

Aplicação de Pântanos Artificiais e Tecnossolos no Tratamento de Águas Residuais Provenientes de Uma Indústria Vinícola

Ana Isabel Ferreira Simões da Silva

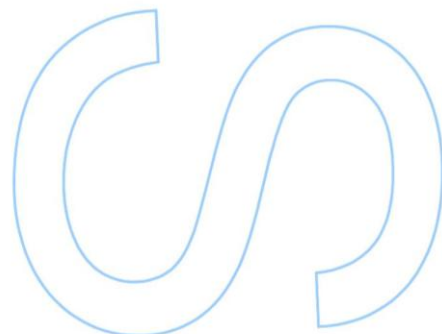
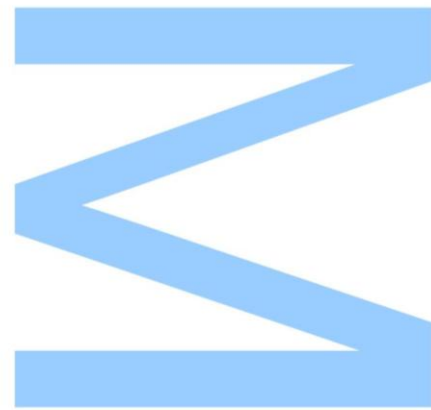
Mestrado em Ciências e Tecnologia do Ambiente
Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território
2016

Orientador

Professor Doutor Felipe Vázquez, Professor Catedrático, Universidade de Santiago de Compostela

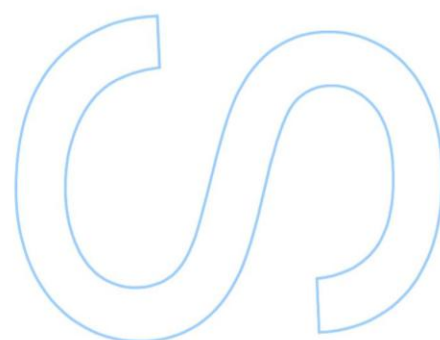
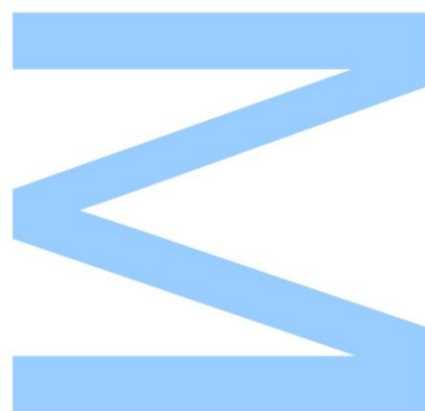
Coorientador

Professor Doutor Xose Luis Otero, Departamento de Edafologia e Química Agrícola da Universidade de Santiago de Compostela





Todas as correções determinadas pelo júri, e só essas, foram efetuadas.
O Presidente do Júri,
Porto, ____/____/____



AGRADECIMENTOS

Os meus sinceros agradecimentos a quem contribuiu para a realização da minha tese de mestrado:

Ao meu orientador, Diretor do Laboratório de Tecnología Ambiental do Instituto de Investigações Tecnológicas e Departamento de Edafologia e Química Agrícola da Universidade de Santiago de Compostela (DEQA-USC), Professor Doutor Felipe Macías Vázquez, pela possibilidade de desenvolver a presente tese de mestrado, pela orientação, pelo conhecimento transmitido, sugestões feitas durante a realização da tese e por colocar todos os meios à disposição para a realização deste trabalho.

Ao Professor Doutor Xose Luis Otero, meu co-orientador no DEQA-USC, pela orientação, apoio, disponibilidade, conhecimento transmitido, correções e sugestões feitas durante a realização da tese.

Aos proprietários e funcionários da adega “Pazo de Señorans” por tornarem possível o estudo nas suas instalações.

À Junta da Galiza pela ajuda concedida ao grupo de investigação do qual fiz parte (GI-1245) e a qual financiou, em grande medida, este trabalho experimental.

Ao David Romero pelo apoio na realização de todas as fases da parte experimental do trabalho, pela paciência na explicação dos métodos analíticos, pelo conhecimento partilhado e sua experiência em Laboratório.

À Dra. Carmen Pérez Llaguno pela coordenação de todo o trabalho e manutenção dos equipamentos laboratoriais, sem os quais seria impossível a realização da fase experimental desta tese.

À Maria Santiso pelo apoio na realização do fracionamento de fósforo nos solos e sua experiência em Laboratório.

Ao Paco Casás pela ajuda na realização de alguns passos da parte experimental desta tese.

Ao Dr. José Ramón Verde pela informação útil fornecida para o desenvolvimento desta tese.

Ao José Andrés Pena pela ajuda em algumas fases da parte experimental do trabalho.

À Solange, Thaís e Íria pela amizade e bons momentos partilhados no laboratório e fora dele.

E porque os últimos são sempre os primeiros: à minha mãe, ao meu pai e ao meu irmão que me deram sempre o seu apoio incondicional e que sempre acreditaram em mim. À minha cunhada e amiga Mara Silva por toda a ajuda e apoio na realização desta tese.

Ao Pedro por toda a amizade, compreensão e apoio nos bons e maus momentos.

E aos meus amigos de longa data, pelos momentos bem passados e experiências partilhadas.

RESUMO

Os avanços tecnológicos e industriais, bem como o aumento exponencial da população, são fatores preponderantes na geração de águas industriais com uma quantidade cada vez mais elevada de componentes tóxicos. A disposição dos efluentes industriais, concretamente os provenientes de indústrias vinícolas, em riachos, rios e solos, envolve riscos inaceitáveis para o ambiente sendo que os tratamentos convencionais existentes para o tratamento deste tipo de águas residuais estão já obsoletos no que toca à eficaz remediação de alguns parâmetros que envolvem risco para os aquíferos, bem como no que respeita aos elevados gastos energéticos e elevada manutenção que este tipo de tratamento acarreta.

Aliar a utilização de pântanos artificiais de tratamento de águas residuais com o uso de Tecnossolos “*a la carte*”- desenhados, formulados e elaborados especificamente para um determinado tipo de tratamento de efluentes, constituídos por uma mistura com estrutura edáfica de resíduos fermentáveis e não fermentáveis de diferentes composições e propriedades, com presença de C lábil recalcitrante e atividade biótica diversa e capazes de depurar as águas de processo e de integrar os elementos e compostos nocivos nos ciclos biogeoquímicos próprios da biosfera - pode constituir uma importante contribuição na inovação, podendo, no futuro, competir no mercado com as tecnologias tradicionais de maior impacto ambiental.

O trabalho desenvolvido nesta tese teve como primeiro objetivo apresentar o estado atual do conhecimento no que diz respeito aos métodos de tratamento alternativos disponíveis de águas residuais e avaliar a eficácia da sua aplicabilidade numa indústria vinícola. Inicialmente, compara-se a eficiência de um pântano artificial passivo numa indústria vinícola, isto é, sem a aplicação de Tecnossolos, com a eficiência de um pântano artificial reativo (com uso de Tecnossolos) da mesma indústria, tendo-se verificado um maior êxito de tratamento no pântano artificial reativo.

Posteriormente, numa fase experimental, avaliam-se as alterações que se dão nas formas de fósforo (P) no solo do pântano reativo da mesma indústria vinícola tendo em conta diferentes condições a que o mesmo está sujeito: hidromorfismo (condições de alagamento), sazonalidade, diferentes distâncias e profundidades e a capacidade das plantas presentes de absorver fósforo. Verificou-se que as condições de alagamento a que o solo do pântano reativo está sujeito, bem como as características do Tecnossolo incorporado, afetam as formas de fósforo. Observou-se uma alta variabilidade espacial na concentração de P Total e nas formas de P do Tecnossolo devida, possivelmente, à mistura

heterogênea dos componentes do mesmo. No entanto verificou-se um padrão comum e consistente no conteúdo de P nas frações relativas ao Tecnossolo do Pântano reativo.

As elevadas concentrações de fósforo incorporadas no Tecnossolo, por forma a facilitar o desenvolvimento das plantas, poderiam constituir um risco de mobilização de fósforo, podendo favorecer a eutrofização das águas residuais que circulam no pântano. Porém, a escassa diferença entre frações obtidas para as duas épocas de amostragem indica uma reduzida mobilidade do P no Tecnossolo e, não se pôde demonstrar uma saída do P do sistema, associada à redução dos óxidos e hidróxidos de Fe.

Para além disso, a capacidade de fixação de P no Tecnossolo é elevada, fazendo com que, pelo menos de momento, o pântano reativo funcione como dreno de fósforo, contribuindo para adsorção do P proveniente das águas residuais da adega. Contudo, se fosse necessário, poderia extraír-se os resíduos das plantas por forma a garantir a eliminação de P e a redução do risco de eutrofização. Em todo o caso, uma eutrofização no interior do Pântano não seria de todo indesejável se com ela se atingisse o objetivo de reduzir as elevadas CQO e CBO associadas às águas residuais de produção vitivinícola.

Apesar deste nutriente (P) não revelar concentrações de perigosidade relevante nas águas industriais características deste tipo de indústria, ele é um componente que, quando presente em quantidades elevadas, pode levar a situações de eutrofização dos aquíferos, reduzindo drasticamente a qualidade das águas e provocando elevadas reduções de biodiversidade.

Para além disso, quando existente em quantidades demasiado reduzidas limita o desenvolvimento das plantas. Convém por isso conhecer os mecanismos que condicionam a solubilidade do P no solo.

Palavras-chave: águas industriais; pântanos artificiais de tratamento de águas residuais; Tecnossolos; formas de fósforo; hidromorfismo; eutrofização.

ABSTRACT

Technological and industrial advances and the exponential increase of the population are important factors in the generation of industrial waste water with increasingly toxic components. The disposal of industrial effluents, particularly those from wineries, in streams, rivers and soils involves unacceptable risks for the environment. The existing conventional processes for treating this type of wastewater, are obsolete as regards the effective remediation of some parameters that involve risk to the aquifer, and in relation to the high energy and maintenance costs that this type of treatment entails.

Combining the use of artificial wetlands for wastewater treatment using Technical Soils "a la carte" - formulated and designed specifically for a particular type of wastewater treatment, consisting of a mixture with seraphic structure, fermentable and unfermentable residues of different compositions and properties, with the presence of labile and recalcitrant C and diverse biotic activity and able to debug the process water and to integrate the elements and harmful compounds in their own biogeochemical cycles of the biosphere - may be an important contribution to innovation, and may, in future, compete in the market with the traditional technologies of greatest environmental impact.

The work developed in this thesis had as first objective to present the current state of knowledge with regard to alternative treatment methods available for wastewater and evaluate the effectiveness of its applicability in a winery. Initially, it was compared the efficiency of a passive artificial wetland in the wine industry, (i.e. without applying Technical Soils) with the efficiency of a reactive artificial wetland (with use of Technical Soils) in same industry, and a more successful treatment in reactive artificial wetland was verified.

Subsequently in an experimental step, it was evaluated the changes that occur in phosphorus (P) fractions in soil reactive wetland, in same wine industry. It was taken in consideration different conditions to which the soil was submitted: hydromorphism (flood conditions), the seasonal change, distance and depth changes. It was also analyzed the ability of present plants to absorb phosphorus. It appears that the conditions of flooding that the reactive wetland is submitted, as well as the characteristics of the added Technical Soils, affect the phosphorus fractions. It was observed a high spatial variability in the concentration of P and its forms in the Technical Soil, possibly caused by the heterogeneous mixture of the its components, however there was a common and consistent pattern in the P content on this soil.

The high phosphorus concentration incorporated in the Technical Soil, in order to

facilitate plants development, could contribute to phosphorus mobilizing risk and may promote eutrophication of wastewater circulating in the artificial wetland. However, little difference between fractions was obtained for the two sampling períodos, wich indicates a reduced mobility of P in Technical Soil and it could be not demonstrated a P output of the system associated with the reduction of Fe oxides and hydroxides. In addition, the P binding capacity in the Technical soil is high, so that, at least at this moment, the wetland is functioning as a P drain, contributing to the adsorption of wastewater P from the winery. However, if necessary, residuals of plants could be extracted to ensure the elimination of P and reducing the risk of eutrophication. In any case, eutrophication inside of the artificial wetland would be not undesirable if it was achieved the goal of reducing the high concentration of COD and BOD associated to wine production wastewater.

Despite this nutrient doesn't reveal dangerous concentrations in wastewater features of this type of industry, it is a component that, when present in high amounts, can lead the groundwater eutrophication situations, drastically reducing water quality and causing heavy biodiversity reductions. Furthermore, when present in too small quantities, and knowing that this nutrient is essential to plant development, it is necessary to know the mechanisms allowing the existence of more available forms of this element.

