. e Vaz, M.M.N., 2012 b, *Zonas húmidas construídas: Uma alternativa sustentável para tratamento de águas residuais*, XIX Congresso da Ordem dos Engenheiros, 19-20 Outubro, Lisboa

Matos, A.T., Monaco, P.A.V., Folli, C.P.D., Pellini, S. e Arantes, S.B., 2011, *Concentração de macronutrientes e de sódio na parte aérea de espécies vegetais, cultivadas de forma consorciada e em diferentes posições em sistemas alagados construídos*, Engenharia na Agricultura, 19 (2), Março/Abril

Mavioso, J. F., 2010, *Tratamento de águas residuais através de leitos de macrófitas*, Trabalho final de Mestrado, Instituto Superior Técnico, Setembro, Lisboa

Metcalf e Eddy, 1987, *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse*, Tata McGraw-Hill Publ. Comp. Ltd., New Delhi, 2nd edition

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*

Peixoto, J.P., 1993, *A água na atmosfera e o ambiente*, Instituto de Promoção Ambiental, Ministério do Ambiente e Recursos Naturais, p.p. 79-81, Novembro

Perera, P. e Baudot, B., 2001, *Processos extensivos de tratamento das águas residuais adaptados a pequenas e médias aglomerações (500-5.00 habitantes equivalentes) – Aplicação da Directiva 91/271 do Conselho de 21 de Maio de 1991 relativa ao tratamento de águas residuais urbanas*, Serviços das Publicações Oficiais das Comunidades Europeias, Luxemburgo

Pinho, H., Custódio, P., Lobato, A. e Mateus, D., 2007, *Avaliação da capacidade da remoção de fósforo pela calcite. Aplicação em sistemas de tratamento de águas residuais*, Tecnologia da água, Edição III-2007, p.p. 36-40

Sakadevan, K. e Bavor, H.J., 1998, *Phosphate adsorption characteristics of soils, slags and zeolite to be use as substrates in constructed wetlands systems*, Water Research, 32 (2), p.p. 393-399

Seco, T.C., Duarte, A.A.L.S., Peres, J.A. e Bentes, I., 2008, *Avaliação do desempenho de sistemas de leito de macrófitas no tratamento de águas residuais domésticas*, Engenharia Civil, Universidade do Minho, 33, p.p. 163-174

Shang, B., Ao, L., Hu, C. e Song, J., 2011, *Effectiveness of vegetation on phosphorus removal from reclaimed water by a subsurface flow wetland in a coastal area*, Journal of Environmental Sciences, 23, p.p. 1594-1599

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, p.p. 49-53

Sousa, J.T., Haandel, A.C. e Guimarães, A.V.A., 2001, *II-057 – Acumulação de Fósforo em Sistemas Wetlands*, 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 16-21 Setembro, João Pessoa – Paraíba, Brasil

Søvik, A.K. e Kløve, B., 2005, *Phosphorus retention processes in shell sand filter systems treating municipal wastewater*, *Ecological Engineering*, 25, p.p. 168-182

Tomás, J., Mateus, D. e Pinho, H., 2005, *Avaliação da capacidade de remoção de fósforo por diferentes minerais*, Actas do VIII Congresso Nacional de Engenharia do Ambiente, Maia

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, Instituto Politécnico de Tomar, Tomar

Vohla, C., Kõiv, M., Bavor, H.J., Chazarenc, F. e Mander, Ü., 2011, *Filter materials for phosphorus removal from wastewater in treatment wetlands – A review*, *Ecological Engineering*, 37, p.p. 70-89

Voz, J.D.; 2004, *Potencial of bamboo in phytoremediation – the Portuguese technology*, VII World Bamboo Congress, Março, Índia

White, S.A., Taylor, M.D., Albano, J.P., Whitwell, T. e Klaine, S.J., 2011, *Phosphorus retention in lab and field-scale subsurface-flow wetlands treating plant nursery runoff*, *Ecological Engineering*, 37, p.p. 1968-1976

ANEXOS

ANEXO A

Determinação da massa volumétrica e volume de sólidos pelo método do picnómetro

Quando se coloca um sólido dentro de água o seu peso diminui devido à força de impulsão. Esta impulsão é igual ao peso do volume de água deslocada. O volume da água deslocada é igual ao volume do sólido.