Keywords: industrial wastewater; artificial wetland for wastewater treatment; Technical soils; phosphorus fractions; hydromorphism; eutrophication

Índice

Agradecimentos	i
Resumo	iii
Abstract	v
Índice de Tabelas	x
Índices de Figures	xii
Apresentação da Entidade Acolhedora	xvi
Objetivos do Trabalho	xvi
Organização da Tese	xvii
CAPÍTULO 1	
Introdução	2
1.1 Tratamentos Convencionais de Águas Residuais	3
1.2 Tratamentos Alternativos de Águas Residuais – Pântanos Artificiais - <i>Constructed wetlands for wastewater treatment (CWs)</i>	5
1.2.1 Água Residual	6
1.2.2 Vegetação	9
1.2.3 Substrato (Meio Granular)	11
1.2.4 Microrganismos	12
1.3 Mecanismos de Remoção de Contaminantes	12
1.4. Pântanos Artificiais de Escoamento Superficial. <i>Free water surface constructed wetlands (FWS CWs)</i>	15
1.5. Pântanos Artificiais de Escoamento Horizontal Subsuperficial - <i>Horizontal subsurface flow constructed wetlands (HF CWs)</i>	16
1.6. Pântanos Artificiais de Escoamento Vertical - <i>Vertical flow constructed wetlands (VF CWs)</i>	17
1.7. Pântanos Artificiais Híbridos - <i>Hybrid Constructed Wetlands</i>	17
1.8. Tratamentos Alternativos de Águas Residuais – Aplicação de Tecnossolos	19
1.8.1. Tecnossolos – Contextualização Histórica	19
1.8.2. Tecnossolos - Conceito	20
1.1. Tecnossolos – Exemplo de Aplicação - O Caso da Mina de Touro - Galiza (Espanha)	24
CAPÍTULO 2	25
Aplicação de Pântanos Reativos e Tecnossolos no tratamento de águas residuais provenientes de uma Indústria Vinícola	25
1. Indústria vinícola “Pazo de Señorans”	26
1. Caracterização do local – Localização e Atividades	26

2.	Águas Residuais Provenientes de Indústrias Vinícolas	26
2.1.	Caracterização	27
3.	Águas Residuais provenientes da Indústria Vinícola “Pazo de Señorans” ..	28
3.1.	Caracterização	28
4.	Pântano Híbrido Passivo de “Pazo de Señorans” (Informação fornecida por “Pazo de Señorans”).....	30
4.1.	Pântano passivo de fluxo subsuperficial vertical (VF CWs)	31
4.2.	Pântanos Passivos de Fluxo Subsuperficial Horizontal (HF CWs).....	32
4.3.	Vegetação Utilizada nos Pântanos Passivos	34
5.	Pântano Reativo de “Pazo de Señorans”.....	34
5.1	Caracterização do Tecnossolo Aplicado no Pântano Reativo de “Pazo de Señorans”	36
5.2	Características da Espécie de Planta – <i>Typha latifolia</i> – Presente no Pântano Reativo de “Pazo de Señorans”	37
6.	Características das águas de entrada e saída do Pântano Passivo e do Pântano Reativo	38
CAPÍTULO 3		43
Parte Experimental		43
1.	A Dinâmica do Fósforo (P) nas Águas Residuais e no Solo.....	44
1.1.	Fósforo nas Águas Residuais – Efeitos na Qualidade Ambiental	44
1.2.	Ciclo do Fósforo.....	45
1.3.	Formas Químicas no solo.....	47
1.3.1.	Fósforo Orgânico no Solo	47
1.3.2.	Fósforo Inorgânico no Solo.....	48
1.4.	Fixação e Retenção.....	49
1.5.	Ácidos Orgânicos do Solo e sua Influência sobre o Fósforo (P).....	51
1.6.	Disponibilidade do Fósforo (P) para as Plantas	54
1.7.	Hidromorfismo do Solo e a sua Influência na Solubilidade do Fósforo(P).....	57
2.	Fracionamento do Fósforo (P).....	58
3.	Material e Métodos	59
3.1.	Local de Estudo	59
3.2.	Amostragem de Tecnossolos e Plantas	61
3.2.1.	Amostragem de Tecnossolos	61
3.2.2.	Amostragem de Plantas (<i>Typha latifolia</i>)	65
3.3.	Processamento e Análise das Amostras de Tecnossolo	65

3.4. Processamento e Análise das Amostras de Plantas (<i>Typha latifolia</i>)	71
CAPÍTULO 4	73
Resultados e Discussão	73
1. Alterações nas formas de Fósforo no Tecnossolo do Pântano Reativo	74
2. Alterações Sazonais nos Tecnossolos do Pântano Reativo	80
3. Alterações nas Formas de Fósforo com a Profundidade e com a Distância entre Pontos	85
4. Capacidade de <i>Typha latifolia</i> para extrair Fósforo (P) do solo	91
5. Quantidade de fósforo (P) Total extraída por <i>Typha latifolia</i> no Pântano Reativo 96	
CAPÍTULO 5	97
Considerações Finais	97
CAPÍTULO 6	100
Referências Bibliográficas	100
CAPÍTULO 7	107
Anexos	107

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1- Principais contaminantes de interesse no tratamento de águas residuais.....	7
Tabela 2 - Valores de referência do nível de Biodegradabilidade de águas residuais.	9
Tabela 3 - Características das espécies vegetais mais usadas em pântanos artificiais.	10
Tabela 4 - Parâmetros físico-químicos das águas residuais de Pazo de Senõrans (Período 2007-2008).....	28
Tabela 5 - Limites Legais de descarga de águas residuais em meio hídrico.	29
Tabela 6 - Número de amostras colhidas em cada compartimento do pântano reativo nos dois períodos de amostragem.	63
Tabela 7 - Número de amostras de plantas colhidas por local de amostragem.....	65
Tabela 8 - Tamanhos de partícula apresentados pelas diferentes frações de areia, limo e argila.	68
Tabela 9 – Amostras de Tecnossolo usadas para extração sequencial de fósforo.....	70
Tabela 10 - Caracterização geral das amostras de Tecnossolo do Pântano Reativo fracionadas relativas ao período de Inverno e do Tecnossolo Controlo.	75
Tabela 11 - Valores de concentração das formas de P orgânico e inorgânico obtidas por fracionamento das amostras de Tecnossolo do Pântano Reativo no período de Inverno e do Tecnossolo Controlo. Somatório das frações de P e a sua percentagem no total de fósforo.	76
Tabela 12 – Percentagem de variação da concentração média das frações de fósforo no Tecnossolo do pântano face ao Tecnossolo controlo, em função das condições hidromórficas.....	76
Tabela 13 - Caracterização geral das amostras de Tecnossolo fracionadas relativas ao período de Primavera.....	81
Tabela 14 - Valores de concentração das formas de P orgânico e inorgânico obtidas por fracionamento das amostras de Tecnossolo do Pântano Reativo no período Primavera. Somatório das frações de P e a sua percentagem no total de fósforo.	82
Tabela 15 – Percentagem de variação da concentração média das frações de fósforo entre o Tecnossolo no período de Inverno e o Tecnossolo no período de Primavera.....	83
Tabela 16 - Caracterização geral das amostras fracionadas em estudo.	86
Tabela 17- Valores de concentração das formas de P orgânico e inorgânico obtidas por fracionamento das amostras de Tecnossolo do Pântano Reativo no período Primavera. Somatório das frações de P e a sua percentagem no total de fósforo.	86

Tabela 18 - Variação média em mg/kg nas diferentes formas de P entre o ponto A e o ponto B.	87
Tabela 19 - Variação média em mg kg ⁻¹ nas diferentes formas de P entre as duas profundidades – 0 - 10 cm e 10 - 20 cm.	89
Tabela 20 - Caracterização geral do solo em habitat natural e do solo do pântano reativo. .	92
Tabela 21 - Valores de Biomassa Fresca e Seca, em gramas, e P Total em mg/kg das plantas amostradas.	93
Tabela 22 - Variação do peso de biomassa seca e de concentração de P Total entre as plantas do pântano e as plantas controle.	93

INDICES DE FIGURES

Figura 1- Fluxograma dos processos de tratamento convencionais aplicados e da redução de CBO nas águas residuais.....	4
Figura 2 - Diagrama do metabolismo do azoto (Cooper et al., 1996).....	13
Figura 3 - Representação esquemática de um pântano artificial de escoamento superficial com macrófitas emergidas. (Vymazal (2001a) com permissão de Backhuys Publishers).	15
Figura 4 - Representação esquemática de um pântano artificial de escoamento horizontal subsuperficial. 1- Zona de distribuição cheia com pedras; 2- Forro impermeável; 3-Material filtrante; 4 – Vegetação; 5- Nível de água no pântano; 6- Zona de recolha de água; 7- Pipa de recolha da água de drenagem; 8- Estrutura de saída com ajuste do nível de água; As setas indicam o padrão geral da circulação da água. (Vymazal (2001a) com a permissão de Backhuys Publishers).....	16
Figura 5 - Representação esquemática de um pântano artificial de escoamento vertical (Vymazal (2001a) com permissão de Backhuys Publishers).	17
Figura 6 - Representação esquemática de um sistema híbrido HF-VF de acordo com Brix e Johansen. (Vymazal (2001a) com a permissão de Backhuys Publishers).	18
Figura 7 - “Terra preta”. Fonte: Philip Coppens.	20
Figura 8 - Alguns exemplos de materiais fermentáveis e materiais condicionadores utilizados na elaboração de Tecnossolos.	21
Figura 9 – Aspecto de um Tecnossolo elaborado no Instituto de Tecnologia Ambiental da USC. Note-se o bom grau de agregação das partículas. (Fotografia de F. Macías).	23
Figura 10 - Evolução da balsa de Touro (pântano reativo de Bama) na qual se instalou um sistema de depuração de águas ácidas com Tecnossolos reativos e um pântano de condições subóxicas. Esta experiência deu lugar ao primeiro "Pântano reativo com Tecnossolos".....	24
Figura 11- Localização da adega “Pazo de Señorans”.	26
Figura 12 - Representação da instalação do pântano híbrido passivo em “Pazo de Señorans”.	30
Figura 13 - <i>HF</i> s em série anteriores à construção do pântano reativo.	31
Figura 14 - Representação esquemática da distribuição do influente, do sistema de drenagem e dos tubos de arejamento do pântano <i>VF</i>	32
Figura 15 - Representação esquemática do pântano <i>VF</i>	32
Figura 16 - Fotografia do pântano passivo de fluxo subsuperficial vertical (<i>VF</i>).....	32
Figura 17- Representação esquemática dos pântanos <i>HF</i>	33
Figura 18 - Fotografia dos pântanos passivos <i>HF1</i> , <i>HF2</i> e <i>HF2</i>	33

Figura 19 - Representação esquemática do pântano artificial de “Pazo de Señorans” apresentando ampliação (pântano <i>HF</i>) a vermelho. As setas indicam o sentido da circulação da água.....	35
Figura 20 - Fotografia do pântano reativo no estado inicial. Agosto de 2012.....	35
Figura 21 -Fotografia do pântano reativo 6 meses após a aplicação dos Tecnossolos e a plantação de <i>Typha</i>	35
Figura 22 - Fotografia do pântano reativo, apresentando um pântano <i>HF</i> adicional construído em dezembro de 2015.	36
Figura 23 – Valores de pH de entrada e de saída do pântano artificial. Maio de 2012 a Fevereiro de 2013.	38
Figura 24 – Valores de CBO ₅ da água de saída do pântano artificial e valor máximo admissível. Junho de 2012 a Novembro de 2013.....	39
Figura 25 – Valores de CQO das águas de entrada e de saída do pântano artificial e valor máximo admissível. Janeiro de 2012 a Dezembro de 2013.....	40
Figura 26 - Sólidos em Suspensão Totais (SST) nas águas de entrada e saída do pântano artificial e valor máximo admissível. Junho de 2012 a Agosto de 2013.	41
Figura 27 - Carbono Orgânico Dissolvido nas águas de entrada e saída do pântano artificial.	42
Figura 28 - Ciclo do fósforo no solo. As caixas representam grupos de várias formas de fósforo no ciclo, enquanto que as setas representam translocações e transformações entre estes grupos. As três maiores caixas indicam os grupos principais de compostos que contêm fósforo encontrado no solo. Dentro de cada destes grupos, as formas menos solúveis, menos disponíveis tendem a dominar. (Nyle C. Brady, Ray R.Weil. The Nature and Properties of Soil.2002).....	46
Figura 29 - Fixação inorgânica de fosfatos adicionados a vários valores de pH do solo. As condições médias estão postuladas e não é inferido que qualquer partícula do solo tem exatamente esta distribuição. A atual proporção de fósforo remanescente numa forma disponível depende do contacto com o solo, tempo de reação e outros fatores. (Nyle C. Brady, Ray R.Weil. The Nature and Properties of Soil.2002).....	50
Figura 30 - Competição entre ácidos orgânicos e fósforo pelos sítios de adsorção no solo (Guppy el al., 2005).....	53
Figura 31 - Processos de difusão e papel da hifa no movimento dos iões fosfato para as raízes das plantas. (Nyle C. Brady, Ray R.Weil. The Nature and Properties of Soil.2002). ..	56
Figura 33 - Pântano Reativo de “Pazo de Señorans”.....	60
Figura 32 - Pântano Reativo de “Pazo de Señorans”.....	60
Figura 34 - Climograma do local de estudo.	61

Figura 35 - Esquema de amostragem de solos realizada no pântano reativo de Pazo de Señorans. As águas entram pelo compartimento E1 e percorrem o pântano reativo no sentido E1-E4 como indicam as setas. Os números a vermelho indicam amostras compostas (mistura de 3 amostras simples) e os números a preto indicam as amostras simples.	62
Figura 36 - Fotografia do Pântano Reativo de “Pazo de Señorans” obtida no dia 25 de Janeiro de 2016 (Período de Inverno). Fotografia obtida pelo autor.	63
Figura 37 - Fotografia do Pântano Reativo de “Pazo de Señorans” obtida no dia 25 de Janeiro de 2016 (Período de Inverno). Fotografia obtida pelo autor.	64
Figura 38 - Fotografia do Pântano Reativo de “Pazo de Señorans” obtida a 18 de Maio de 2016 (Período de Primavera). Fotografia obtida pelo autor.	64
Figura 39 - Fotografia do Pântano Reativo de “Pazo de Señorans” obtida a 18 de Maio de 2016 (Período de Primavera). Fotografia obtida pelo autor.	64
Figura 40 - Amostras de Tecnossolo. Fotografia obtida pelo autor.	66
Figura 41 - Determinação de pH e Eh em húmido das amostras de Tecnossolo. Fotografia obtida pelo autor.	66
Figura 42 - Amostras de <i>Typha latifolia</i> colhidas no pântano reativo. Fotografia obtida pelo autor.	72
Figura 43 – Variação na concentração das frações de fósforo no Tecnossolo do Pântano face ao Tecnossolo Controlo: Pads –P fracamente adsorvido e solúvel; PFe/Mn -P adsorvido a Fe e óxihidróxidos de Mn; PClay/Al-P associado a Minerais de Argila e Hidróxidos de Alumínio; PHA-P associado a Ácidos Húmicos; PCa-P associado a fosfato de cálcio e Pres –P Residual/Refratária	77
Figura 44 - Variação na concentração das formas químicas decorrentes da alteração sazonal (Inverno/Primavera): AlT – Alumínio Total; FeT – Ferro Total; MnT – Manganês Total; Fe-Oxalato – Ferro- Oxalato; Al-Oxalato – Alumínio-Oxalato; Si-Oxalato – Silício-Oxalato e PTotal – Fósforo Total.....	81
Figura 45 - Frações de Fósforo obtidas por fracionamento no Tecnossolo nos dois períodos de amostragem (Inverno e Primavera): Pads –P fracamente adsorvido e solúvel; PFe/Mn -P adsorvido a Fe e óxihidróxidos de Mn; PClay/Al-P associado a Minerais de Argila e Hidróxidos de Alumínio; PHA-P associado a Ácidos Húmicos; PCa-P associado a fosfato de cálcio e Pres –P Residual/refratário.	83
Figura 46 - Localização dos pontos amostrados no pântano reativo.	85
Figura 47 - Variação da concentração em mg/kg das 6 frações de fósforo obtidas nas amostras do ponto A e do Ponto B. Pads –P fracamente adsorvido e solúvel; PFe/Mn -P adsorvido a Fe e óxihidróxidos de Mn; PClay/Al-P associado a Minerais de Argila e	

Hidróxidos de Alumínio; PHA-P associado a Ácidos Húmicos; PCa-P associado a fosfato de cálcio e Pres –P Residual/Refratário.87

Figura 48 - Variação da concentração em mg/kg das 6 frações de fósforo obtidas nas amostras entre as duas profundidades (0-10 e 10-20 cm). Pads –P fracamente adsorvido e solúvel; PFe/Mn -P adsorvido a Fe e óxihidróxidos de Mn; PClay/Al-P associado a Minerais de Argila e Hidróxidos de Alumínio; PHA-P associado a Ácidos Húmicos; PCa-P associado a fosfato de cálcio e Pres –P Residual/Refratário.....89

Figura 49- Diagrama representativo do intervalo de variação da Biomassa Seca, em gramas, das Plantas do Pântano e das Plantas Controlo.94

Figura 50 - Diagrama representativo do intervalo de variação da concentração de P Total, em mg/kg, nas Plantas do Pântano e nas Plantas Controlo.94

APRESENTAÇÃO DA ENTIDADE ACOLHEDORA

O trabalho desenvolvido nesta tese foi realizado no Laboratório de Tecnologia Ambiental do Instituto de Investigações Tecnológicas da Universidade de Santiago de Compostela (USC) – Espanha - em parceria com o Departamento de Edafologia e Química Agrícola da USC.

Entre os objetivos do Instituto encontra-se a investigação aplicada e cooperação tecnológica em áreas horizontais e de carácter interdisciplinar de forte consolidação. Os temas principais de estudo são os processos e automação industrial e inteligência artificial, a computação e instrumentação avançadas, o meio ambiente e recursos naturais e a prestação de serviços e acessoria a outras entidades públicas ou privadas.

OBJETIVOS DO TRABALHO

Com o trabalho desenvolvido e apresentado nesta Tese de Mestrado pretendeu-se, numa primeira fase, apresentar alternativas aos métodos convencionais de tratamento de águas residuais provenientes de fontes industriais e avaliar e comparar a eficácia de um pântano artificial passivo com a de um pântano artificial reativo no tratamento de águas residuais oriundas de uma indústria vinícola situada na Galiza (Espanha). Numa segunda fase, avaliou-se as alterações que se dão nas formas de fósforo e na sua solubilidade nos solos do mesmo pântano artificial reativo tendo em conta a hidromorfia do solo. Numa fase posterior avaliou-se de que forma a sazonalidade afeta a química do solo e as formas de fósforo, tendo-se, para tal, realizado uma amostragem no período de Inverno e outra no período de Primavera/Verão no pântano artificial reativo.

Avaliou-se, também, as alterações que se dão nas formas de fósforo consoante a profundidade e distância entre pontos de amostragem.

Finalmente, estudou-se a capacidade da espécie *Typha latifolia*, presente no pântano reativo, em extrair fósforo dos solos do pântano artificial, comparando-a com a capacidade de extração no seu habitat natural.

ORGANIZAÇÃO DA TESE

Esta tese divide-se em 7 capítulos:

O Capítulo 1 refere-se à introdução, onde é apresentado o atual conhecimento sobre os atuais tratamentos convencionais e alternativos de águas residuais. Indicam-se as bases técnicas sobre as quais se rege o funcionamento dos pântanos artificiais de tratamento de águas residuais e os vários tipos de pântano existentes. Posteriormente define-se o conceito de “Tecnossolo” e indicam-se as suas possíveis aplicabilidades.

O Capítulo 2 refere-se à aplicação conjunta de pântanos artificiais e Tecnosolos no tratamento de águas residuais provenientes de uma indústria vinícola. Apresentam-se as características gerais das águas residuais provenientes deste tipo de indústria e compara-se a eficiência de tratamento de um pântano passivo pré-existente na mesma indústria com um pântano reativo.

O Capítulo 3 refere-se à parte experimental desenvolvida nesta tese onde se aborda, primeiramente, o conhecimento atual sobre a dinâmica do fósforo no solo e a sua disponibilidade para as plantas. Seguidamente apresentam-se os materiais e métodos utilizados para a realização desta parte experimental.

No Capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos nos vários tópicos de estudo que tiveram como base as hipóteses: O alagamento prolongado pode afetar o fracionamento do fósforo no Tecnosolo e torná-lo mais biodisponível?; As alterações sazonais afetam a química do solo e as formas de P do Pântano Reativo; Como responde a planta a um ambiente eutrófico e quanto fósforo assimila. Avaliam-se, ainda, as alterações que se dão nas formas de P com a profundidade e com a distância entre pontos. Posteriormente realiza-se a sua discussão.

O Capítulo 5 é referente às considerações finais da tese e o Capítulo 6 apresenta as referências bibliográficas.

O Capítulo 7 apresenta os anexos.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A água é um recurso vital de extremo valor e é cada vez mais pressionado por diversas fontes de contaminação. As mais relevantes, e as que maior nível de devastação provocam, são as de índole industrial, embora, em certos casos, possam ser as práticas agrícolas as responsáveis por determinados processos de degradação das águas.

Até a um relativamente curto período de tempo, as águas residuais produzidas pelos assentamentos urbanos e pela indústria conseguiam ser assimilados pelos corpos de água recetores, de tal forma que através dos processos de diluição e autodepuração naturais, as águas se recuperavam, voltando a adquirir características suficientemente aceitáveis para poderem ser reutilizadas pelos seguintes possíveis utilizadores do recurso hídrico.

Nos dias de hoje, o desenvolvimento urbano e industrial sem planificação adequada, o aumento exponencial da população mundial e os novos hábitos de vida têm provocado o aumento da fração de águas residuais que contem compostos tóxicos ou perigosos¹. Estes compostos originam graves danos ambientais em todo o planeta e são a causa de problemas severos tanto na vida humana como na vida aquática. Estes danos tomam proporções de magnitude superior quando se trata de grandes urbes e, com efeito, registaram-se a nível mundial, inúmeros casos de enfermidades e intoxicações massivas e propiciou-se a degradação de diversos corpos de água. A gestão e a utilização inadequada da água residual cria, ainda, condições de que esta fonte de água para rega origine vários problemas como a contaminação e degradação de solos e águas subterrâneas e a eutrofização de corpos de água.

Face a este flagelo, urge a necessidade de utilizar novas alternativas tecnológicas de tratamento de águas residuais que sejam de baixo custo económico, reduzido impacte ambiental e de requisitos simples de operação e manutenção. Isto é, alternativas que estejam em unísono com a realidade atual, sobretudo para os setores periurbanos e rurais onde se concentram a maioria dos pontos de descarga de águas residuais e nos quais a gestão sustentável destas águas se tem convertido numa necessidade cada vez mais urgente e que requiere uma resposta célere por parte dos governos municipais².

Para a depuração de águas residuais utilizam-se, atualmente, métodos de tratamento convencionais levados a cabo em Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR).

Os processos e operações unitárias que compõem os vários tratamentos convencionais variam de ETAR para ETAR pois dependem de fatores como o tipo de substâncias presentes e da sua concentração nas águas residuais e da capacidade do meio recetor em diluir e assimilar as substâncias presentes nas águas residuais descarregadas pela ETAR depois do tratamento. Os métodos convencionais dividem-se em quatro níveis principais, classificados segundo o grau de tratamento: tratamento preliminar, tratamento

primário, tratamento secundário e tratamento terciário. De seguida explicita-se em que consiste cada um dos anteriormente referidos.

1.1 TRATAMENTOS CONVENCIONAIS DE ÁGUAS RESIDUAIS

- **Tratamento Preliminar** - consiste na remoção de sólidos de maiores dimensões por meio de processos de gradagem ou tamisação. A areia e/ou as gorduras e óleos são removidos em câmaras desarenadoras e separadores de gorduras. Este é um processo físico pelo que as características químicas são modificadas de forma muito reduzida³.
- **Tratamento Primário** - nesta fase os poluentes são separados da água por sedimentação em decantador gravítico. Esta etapa tem como objetivo diminuir a concentração de Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO₅) e de Sólidos Suspensos Totais (SST). É um processo físico mas, ocasionalmente, são adicionados agentes químicos que promovem a floculação e a coagulação que permitem a obtenção de flocos de matéria poluente de maiores dimensões.
- **Tratamento Secundário** - consiste num processo biológico, onde uma grande variedade de microrganismos (bactérias, protozoários, rotíferos, nemátodos, fungos, etc.), em contacto com a matéria orgânica carbonácea (coloidal e dissolvida) e inorgânica, a converte em tecido celular, água e dióxido de carbono, entre outros. Este processo exige a presença de decantadores secundários (e/ou de outros processos de separação) para separar e remover os sólidos produzidos no processo biológico por forma a cumprir a eficiência pretendida para este estágio.