Matematicamente calcula-se:

$$I = \text{peso sólido seco} - \text{peso sólido dentro água}$$

(A.1)

$$I = [M_1 - (M_2 - M_3)] \times g$$

(A.2)

Esta impulsão é numericamente igual ao peso do volume da água deslocada, ou seja:

$$I = m_w \times g$$

(A.3)

$$I = \rho_w \times V_{\text{sólido}} \times g$$

(A.4)

Em que:

I – impulsão (N);

m_w – massa de água deslocada pelo sólido (kg);

g – aceleração gravítica (m/s^2);

$V_{\text{sólido}}$ – volume do sólido (m^3).

A partir da equação anterior (A.4) podemos obter o volume de sólidos:

$$V_{\text{sólido}} = \frac{I}{\rho_W \times g} \quad (\text{A. 5})$$

Substituindo a impulsão pela respectiva equação A.3, vem:

$$V_{\text{sólido}} = \frac{[M_1 - (M_2 - M_3)]}{\rho_W} \quad (\text{A. 6})$$

Sabendo que a expressão matemática da densidade para os sólidos é:

$$\rho_{\text{sólidos}} = \frac{\text{massa sólido}}{\text{volume do sólido}} \quad (\text{A. 7})$$

Substituindo a massa do sólido pelo respectivo valor (M_1) e a expressão do volume (A.7) obtém-se finalmente a expressão para a densidade dos sólidos, a que diz respeito a norma portuguesa NP EN 1097-6/2003:

$$\rho_{\text{sólido}} = \frac{M_1}{\frac{M_1 - (M_2 - M_3)}{\rho_W}} \quad (\text{A. 8})$$

Em que:

M_1 - massa do provete seco na estufa (kg);

M_2 - massa do picnómetro + água + provete (kg);

M_3 - massa do picnómetro + água (kg);

V - volume do picnómetro (m^3);

ρ_W - massa volúmica da água à temperatura do ensaio (kg/m^3).

ANEXO B

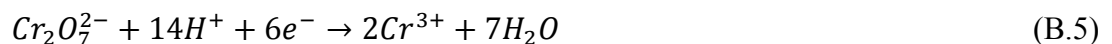
Semi-reacções de oxidação-redução

O acerto das semi-reacções de oxidação-redução em meio ácido e os correspondentes cálculos estequiométricos que permitem calcular a equivalência entre gramas de oxigénio e as gramas de outro agente oxidante, diferente do oxigénio, encontram-se indicadas de seguida.

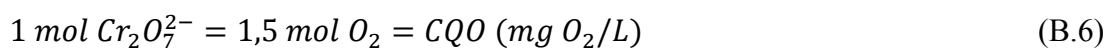
Acerto da semi-reacção de redução do oxigénio:



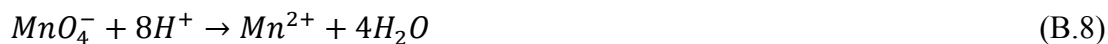
Acerto da semi-reacção de redução do dicromato:



Pela equação anterior, a equivalência do CQO, verifica-se que cada dicromato consome 6 electrões (para produzir Cr^{3+} e oxidar a matéria orgânica) e cada oxigénio consome 4 electrões; assim 1 mole de $Cr_2O_7^{2-}$ é quimicamente equivalente a 1,5 moles de O_2 . Ou seja, a carência química de oxigénio corresponde a 1 mole de dicromato, e correspondente massa, ou a 1,5 moles de oxigénio, e correspondente massa (equação B.6).



Acerto da semi-reacção de redução do permanganato:



Equivalência em CQO:



Ou seja, a carência química de oxigénio corresponde a 1 mole de permanganato, e correspondente massa, ou a 1,25 moles de oxigénio, e correspondente massa (equação B.12).