Após a conclusão deste último tratamento, as águas residuais apresentam um nível reduzido de contaminação por matéria orgânica, podendo, de forma ocasional, serem devolvidas ao meio recetor sem o tratamento terciário. Em ocasiões determinadas, nomeadamente quando se procede à reutilização do efluente, é imperativo realizar a desinfecção das águas residuais tratadas para a eliminação de organismos patogénicos.

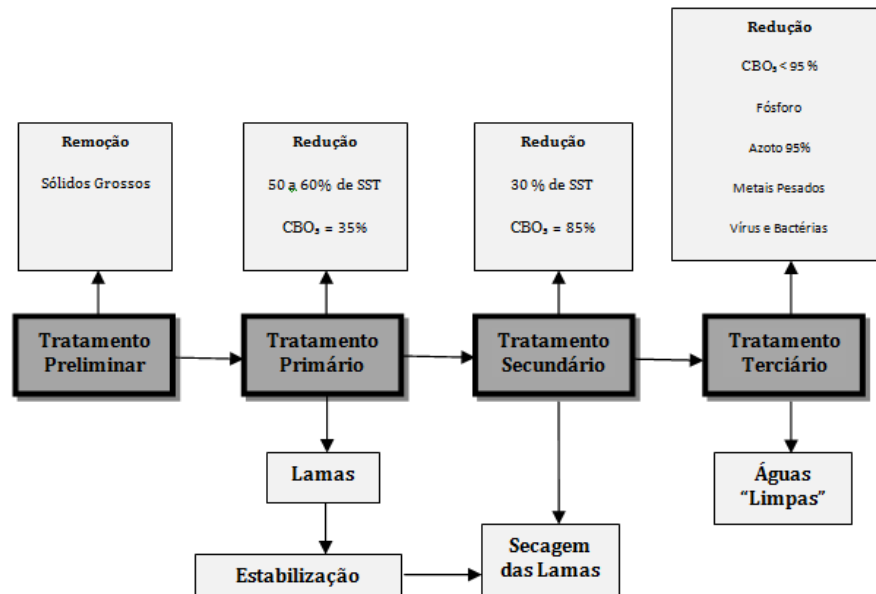


Figura 1- Fluxograma dos processos de tratamento convencionais aplicados e da redução de CBO nas águas residuais.

Embora sejam amplamente utilizados e os procedimentos para a sua utilização eficaz estejam totalmente descritos, estes métodos convencionais apresentam algumas desvantagens como os custos elevados de implementação e manutenção, custos energéticos consideráveis (relacionados com a separação e arejamentos mecânicos e bombagens entre órgãos) a inexistência de eficácia total na neutralização de alguns problemas de contaminação e os elevados impactos visuais que acarretam.

Para contornar as desvantagens associadas à utilização de métodos convencionais de tratamento de águas residuais, explicitam-se, neste trabalho, tratamentos alternativos de baixo custo e de consumo energético mínimo, de reduzido impacto paisagístico e passíveis de tratar problemas de contaminação difíceis de resolver por aplicação de métodos convencionais. São eles a aplicação de pântanos artificiais reativos, isto é, com a presença de Tecnossolos (conceito explicitado mais à frente), no tratamento de águas residuais provenientes de fontes industriais. Nesta tese de mestrado, é abordada, especificamente, a aplicação destes mesmos métodos no tratamento de águas residuais provenientes de uma indústria vinícola.

De seguida, serão apresentados os vários tipos de pântanos artificiais existentes e os princípios técnicos pelos quais se regem.

1.2 TRATAMENTOS ALTERNATIVOS DE ÁGUAS RESIDUAIS – PÂNTANOS ARTIFICIAIS - *CONSTRUCTED WETLANDS FOR WASTEWATER TREATMENT (CWs)*

Os sistemas de pântanos artificiais/construídos são sistemas de fito-depuração de águas residuais. O sistema consiste no desenvolvimento de um cultivo de macrófitas enraizadas sobre um leito de gravilha impermeabilizado. A ação das macrófitas torna possível uma série de complexas interações físicas, químicas e biológicas através das quais a água residual afluyente é depurada progressiva e lentamente.

As primeiras experiências no uso de pântanos artificiais com plantas no tratamento de águas residuais remontam ao ano de 1950 e foram levadas a cabo pelo Dr. Kathe Seidel na Alemanha e, desde então, os *CWs* têm sido usados em todo o mundo como uma alternativa aos sistemas mecânicos convencionais no tratamento de águas residuais de pequenas comunidades⁴.

Estes sistemas são construídos por forma a utilizar os processos naturais que envolvem a vegetação das zonas húmidas, solos e microrganismos associados no tratamento de águas residuais. São essencialmente sistemas de tratamento de águas residuais e são desenhados e operados para tal, apesar de suportarem outros serviços funcionais⁵.

Nestes sistemas tomam lugar os mesmos processos que ocorrem nos pântanos naturais, com a diferença de que estão sujeitos a um ambiente controlado. Os pântanos artificiais têm três funções básicas que conferem um potencial atrativo para o tratamento de águas residuais: fixam fisicamente os contaminantes na superfície do solo e na matéria orgânica, utilizam e transformam os elementos por meio dos microrganismos e atingem níveis de tratamento consistentes com um baixo consumo de energia e pouca manutenção⁶.

Estes sistemas eliminam contaminantes mediante vários processos que incluem sedimentação, degradação microbiana, ação das plantas, adsorção, absorção, reações químicas, evaporação e volatilização⁷. Substituem, assim, o tratamento secundário e inclusivamente, sob certas condições, o primário e terciário do processo convencional.

Os pântanos artificiais utilizam-se para tratar uma ampla gama de águas residuais:

1. Águas domésticas e urbanas;
2. Águas industriais, incluindo as originadas no processo de fabricação de papel, produtos químicos e farmacêuticos, cosméticos, alimentação, refinarias, entre outros;
3. Águas de drenagem de extrações mineiras;

4. Tratamento de lodo de depuradoras convencionais, mediante disposição superficial em pântanos de fluxo subsuperficial onde se desidratam e mineralizam.

Os pântanos artificiais podem ser categorizados de acordo com os vários parâmetros de desenho. Contudo, os critérios mais importantes são a hidrologia (escoamento superficial e escoamento subterrâneo), tipo de desenvolvimento de macrófitas (emergente, submergente, flutuador) e padrão de escoamento (horizontal e vertical). Diferentes tipos de pântanos artificiais podem ser combinados uns com os outros por forma a tirar o máximo partido de benefícios específicos de cada um.

Os pântanos artificiais são constituídos, basicamente, por quatro elementos: Água Residual, vegetação, substrato e microrganismos. De seguida, define-se e explicita-se o papel de cada um dos elementos.

1.2.1 ÁGUA RESIDUAL

As águas residuais provêm do sistema de abastecimento de água às populações e parques industriais. Após serem modificadas por inúmeros usos em atividades domésticas, industriais e comunitárias, são recolhidas por uma rede de esgoto que as conduz até ao pântano artificial, neste caso.

De acordo com o seu uso precedente, estas águas resultam da combinação de líquidos e resíduos sólidos que têm origem em residências, edifícios comerciais e instituições, em indústrias, e de águas subterrâneas, superficiais ou de precipitação⁸. Os principais contaminantes de interesse no tratamento de águas residuais observam-se na tabela 1.

Tabela 1- Principais contaminantes de interesse no tratamento de águas residuais.

Contaminantes	Importância
Sólidos em Suspensão	Podem levar ao desenvolvimento de condições anaeróbias quando os resíduos não tratados são lançados ao ambiente aquático.
Matéria Orgânica Biodegradável	Composta por proteínas, carboidratos e gorduras. Se descarregada sem tratamento, pode levar ao consumo das fontes de oxigênio naturais e ao desenvolvimento de condições sépticas.
Microrganismos Patogênicos	Podem transmitir doenças.
Nutrientes	Quando lançados no meio aquático podem levar ao crescimento indesejável de algas, micro-algas e outras plantas aquáticas.
Compostos tóxicos	Compostos orgânicos e inorgânicos conhecidos como carcinogêneos, com potencial de mutagenicidade, ou elevada toxicidade. Muitos destes encontram-se nas águas residuais.
Matéria Orgânica Refratária	Tende a resistir aos métodos convencionais de tratamento de águas residuais. Exemplos típicos: Detergentes, fenóis e pesticidas agrícolas.
Metais Pesados	Normalmente adicionados mediante atividades humanas. Têm elevada persistência no ambiente.

1.2.1.1 Principais Parâmetros de Controlo de Qualidade da Água Residual

- **Carência Biológica de Oxigênio (CBO₅)**

A CBO₅ é a quantidade de oxigênio dissolvido consumido durante 5 dias, (expresso em mg/L) na oxidação biológica aeróbia da matéria orgânica e/ou inorgânica da amostra sob condições *standard*. O teste da CBO₅ é realizado através da diluição de uma amostra da água a ser analisada em água desionizada saturada de oxigênio. A amostra é inoculada com uma quantidade fixa de microrganismos. Mede-se a concentração de oxigênio dissolvido na amostra (OD inicial), pelo método de Winkler ou com elétrodo ião seletivo para oxigênio. A amostra é mantida em estufa durante cinco dias, a 20°C com o pH ajustado entre 6,5 e 8,5. Ao fim dos cinco dias, repete-se a medida do oxigênio dissolvido (OD final).

A CBO_5 será a diferença entre o OD inicial e o OD final. É calculada pela seguinte fórmula:

$$CBO_5 = F (T_0 - T_5) - (F - 1)(D_0 - D_5)$$

Onde,

F = Fator de diluição;

T_0 = Conteúdo de oxigênio (mg/L) de uma das diluições da amostra no início do ensaio;

T_5 = Conteúdo de oxigênio (mg/L) de uma das diluições da amostra ao fim de 5 dias de incubação;

D_0 = Conteúdo de oxigênio (mg/L) da água de diluição no início do ensaio;

D_5 = Conteúdo médio de oxigênio (mg/L) da água de diluição ao fim de 5 dias de incubação;

Este parâmetro tem como concentração máxima admissível de descarga em meio hídrico de 40 mg/L segundo o RD Espanhol 849/1986 ⁸² e o DL Português 236/98 ⁸³.

- **Sólidos em Suspensão Totais (SST)**

Sólidos dissolvidos totais define-se como sendo o conjunto de todas as substâncias orgânicas e inorgânicas contidas na água residual sob formas moleculares, ionizadas ou microgranulares. É um parâmetro de determinação da qualidade da água, pois avalia o peso total dos constituintes minerais presentes na água, por unidade de volume. O valor máximo admissível de descarga em meio hídrico para este parâmetro é de 80 mg/L segundo o RD 849/1986 ⁸² e de 60 mg/L segundo o DL 236/98 ⁸³.

- **Carência Química de Oxigênio (CQO)**

Carência química de Oxigênio é um parâmetro que mede a quantidade de matéria orgânica e de outros redutores (dadores de elétrons) suscetíveis de ser oxidados por meios químicos, que existam na água residual.

O valor obtido é sempre superior ao da CBO_5 , já que se oxidam por este método substâncias biodegradáveis e não biodegradáveis. Nas águas industriais há, geralmente, uma maior concentração de compostos não biodegradáveis. O valor máximo admissível de descarga em meio hídrico para este parâmetro é de 160 mg/L segundo o RD 849/1986 ⁸² e de 150 mg/L segundo o DL 236/98 ⁸³. A relação CBO_5/CQO é indicativa do nível de biodegradabilidade das águas residuais e da qualidade da água. A tabela 2 contém os valores de referência para esta relação.

Tabela 2 - Valores de referência do nível de Biodegradabilidade de águas residuais ⁸⁴.

CBO₅/CQO	Nível de Biodegradabilidade
≥ 0,4	Águas muito biodegradáveis
0,2 – 0,4	Águas biodegradáveis
≤ 0,2	Águas pouco biodegradáveis

1.2.2 VEGETAÇÃO




O papel da vegetação nos pântanos artificiais está determinado, fundamentalmente, pelas raízes e rizomas enterrados. As plantas são organismos autotróficos, isto é, captam energia solar para transformar o carbono inorgânico em carbono orgânico. Têm a capacidade de transferir oxigénio desde a atmosfera através de folhas e talos até ao meio onde se encontram as raízes, através de um tecido denominado aerênquima. Este oxigénio cria regiões aeróbias nas quais os microrganismos utilizam o oxigénio disponível para produzir diversas reações de degradação de matéria orgânica e nitrificação⁹.

As plantas emergentes contribuem para o tratamento da água residual de várias maneiras:

- Estabilizam o substrato e limitam a canalização do fluxo;
- Dão lugar a velocidades de água baixas e permitem que os sólidos em suspensão se depositem;
- Armazenam o carbono, nutrientes e micro-elementos e incorporam-nos no tecido da planta;
- Transferem gases entre a atmosfera e os sedimentos;
- Fornecem oxigénio desde as estruturas subsuperficiais das plantas e oxigenam outros espaços no interior do substrato;
- O caule e os sistemas da raiz dão lugar a regiões para a fixação de microrganismos.

A tabela 3 resume as características das três espécies de plantas mais utilizadas nos pântanos artificiais.

Tabela 3 - Características das espécies vegetais mais usadas em pântanos artificiais.

Nome Científico	Salinidade (ppt)	pH	Família	Nome Comum	Características Principais	Distância entre sementes (cm)	Penetração das raízes na gravilha	Temperatura (°C)	
								Desejável	Germinação de sementes
<p><i>Thypha spp.</i></p> 	30	4-10	Tifacea	Junco	Distribuição em todos os climas; Crescimento sob várias condições ambientais, principalmente em águas doces; Propagação rápida; Capaz de produzir biomassa anual elevada.	60	Relativamente pequena (30 cm) pelo que não é recomendável em sistemas de fluxo subsuperficial	10-30	12-24
<p><i>Scirpus spp.</i></p> 	20	4-9	Ciperacea	Bunho	Perenes; Crescimento em grupo; Distribuição em todos os climas; Crescimento em zonas costeiras, interiores salobros e pântanos.	30	60 cm, pelo que é recomendável para sistemas de fluxo subsuperficial	18-27	-
<p><i>Phragmites spp.</i></p> 	45	2-8	Graminea	Caniço-de-Água	Anuais; Altos; Rizoma perene extenso; Mais eficazes na transferência de oxigénio pois os seus rizomas penetram verticalmente e mais profundamente; Crescimento em águas salinas.	60	40 cm pelo que é recomendável para sistemas de fluxo subsuperficial	12-23	10-30

1.2.3 SUBSTRATO (MEIO GRANULAR)

Nos pântanos artificiais, o substrato está formado pelo solo: areia, gravilha, rocha, sedimentos e restos de vegetação que se acumulam no pântano devido ao crescimento biológico. O substrato deve ser dotado de permeabilidade suficiente para permitir a passagem através dele. Tal necessidade obriga a utilização de solos de tipo granular, principalmente gravilha com diâmetro de, aproximadamente, 5,0 mm. A presença de substrato, sedimentos e restos de vegetação nos pântanos artificiais são importantes por vários motivos:

- Suportam muitos dos organismos que habitam o pântano;
- A permeabilidade do substrato afeta o movimento da água através do pântano;
- Muitas transformações químicas e biológicas (sobretudo microbianas) têm lugar no interior do substrato;
- Proporciona armazenamento para muitos contaminantes;
- A acumulação de restos de vegetação aumenta a quantidade de matéria orgânica no pântano. A matéria orgânica dá lugar à troca catiónica, fixação de microrganismos e é uma fonte de carbono que é, por sua vez, a fonte de energia para algumas das mais importantes reações biológicas que ocorrem no pântano.

O substrato é diretamente responsável pela extração de várias substâncias contaminantes mediante interações físicas e químicas. O tamanho do meio granular afeta o fluxo hidráulico do pântano e, por conseguinte, o caudal de água a tratar.

Se o leito granular for constituído por elevadas quantidades de argila e limo, consegue-se uma maior capacidade de adsorção e uma melhor filtração, já que a adsorção (capacidade de adesão de moléculas de um fluído a uma superfície sólida) é elevada e o diâmetro dos poros é pequeno. Por outro lado, este meio apresenta uma elevada resistência hidráulica e requiere velocidades de fluxo muito baixas, limitando o caudal a tratar¹⁰.

Se, pelo contrário, o leito granular é formado por gravilhas e areias, diminui a capacidade de adsorção e o poder filtrante do meio, mas aumenta a condutividade hidráulica. De forma indireta, o meio granular contribui à eliminação de contaminantes porque serve de suporte ao crescimento das plantas e colónias de microrganismos que levam a cabo a atividade bio-degradadora (biofilmes).

1.2.4 MICRORGANISMOS

Os microrganismos encarregam-se de realizar o tratamento biológico. Na zona superior do pântano, onde predomina o oxigénio libertado pelas raízes das plantas e oxigénio proveniente da atmosfera, desenvolvem-se colónias de microrganismos aeróbios.

No restante leito granular predominam os microrganismos anaeróbios. Os principais processos que levam a cabo os microrganismos são a degradação da matéria orgânica, a eliminação de nutrientes e oligo-elementos e a desinfeção¹¹. Os principais microrganismos presentes na biofilme dos pântanos artificiais são: bactérias, leveduras, fungos e protozoários.

A biomassa microbiana consome grande parte do carbono e muitos nutrientes. A atividade microbiana tem a função de transformar um grande número de substâncias orgânicas e inorgânicas em substâncias inócuas e insolúveis e alterar as condições de potencial de redução e oxidação do substrato afetando, assim, a capacidade de processo do pântano. Sendo assim, graças à atividade biológica, muitas das substâncias contaminantes convertem-se em gases que são libertados para a atmosfera ¹².

1.3 MECANISMOS DE REMOÇÃO DE CONTAMINANTES

1) Remoção de Sólidos em Suspensão

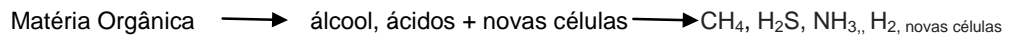
As raízes das macrófitas e o substrato reduzem a velocidade da água favorecendo a filtração e sedimentação dos sólidos em suspensão facilitando, assim, a mineralização dos componentes sólidos biodegradáveis.

2) Remoção de Matéria Orgânica

A remoção de matéria orgânica tem lugar principalmente mediante biodegradação aeróbia ou anaeróbia, sendo que o metabolismo aeróbio é mais eficiente na degradação da matéria orgânica que o anaeróbio. A biodegradação é realizada pelos microrganismos, os quais estão aderidos à planta, particularmente às raízes e superfície dos sedimentos¹³.

Na degradação aeróbia, são oxidados compostos orgânicos, formando compostos intermédios de menor peso molecular e maior conteúdo de grupos funcionais oxigenados (ácidos, alcoóis, cetonas, etc.) e finalmente, se a reação de decomposição chega ao seu final, CO₂ e H₂O. Ao mesmo tempo, liberta-se amoníaco e é oxidado o azoto amoniacal a nitrito e nitrato (nitrificação).

A degradação anaeróbia pode ser resumida da seguinte forma:



3) Remoção de Azoto

Aquando da entrada da água residual no pântano artificial, a maior parte do azoto está presente como catião amónio ou em forma de composto orgânico instável, que é facilmente transformado em amónio. Os principais mecanismos de remoção de azoto em pântanos artificiais são a nitrificação e desnitrificação, que têm lugar em diferentes locais do substrato. Este processo pode ser dividido em passos, iniciando com a amonificação, seguido da nitrificação e desnitrificação.

A amonificação ocorre tanto em zonas aeróbias como em zonas anaeróbias, através da mineralização do azoto contido nos compostos orgânicos. Na figura 2 está representado o metabolismo do azoto.

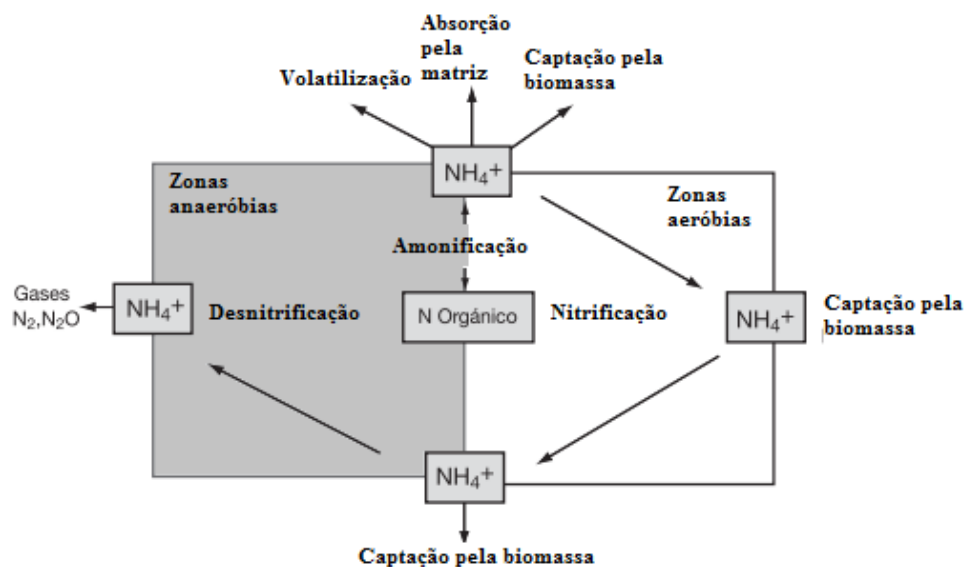


Figura 2 - Diagrama do metabolismo do azoto (Cooper et al., 1996).

4) Remoção de Fósforo

O fósforo está presente nas águas residuais em três formas distintas: como ortofosfato, polifosfato e fosfato orgânico. O último é um constituinte menor das águas residuais e, tais como os polifosfatos, requiere uma posterior decomposição a uma forma de ortofosfato mais assimilável. Cerca de 25% do fósforo total presente nas águas residuais está presente como ortofosfatos tais como: PO₄³⁻, HPO₄²⁻, H₂PO₄⁻, que estão disponíveis

para metabolismo biológico imediato. Posto isto, tendo em conta a utilização na estação de tratamento, o que importa é a concentração de fosfatos e não a concentração de fósforo total.

A remoção de ortofosfato ocorre principalmente como consequência da adsorção, complexação e reações de precipitação com Al, Fe, Ca e materiais argilosos na matriz do substrato. Estes procesos estão íntimamente associados às condições ácido-base (pH) do sistema. De forma geral, pH ácido favorece a presença de carga positiva da superfície dos coloides do solo e a adsorção do ião ortofosfato ou a precipitação com Fe e Al, enquanto que o pH alcalino favorece a precipitação com o Ca¹⁴.

5) Remoção de Metais Pesados

Os metais traço têm uma alta afinidade para a adsorção e complexação com material orgânico e acumulam-se na matriz de um pântano construído. Os metais podem encontrar-se sob formas solúveis ou como partículas associadas, sendo as primeiras as mais biodisponíveis.

Os processos físico-químicos tais como adsorção, precipitação, complexação, sedimentação, erosão e difusão, determinam a distribuição das partículas e as fases dissolvidas.

Os parâmetros específicos que controlam a sedimentação na água incluem a relação fluxo/sólidos suspensos, condições óxicas/anóxicas, força iónica, pH, conteúdos de carbono orgânico particulados e dissolvidos, concentrações de ligantes orgânicos e inorgânicos e mobilização de metais mediante reações bioquímicas¹⁵.

A adsorção medeia a união das partículas em partes da planta ou superfícies da matriz. Numa reação de troca catiónica, os iões metálicos positivamente carregados na solução unem-se a locais negativamente carregados da superfície do material adsorvente. A força atrativa para a troca catiónica é eletrostática e a medida desta força depende de um amplo intervalo de fatores.

Em relação aos processos mediados por microrganismos, é necessário ter em conta que num pântano artificial se podem distinguir duas zonas: a zona aeróbia e a zona anaeróbia. Na zona aeróbia, os metais são eliminados das águas através de procesos de absorção-precipitação ou por co-precipitação com óxidos e hidróxidos de Fe e Mn, enquanto que na camada anóxica são eliminados por complexação com sulfetos. Neste proceso redox, podem gerar-se situações intermédias (sub-óxicas) nas quais os óxidos de Fe e Mn estão reduzidos mas o sistema não alcançou a sulfato redução.

A presença de bactérias que oxidam metais nas zonas anaeróbias e bactérias que reduzem sulfatos nas zonas aeróbias, que causam a precipitação de óxidos de metal e sulfatos respetivamente, foi estabelecida por Cooper (1996)⁸¹.

Consoante os critérios (hidrologia, tipo de desenvolvimento de macrófitas e padrão de escoamento) que categorizam os vários tipos de pântanos artificiais, estes definem-se nos seguintes tópicos.

1.4. PÂNTANOS ARTIFICIAIS DE ESCOAMENTO SUPERFICIAL. FREE WATER SURFACE CONSTRUCTED WETLANDS (FWS CWS)

São constituídos por áreas de água a descoberto e por áreas com plantas flutuantes, submergidas ou emergidas. Os *FWS CWS* são bastante efetivos na remoção de contaminantes orgânicos por degradação microbiana e na remoção de sólidos em suspensão através de filtração e sedimentação. A aplicação mais comum de *FWS CWS* ocorre em tratamentos terciários de águas residuais municipais, águas pluviais e águas de drenagem de minas. O cálculo do tamanho dos *FWS CWS* é usualmente baseado quer no volume quer na área. O método baseado no volume usa o tempo de retenção hidráulica na avaliação da remoção do poluente. Por outro lado, o método baseado na área avalia a redução do poluente usando a totalidade da área do pântano. Os *FWS CWS* são geralmente pouco efetivos na remoção de fósforo¹⁶.