ANEXO C

Macrófitas: Relação entre a produtividade das partes aéreas e a massa de raízes

A partir de dados retirados de Kadlec e Wallace (2008) (tabela C.1 e tabela C.2), da massa das partes aéreas e da massa das raízes, obtidas para o caniço e outras macrófitas, fizeram-se representações gráficas (figuras 26 e 27) que se ajustaram a duas rectas, a fim de obter equações que relacionem as duas variáveis anteriores.

Tabela C.1 – Massa das partes aéreas e massa das raízes para o caniço (Kadlec e Wallace, 2008)

	Massa partes aéreas (kg/m ²)	Massa raízes (kg/m ²)	OBSERVAÇÕES
Caniço	1,11	1,26	águas não residuais
	1,99	1,18	tratamento secundário
	5,25	3,89	tratamento primário
	10,80	8,7	tratamento lixiviado aterro

Tabela C.2 – Massa das partes aéreas e massa das raízes para vários tipos de macrófitas (Kadlec e Wallace, 2008, pág. 71).

	Massa partes aéreas (kg/m ²)	Massa raízes (kg/m ²)	OBSERVAÇÕES
CANIÇO	1,11	1,26	águas não residuais; caniço
+	1,78	2,9	tratamento secundário; tabúa
TABUA	1,99	1,18	tratamento secundário; caniço
+	2,38	1,2	tratamento primário; junco
JUNCO	5,25	3,89	tratamento primário; caniço
	5,602	3,817	tratamento primário; tabúa
	5,538	4,86	tratamento primário; tabúa
	10,8	8,7	tratamento lixiviado aterro; caniço

ANEXO D

Reagentes químicos e equipamentos utilizados ao longo do estágio

Tabela D.1 – Lista dos reagentes químicos utilizados ao longo do trabalho.

Nome do reagente	Fórmula química	Marca	Massa molar (g/mol)	Pureza mínima (%)
Ácido oxálico	$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	Fluka	126,07	99,0
Permanganato de potássio	$KMnO_4$	AnalaR	158,03	99,5
Persulfato de amónio	$(NH_4)_2S_2O_8$	Riedel-de Haën	228,20	98,0
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	Panreac PA	98,08	95,0
Hidróxido de sódio	$NaOH$	JMGS	40,00	98,7
Ácido nítrico	HNO_3	Riedel-de haen	63,01	65
Cloreto de sódio	$NaCl$	Panreac PA	58,44	99,5
Solução padrão nitrato sódio	$NaNO_3$	MERCK	1000 mg/L	
Ácido bórico	H_3BO_3	Pronalab	61,83	99,93
Persulfato de potássio	$K_2S_2O_8$	Panreac PA	270,33	98
2,6-dimetilfenol	$C_8H_{10}O$	Fluka	122,17	≥ 98

Preparação do reagente combinado utilizado no procedimento para a determinação do fósforo total: preparou-se pela mistura de 50 ml de ácido sulfúrico 5 N, 5 ml de tartarato de potássio e antimónio, 15 ml de molibdato de amónio e 0,528 g em 30 ml de água destilada de ácido ascórbico. Os reagentes são adicionados pela ordem indicada, misturou-se bem após a adição de cada reagente, e aguardou-se que a mistura retomasse a temperatura ambiente. O reagente combinado é estável durante cerca de 4 horas.

Os materiais e equipamentos utilizados nos procedimentos descritos ao longo deste trabalho são:

- Material de uso corrente de laboratório
- Mufla: Select-Horn P Selecta
- Autoclave: LaboControle, modelo WOLF, tipo S-ECZ, 230 V
- Medidor de pH: Crison, modelo micro pH 2000, 220 V, 50-60 Hz
- Espectrofotómetro: DR Lange, modelo Cadas 100, tipo LPG240, 220 V, 50 Hz
- Balança: Kern 572-57 (para a análise granulométrica do tijolo)
- Balança: Chyo, modelo MJ-3000, 200 mA, 19 V
- Estufa: WTC binder, tipo 15053300002020, 220 V, 50/60 Hz
- Condutivímetro: Metler Toledo, modelo SevenEasy