Estes pântanos artificiais podem ser usados em toda a variedade de climas. Na figura 3, representa-se, esquematicamente, um pântano artificial de escoamento superficial de macrófitas emergidas.

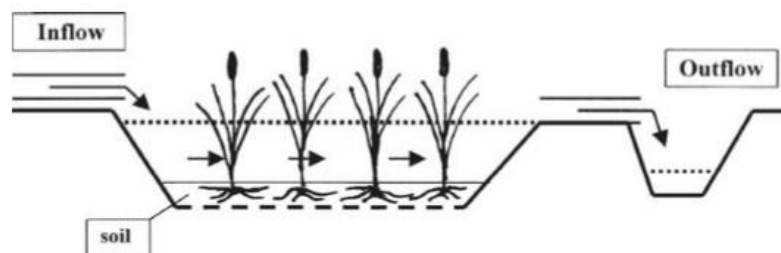


Figura 3 - Representação esquemática de um pântano artificial de escoamento superficial com macrófitas emergidas. (Vymazal (2001a) com permissão de Backhuys Publishers).

1.5. PÂNTANOS ARTIFICIAIS DE ESCOAMENTO HORIZONTAL SUBSUPERFICIAL - *HORIZONTAL SUBSURFACE FLOW CONSTRUCTED WETLANDS (HF CWs)*

São assim designados pois a água residual dá entrada no pântano e esco lentamente através do poro médio subsuperficial num padrão mais ou menos horizontal até chegar a uma zona final onde é coletada antes de sair do sistema por uma estrutura de controlo do nível da água. Durante o escoamento, a água residual entra em contacto com uma rede de zonas aeróbias e anaeróbias, sendo que prevalecem as zonas anaeróbias devido à constante saturação em água. As zonas aeróbias ocorrem ao redor de raízes e rizomas que fornecem oxigénio ao substrato. As macrófitas plantadas nos *HF CWs* são dotadas de muitas propriedades que fazem delas um componente essencial do *design*. As propriedades mais importantes são o seu funcionamento como substrato para crescimento de bactérias e como fornecedoras de oxigénio para a rizosfera, o seu funcionamento como absorvedor e reservatório de nutrientes e ainda o seu potencial antimicrobiano através dos exsudados das suas raízes¹⁷.

Estes sistemas são bastante efetivos na remoção de contaminantes orgânicos, sólidos em suspensão, poluição microbiana e metais pesados. *HF CWs* são geralmente usados para tratamento secundário de águas residuais municipais. Na figura 4 está representado um pântano artificial de escoamento horizontal subsuperficial.

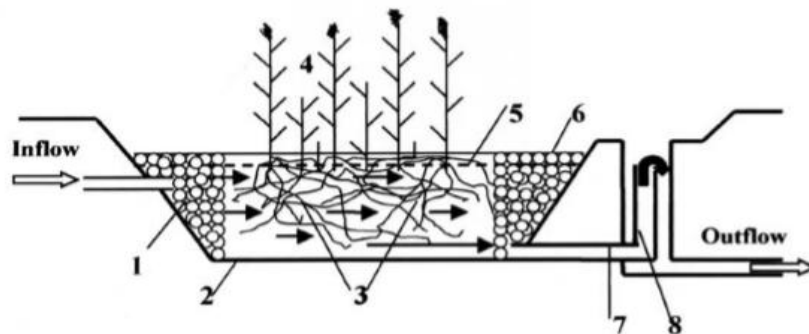


Figura 4 - Representação esquemática de um pântano artificial de escoamento horizontal subsuperficial. 1- Zona de distribuição cheia com pedras; 2- Forro impermeável; 3-Material filtrante; 4 – Vegetação; 5- Nível de água no pântano; 6- Zona de recolha de água; 7- Pipa de recolha da água de drenagem; 8- Estrutura de saída com ajuste do nível de água; As setas indicam o padrão geral da circulação da água. (Vymazal (2001a) com a permissão de Backhuys Publishers)

1.6. PÂNTANOS ARTIFICIAIS DE ESCOAMENTO VERTICAL - *VERTICAL FLOW CONSTRUCTED WETLANDS (VF CWs)*

Compreendem uma camada plana de cascalho coberto com areia plantada com macrófitas. Ao contrário dos *HF CWs*, os *VF CWs* são alimentados intermitentemente, inundando a superfície. A água residual circula através das várias camadas e é coletada por uma rede de drenagem localizada no fundo. Quando a superfície está completamente inundada, a água residual permanece em contacto com microrganismos que se reproduzem no meio. De seguida, as águas residuais são drenadas para o fundo e o ar difunde-se para os espaços vazios do leito. Depois da água ser completamente drenada, o ciclo está terminado. Os *VF CWs* provisionam uma excelente transferência de oxigénio para o leito produzindo um efluente nitrificado (elevado NO_3^-). A remoção de orgânicos e de sólidos em suspensão é elevada. São geralmente usados para tratar águas residuais domésticas se bem que também se têm aplicado no tratamento de águas residuais industriais¹⁸. Na Figura 5 representa-se um pântano artificial de escoamento vertical típico.

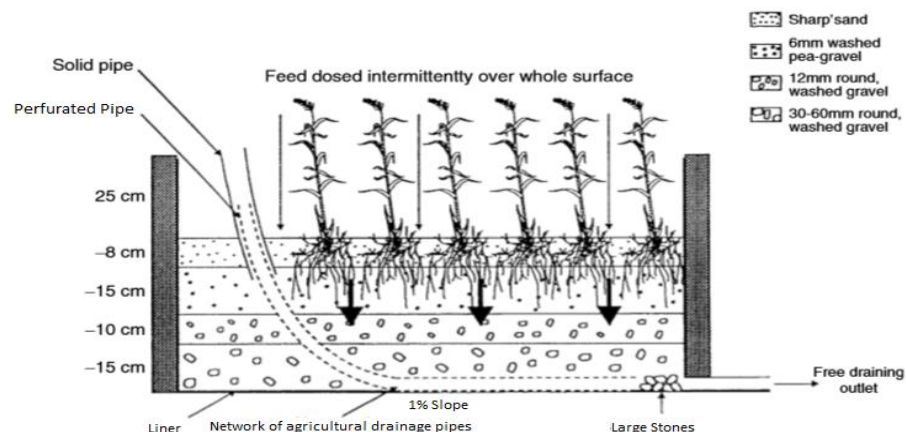


Figura 5 - Representação esquemática de um pântano artificial de escoamento vertical (Vymazal (2001a) com permissão de Backhuys Publishers).

1.7. PÂNTANOS ARTIFICIAIS HÍBRIDOS - *HYBRID CONSTRUCTED WETLANDS*

Vários tipos de pântanos artificiais podem ser combinados para atingir elevada eficiência de remoção, especialmente de azoto. O *design* consiste em vários leitos *VF* paralelos seguidos de 2 ou 3 leitos *HF* em série. O pântano *VF* promove a nitrificação e a remoção de compostos orgânicos e sólidos em suspensão, enquanto no pântano *HF* ocorre desnitrificação e uma adicional remoção de compostos orgânicos e sólidos em suspensão.

Os pântanos híbridos *VF-HF* e *HF-VF* são os mais comuns, mas em geral, qualquer

tipo de pântano artificial pode ser combinado com outro para se atingir um elevado grau de eficiência de tratamento¹⁹. Na figura 6 representa-se um sistema híbrido *HF-VF*.

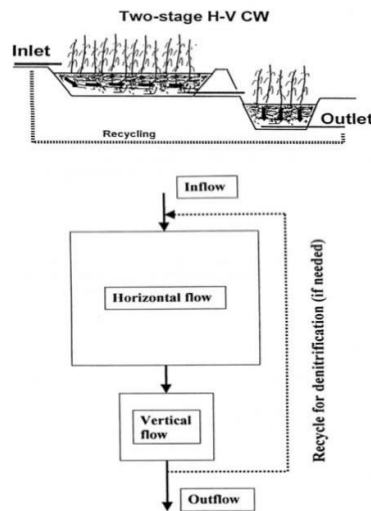


Figura 6 - Representação esquemática de um sistema híbrido HF-VF de acordo com Brix e Johansen. (Vymazal (2001a) com a permissão de Backhuys Publishers).

Os pântanos artificiais para tratamento de águas residuais são bastante efetivos na remoção de contaminantes orgânicos, sólidos em suspensão, poluição microbiana e metais pesados.

Estes sistemas necessitam somente de investimentos básicos que incluem investigação do local de construção, o desenho do sistema, construção do aterro, revestimentos, filtração (*HF* e *VF CWs*) ou rotação (*FWS CWs*), vegetação, estruturas de controlo hidráulico e outros custos de construção de vedações ou de estradas de acesso.

Os custos básicos dos *CWs* são muito menores do que os necessários nas tecnologias de betão e aço por um factor de 2 – 10²⁰.

Para além disso, devido ao facto dos *CWs* apresentarem um rácio mais elevado de atividade biológica do que a maioria dos ecossistemas, eles podem transformar muitos dos comuns poluentes que ocorrem em pântanos convencionais em subprodutos menos perigosos ou nutrientes essenciais que podem ser usados para produtividade biológica adicional²¹. Estas transformações são atingidas em virtude da área de terra do pântano em conjunto com as inerentes energias naturais do sol, vento, plantas e animais.

Devido ao funcionamento das energias do ambiente natural, são necessárias mínimas quantidades de energia combustível fóssil e de químicos para atingir os objetivos de tratamento. Para além disso, com a utilização de pântanos artificiais para tratamento de águas residuais minimiza-se o impacte paisagístico, os odores são significativamente reduzidos e restauram-se e/ou criam-se novos ecossistemas.

Após cinco décadas de pesquisa e implementação, os *CWs* têm sido reconhecidos como uma tecnologia confiável de tratamento de águas residuais e, atualmente, representam uma solução adequada para o tratamento de vários tipos de águas residuais.

Muitas das antigas preocupações relativas à sua segurança e confiabilidade têm sido refutadas. Como exemplo, foi demonstrado que os *CWs* funcionam corretamente sob condições climáticas frias. Para além disso, a necessidade de terra é relativamente baixa e, como tal, os *CWs* podem ser usados em países com elevadas densidades populacionais.

Contudo, a sua aplicação é mais adequada para pequenas aplicações ²².

Os *CWs* podem apresentar algumas limitações, tais como as taxas reduzidas de remoção de fósforo, o que deve ser tomado em conta aquando da seleção da tecnologia de tratamento. Sem embargo, os *CWs* constituem uma alternativa viável como tecnologia de tratamento de águas residuais e, no presente, há dezenas de milhares de aplicações em todas as partes do globo.

De seguida apresenta-se um tratamento alternativo de águas residuais que pode ser utilizado conjuntamente com os pântanos artificiais: a aplicação de Tecno solos.

1.8. TRATAMENTOS ALTERNATIVOS DE ÁGUAS RESIDUAIS – APLICAÇÃO DE TECNO SOLOS

1.8.1. TECNO SOLOS – CONTEXTUALIZAÇÃO HISTÓRICA

O conceito de “Tecno solo” (Macías et al.)²³ foi fortemente motivado pelo conjunto de solos amazónicos gerados pela atividade humana, muito provavelmente de forma inconsciente, conhecido como “Terras Pretas” que continham formas de Carbono de alta estabilidade que dotavam os solos de características especiais, incluindo o seu alto potencial como sumidouro de carbono e as suas extraordinárias propriedades de fertilidade , capacidade de retenção hídrica e de contaminantes orgânicos e inorgânicos ²⁴.

Estes solos foram capazes de inspirar, num edáfologo como Wim Sombroek, a necessidade de reproduzi-los voluntariamente, sendo este o sonho dos seus anos finais de trabalho, o de que os agricultores atuais da Amazônia e de outros lugares do mundo pudessem criar eles mesmos a sua própria Terra Preta: “Terra preta nova”, para ajudar a lutar contra a degradação do solo e produzir mais alimentos.

Com este conceito abriram-se múltiplas oportunidades para a ciência do solo, direcionando-a num caminho integrador de produção de alimentos, gestão de resíduos,

conservação e elaboração de solos quando são necessários para a sustentabilidade ambiental, utilização como absorventes e como reatores que eliminam contaminantes (orgânicos) ou que os inertizam reduzindo a sua mobilidade e biodisponibilidade (os inorgânicos e alguns orgânicos^{23, 25}).

O conceito de “Tecnossolos” vem nesta direção, da que pode ser um exemplo de desenvolvimento do triângulo: Gestão de resíduos – Sumidouro de Carbono – Luta Contra a Contaminação, sem esquecer o importante papel dos organismos vivos, plantas, fungos, etc., nos processos de recuperação ambiental^{23, 25, 26, 28, 29, 30}.



Figura 7 - “Terra preta”. Fonte: Philip Coppens.

1.8.2. TECNOSSOLOS - CONCEITO

Os Tecnossolos apresentam-se como sendo uma nova alternativa de gestão e valorização de alguns tipos de resíduos e os solos são designados como tal quando contêm grandes volumes (> de 20%) de artefactos, entendendo por estes materiais como ladrilhos, cerâmicas, vidros, pedras trituradas, resíduos industriais, resíduos fermentáveis, produtos de processamento de hidrocarbonetos, resíduos de minas, cinzas, etc.

Os Tecnossolos definem-se como uma mistura de resíduos, com estrutura edáfica e com capacidade para evolucionar como um solo natural que contêm materiais similares aos dos sedimentos e solos ("materiais antropogeomórficos", segundo a classificação da FAO, 1998³¹ ou "artefactos", segundo a WRB, 2006³²). Esta mistura de resíduos, dirigida à substituição do solo natural, quando este falta por erosão ou quando existe um problema de contaminação e/ou degradação forte que impede o desenvolvimento normal das funções do solo, foi denominada por Macías como “solos artificiais” e, mais tarde, como “solos derivados de resíduos”. Entende-se atualmente por eles a mistura sólida de materiais naturais ou sintéticos, minerais ou orgânicos, com estrutura de solo, que, colocados na superfície, permite o cumprimento das funções do solo melhorando a situação ambiental precedente²⁵.

Estes solos só se devem utilizar em situações de deterioração prévia (contaminação ou degradação) dificilmente reversível à escala humana e fora de áreas consideradas de proteção natural (como a Rede Natura 2000) e que, para garantir a qualidade ambiental, não incorporem ou que sejam mínimas as quantidades de resíduos tóxicos e perigosos que entram na sua composição. Por este motivo, a normativa galega, a primeira realizada no mundo sobre a elaboração e propriedades que devem cumprir os Tecnossolos para o seu uso, obriga a que os Tecnossolos tenham conteúdos menores de contaminantes que os solos naturais da zona em que se planeia introduzi-los ³³. Contudo, podem utilizar-se resíduos considerados tóxicos exclusivamente pelas suas características ácido base ou redox extremas, em cujo caso são de grande utilidade como fator de neutralização de situações contrárias.

Utilizam-se na elaboração de Tecnossolos dois tipos de resíduos: uns fermentáveis que aportam o material metabolizável em formas de C de diferente labilidade (desde muito facilmente degradáveis a recalcitrantes), e outros inorgânicos que se designam por “acondicionadores”, que funcionam como estabilizadores da matéria orgânica de forma similar ao que ocorre nos solos ³⁵.

Na figura 8 exemplificam-se alguns materiais fermentáveis e materiais acondicionadores que podem ser usados na elaboração de Tecnossolos, contudo uma lista mais exhaustiva pode ser encontrada na norma galega anteriormente citada ³³.

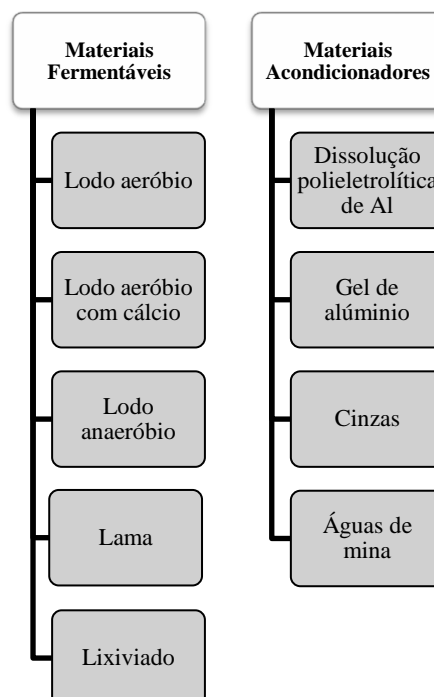


Figura 8 - Alguns exemplos de materiais fermentáveis e materiais acondicionadores utilizados na elaboração de Tecnossolos.

Os Tecnossolos elaboram-se "a la carte", com um desenho prévio que trata de determinar as propriedades que estes devem ter para melhorar a situação precedente. Assim, a título de exemplo, na mina de Touro, onde existia uma forte acidificação de solos e águas pela oxidação de sulfuretos metálicos residuais à intempérie, utilizaram-se Tecnossolos com um pH muito elevado (> 9.0), uma elevada capacidade de neutralização de ácidos, grande capacidade de fixação de aniões potencialmente tóxicos, como sulfatos e arseniatos e de fixação de metais pesados como CU, Cd e Zn, ao mesmo tempo que contêm um alto conteúdo de nutrientes (N, P, K, etc.), Ca, Mg e K de troca e P assimilável. Para outras soluções deve-se proceder às fases de desenho, formulação e elaboração do Tecnossolo cujas propriedades permitam a eliminação ou minimização do impacto previamente existente.

Os solos derivados de resíduos comportam-se como uma rocha solta ou um material de partida particulado, mas com a vantagem sobre este de que permite a penetração das raízes e, para além disso, apresenta maiores conteúdos de elementos biogénicos. Isto é, tem características de um material originário sedimentário, rico em bases e fósforo disponível e moderadamente rico em elementos biogénicos.

Existem vários tipos de Tecnossolos e a escolha de um tipo específico depende das condições ambientais que pretendemos modificar/melhorar. Como exemplos dos tipos de Tecnossolos existentes temos o Tecnossolo Ândico constituído, entre outros materiais, por cinzas de combustão de biomassa ou de carvão, Tecnossolo Recalcitrante Ferrálico constituído, entre outros materiais, por biochar (pirólise de materiais orgânicos) recalcitrante, caulinita e oxihidróxidos de Fe e Al, Tecnossolo Adsorvente de As constituído, entre outros materiais, por barros vermelhos de obtenção de alumina e ferrihidrita recentemente precipitada, Tecnossolo Sambaqui ou Concheiro constituído por resíduos do cultivo de mexilhões/ostras em condições redutoras, que aumenta o pH da água desde 2-3 até 7-8 ou o Tecnossolo Silândico que incrementa a produtividade e a biodiversidade e melhora a qualidade da água.

Como benefícios ambientais e sociais associados à aplicação de Tecnossolos temos:

- 1) A minimização dos resíduos a enviar para estações de descarga ou outros tipos de tratamento;
- 2) A minimização do impacto negativo dos resíduos incorporando-os nos ciclos biogeoquímicos;
- 3) A redução drástica do alto custo de gestão de resíduos minimizando o gasto energético para o seu tratamento e eliminação;
- 4) A redução da quantidade de superfícies destinadas a contenção e armazenamento de resíduos;

- 5) O aproveitamento mais adequado dos nutrientes incorporando-os na cadeia trófica;
- 6) A meta-estabilização da matéria orgânica;
- 7) A redução da acidez ou alcalinidade excessivas;
- 8) A imobilização de metais pesados e outros elementos traço de carácter tóxico (catiónicos e/ou aniónicos);
- 9) A modificação de condições redox indesejáveis ou gerar as mais convenientes;
- 10) O controlo do fluxo e da qualidade das águas (retenção, aumento ou redução do tempo de residência, filtração);
- 11) O incremento da atividade biológica e biodiversidade;
- 12) A redução dos impactos dos resíduos sobre os sistemas mais sensíveis (água, ar e biota);
- 13) A redução dos riscos de contaminação;
- 14) A ausência de geração de novos resíduos como noutras técnicas de gestão.

O seu uso deve ser regulado a fim de preservar a naturalidade dos solos pelo que estão totalmente proibidos na Galiza em:

- 1) Áreas da Rede Natura 2000;
- 2) Áreas protegidas ou de interesse cultural ou paisagístico;
- 3) Áreas de elevada sensibilidade tais como pântanos naturais e turfeiras;
- 4) Solos singulares que devem ser protegidos como património edafogenético;
- 5) Bosques climáticos, pradarias e pastagens naturais.



Figura 9 – Aspecto de um Tecnossolo elaborado no Instituto de Tecnologia Ambiental da USC. Note-se o bom grau de agregação das partículas. (Fotografia de F. Macías).

De seguida, apresenta-se um exemplo de aplicação de Tecnossolos: o caso da mina de sulfetos metálicos em Touro, na Galiza (Espanha). Aqui aplicaram-se Tecnossolos para recuperação dos seus solos e tratamento de águas hiperácidas.

1.1. TECNOSSOLOS – EXEMPLO DE APLICAÇÃO - O CASO DA MINA DE TOURO - GALIZA (ESPANHA)

Como exemplo de aplicação de Tecnossolos apresenta-se o caso da Mina Touro localizada a 20 km a Nordeste de Santiago de Compostela. Esta consistia num depósito de sulfetos metálicos com uma área de 600 ha, que foi explorada durante 14 anos (1974-1988) para extração de cobre.

Decorrente desta exploração gerou-se uma alteração ambiental crítica com cortes profundos, paredes verticais, escombrelas de estéreis e uma extensa balsa de decantação de lodos. Os materiais à intempérie, sem vegetação nem solo, suportavam oxidação de sulfetos metálicos, geravam águas de drenagem hiperácidas e contaminavam os rios da Bacia do Ulla.

A restauração ambiental foi realizada pelo meio da aplicação de diferentes solos artificiais (Tecnossolos), obtidos por valorização biogeoquímica de resíduos. Na figura 10 apresenta-se a evolução da balsa de Touro entre os anos 1988 e 2008 na qual se instalou um sistema de depuração de águas ácidas de mina com quatro tipos de Tecnossolos diferentes, de elevada reatividade e um pântano de condições subóxicas ($E_h < 300$ mV). As águas da mina entravam a $pH < 3$ com altas concentrações de Al, SO_4^- e outros iões tóxicos e passaram a sair a $pH > 7$, diretamente utilizáveis como águas de rega, criação de peixes ou potabilização.



Figura 10 - Evolução da balsa de Touro (pântano reativo de Bama) na qual se instalou um sistema de depuração de águas ácidas com Tecnossolos reativos e um pântano de condições subóxicas. Esta experiência deu lugar ao primeiro "Pântano reativo com Tecnossolos".

CAPÍTULO 2

**APLICAÇÃO DE PÂNTANOS REATIVOS E
TECNO SOLOS NO TRATAMENTO DE ÁGUAS
RESIDUAIS PROVENIENTES DE UMA INDÚSTRIA
VINÍCOLA**

1. INDÚSTRIA VINÍCOLA “PAZO DE SEÑORANS”

1.1. CARACTERIZAÇÃO DO LOCAL – LOCALIZAÇÃO E ATIVIDADES

A adega de “Pazo de Señorans” está localizada no conselho de Pontevedra na Galiza (Espanha) (Coordenadas 42°32'49.5" N, 8°42'32.6" O).

Esta adega dedica-se à produção de vinho tendo como base a variedade Alvarinho, característica do sudoeste da Galiza. Encontra-se posicionada em Rías Baixas (denominação de origem), onde se geram as condições climáticas para o crescimento deste tipo de uva. Para além da produção de vinho (cerca de 400.000 garrafas por ano), esta adega dedica-se, ainda, à realização de vários tipos de eventos sociais e culturais com a capacidade máxima de 350 pessoas.

A vindima inicia-se, geralmente, na terceira semana de Setembro e os eventos sociais ocorrem maioritariamente na época estival. Os solos desta região derivam da alteração da rocha granítica e caracterizam-se por apresentarem um pH ácido (4,5 - 5,5), alto conteúdo de alumínio no complexo de troca catiónica, elevada percentagem de matéria orgânica no horizonte A e textura franco-arenosa ³⁵. Na figura 11 representa-se a localização da adega “Pazo de Señorans”. Nos tópicos que se seguem faz-se a caracterização geral das águas residuais provenientes de indústrias vinícolas e das águas residuais provenientes da indústria vinícola em estudo.

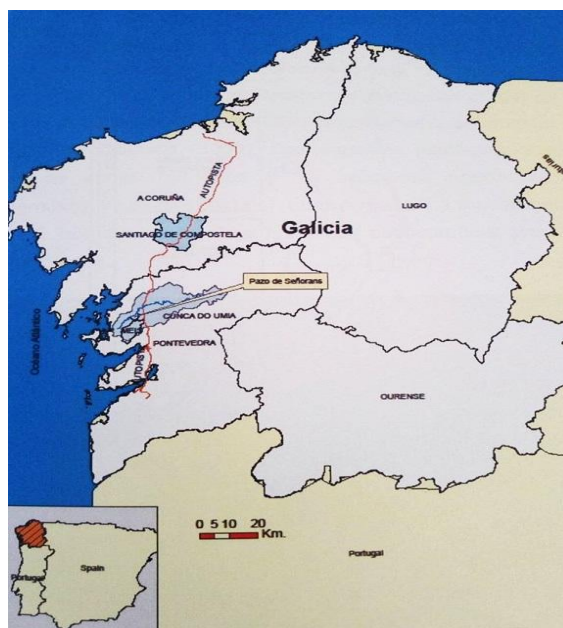


Figura 11- Localização da adega “Pazo de Señorans”.

2.1. ÁGUAS RESIDUAIS PROVENIENTES DE INDÚSTRIAS VINÍCOLAS

2.1. CARACTERIZAÇÃO

Tal como em qualquer outra indústria de processamento alimentar, as operações de vinificação conduzem à produção de águas residuais. Devido à sua composição específica e à sua elevada carga orgânica, representam um sério problema ambiental em todos os países produtores de vinho³⁶.

As águas residuais vinícolas são geradas durante as várias operações que têm lugar no decorrer do processo de vinificação e provêm essencialmente da lavagem dos equipamentos e garrafas e de processos de arrefecimento. Estas águas são, geralmente, não tóxicas e não perigosas, contudo, durante o decorrer do ano, os volumes e as cargas de poluentes variam em relação com o período de trabalho (vindima, trasfega, engarrafamento), com o tamanho da adega, com as tecnologias de vinificação empregues (tinto, branco e vinhos de especialidade) e com a estratégia de gestão de resíduos³⁷.

As águas residuais vinícolas contêm elevadas concentrações de matéria orgânica solúvel biodegradável e um conteúdo variável de sólidos em suspensão.

É possível encontrar todas as típicas substâncias das uvas e do vinho (ácidos orgânicos, açúcares, alcoóis, etc.); os resíduos provenientes da produção de vinho (leveduras, bactérias, agentes de clarificação e afinação); e agentes de limpeza e esterilização usados no tratamento de tanques, equipamento e adega.

A concentração de carência química de oxigénio (CQO) varia entre o intervalo de valores de 500 mg L^{-1} e $45,000 \text{ mg L}^{-1}$ e a carência biológica de oxigénio (CBO_5) é de cerca de 0.4 – 0.9 dos valores de CQO. Os Sólidos em Suspensão Totais (SST) variam entre 12 a 7300 mg L^{-1} ³⁸.

As concentrações de compostos azotados e fosforados nas águas residuais vinícolas são usualmente baixas e o pH varia entre 3.5 e 7. Os constituintes recalcitrantes compreendem os valores entre 0.1 – 5% de CQO total, correspondendo a fração biodegradável principalmente ao etanol, glucose, frutose e ácido tartárico³⁹.

Os sistemas de tratamentos convencionais não tratam eficientemente os resíduos gerados por indústrias vinícolas, pois as águas residuais destas instalações são altamente concentradas em termos de CQO e mostram elevada variabilidade de fluxos e cargas, tanto ao longo de um dia como sazonalmente. Posto isto, urge o desenvolvimento de tratamentos não convencionais, tanto aeróbios como anaeróbios⁴⁰.

Os CWs foram considerados um meio viável de depuramento destas águas.

Os CWs removem de forma eficiente a matéria orgânica, o excesso de nutrientes e outros poluentes. Eles assimilam grandes e altamente variáveis caudais e cargas orgânicas

e neutralizam o baixo pH. CWs são atraentes para adegas de tamanho moderado pelos seus baixos custos de manutenção e operação⁴¹.

3.1. ÁGUAS RESIDUAIS PROVENIENTES DA INDÚSTRIA VINÍCOLA “PAZO DE SEÑORANS”

3.1. CARACTERIZAÇÃO

O caudal de descarga de “Pazo de Señorans” consta de águas fecais, pluviais e industriais e as características das últimas correspondem às características gerais das águas industriais provenientes deste tipo de indústria apresentadas no tópico anterior.

Antes da separação das águas pluviais, o caudal total estimou-se como sendo, em média, de 12m³/dia. Uma vez realizada a separação das águas pluviais, o efluente residual é constituído por duas componentes: a de origem industrial (atividade de processo da adegas) e a de origem hoteleira. Os efluentes industriais geram-se maioritariamente de segunda-feira a sexta-feira, enquanto os efluentes fecais predominam de sexta-feira a segunda-feira.

Entre o dia 19 de Junho e 11 de Novembro geram-se cerca de 726 m³ de água residual, o que resulta num valor médio de 5,0 m³/dia. Este dado corresponde aos períodos de maior geração prevista, já que inclui a época de Verão na qual a atividade hoteleira é maior e a vindima e pós vindima, nas quais se geram os maiores caudais de água industrial.

Os efluentes de tipo fecal rondam 40% do total do caudal (2m³/dia) e os efluentes industriais rondam os 60% (3m³/dia) se bem que esta proporção pode variar segundo a época do ano e segundo o processo que estiver a decorrer.

Investigadores da Universidade da Corunha (Espanha) realizaram um seguimento das águas residuais provenientes da adegas “Pazo de Señorans” nos anos 2007 e 2008, no período compreendido entre Abril e Outubro (onde tomam lugar os caudais mais elevados) e obtiveram os valores de parâmetros físico-químicos que se observam na tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros físico-químicos das águas residuais de Pazo de Señorans (Período 2007-2008).

	pH	SST (mg/ L ⁻¹)	CQO (mg/ L ⁻¹)	CBO5 (mg/ L ⁻¹)	N-NH3+ (mg/ L ⁻¹)	P Total (mg/ L ⁻¹)
Média	6,0	261	1897	1025	26	7,1
Máximo	11,4	1390	6012	3172	132	-
Mínimo	3,8	13	68	7	0	-

Segundo o disposto no RD 849/1986 e de acordo com o estabelecido pelo Conselho de Meio ambiente, território e infraestruturas da Junta da Galiza, o efluente de descarga no meio hídrico deve permanecer abaixo dos valores máximos de concentração apresentados na tabela 5.

Tabela 5 - Limites Legais de descarga de águas residuais em meio hídrico segundo o RD Espanhol 849/1986

Limites Legais Meio Hídrico RD 849/1986	
pH	5,5 - 9,5
CQO (mg L⁻¹)	160
CBO₅ (mg L⁻¹)	40
SST (mg L⁻¹)	80
P Total (mg L⁻¹)	10
N-NH₃ (mg L⁻¹)	10

Tendo em conta estes valores limite observa-se que os valores médios de CQO, CBO₅, SST e N-NH₃ (Azoto Amoniacal) das águas residuais produzidas pelo “Pazo de Señorans” no período 2007-2008 se situavam acima dos valores máximos permitidos por lei.

Para o tratamento destas águas, a direção do “Pazo de Señorans” optou por construir, em 2008, um pântano artificial híbrido passivo, isto é, sem a presença de Tecnossolos, constituído por um pântano *VF* e por três pântanos *HF* em série. No entanto, concluiu-se, posteriormente, que este pântano híbrido não era totalmente eficiente no que concerne a uma eficaz redução de carga orgânica e, por isso, construiu-se, em Agosto de 2012, um pântano reativo (com a aplicação de Tecnossolos). De seguida explicita-se a constituição e a eficiência do pântano híbrido passivo e, seguidamente, faz-se a sua comparação com o pântano reativo.

4.1. PÂNTANO HÍBRIDO PASSIVO DE “PAZO DE SEÑORANS” (INFORMAÇÃO fornecida por “Pazo de Señorans”)

O pântano híbrido passivo *VF-HF* construído em 2008 em “Pazo de Señorans” era constituído por:

- 1) Uma câmara de carga: C1
- 2) Um digestor hidrolítico de fluxo ascendente: HUSB
- 3) Depósitos de decantação: D1 e D2
- 4) Pântano de fluxo vertical: *VF*
- 5) Três pântanos de fluxo horizontal subsuperficial: *HF1*; *HF2*; *HF3*

Na figura 12, apresenta-se um esquema simplificado da planta da instalação. Neste desenho apresentam-se 300 m² de pântano de fluxo horizontal subsuperficial (*HF CWs*) e 48m² de pântano de fluxo vertical (*VF CWs*), as fossas, o digestor HUSB e os depósitos de decantação.

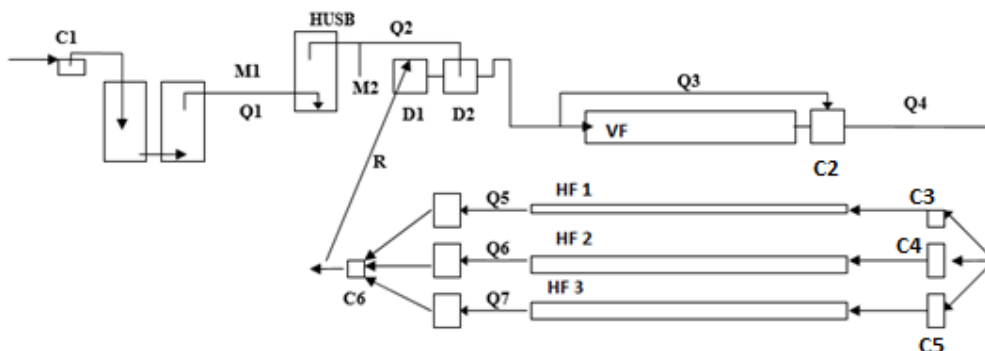


Figura 12 - Representação da instalação do pântano híbrido passivo em “Pazo de Señorans”.

Neste pântano híbrido, a água dava entrada na câmara de carga C1 e desta entrava nas fossas sépticas de onde era bombeada, em regime contínuo, até ao digestor HUSB e, por gravidade, aos depósitos de decantação. À saída de D2 a água era transmitida com uma razão de 600 L por cada pulso até ao pântano *VF*. A partir deste, a água residual distribuía-se em contínuo aos pântanos *HF* até atingir a câmara de saída C6. Sobre os pântanos *HF* plantaram-se, originalmente, macrófitas emergentes típicas de zonas húmidas, como o caniço-de-água (*Phragmites*) e o Junco (*Scirpus*) com uma densidade de 3 exemplares por metro quadrado.

Na figura 13, pode observar-se o estado dos 3 pântanos de fluxo subsuperficial horizontal previamente à construção do pântano reativo.



Figura 13 - *HFs* em série anteriores à construção do pântano reativo.

4.1. PÂNTANO PASSIVO DE FLUXO SUBSUPERFICIAL VERTICAL (VF CWS)

O pântano VF consistia numa escavação com paredes retas e uma altura total de 1,4 m. As dimensões da base eram de 6 m de largura por 8 m de comprimento. O filtro consistia (de baixo para cima) de uma capa de drenagem de gravilha grossa, uma capa de filtro de areia e uma capa de isolamento e de distribuição do fluxo. O filtro de areia era separado da capa de drenagem por um geotêxtil aberto. Verticalmente no filtro colocaram-se tubos de arejamento que alcançava a zona de drenagem no extremo inferior e sobressaem 0,3 m da superfície do leito. No interior do filtro colocaram-se tubos de drenagem de 70 mm, que, por sua vez, se conectavam com uma rede de tubos coletores de 110 mm, situada numa lateral da escavação, que conduzia o efluente desde o filtro até ao poço recetor – C2. De seguida, o efluente do VF era conduzido até às câmaras de carga C3, C4 e C5 dos pântanos *HF*.

Na figura 14, observa-se o esquema representativo da distribuição do influente, sistema de drenagem e tubos de arejamento do pântano *VF*, na figura 15 representa-se o pântano *VF* na sua totalidade e na figura 16 apresenta-se uma fotografia do pântano *VF*.

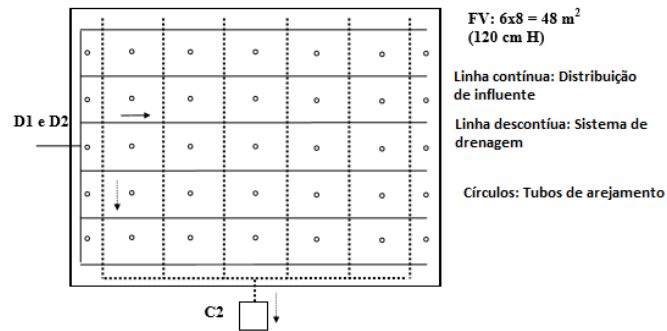


Figura 14 - Representação esquemática da distribuição do influente, do sistema de drenagem e dos tubos de arejamento do pântano VF.

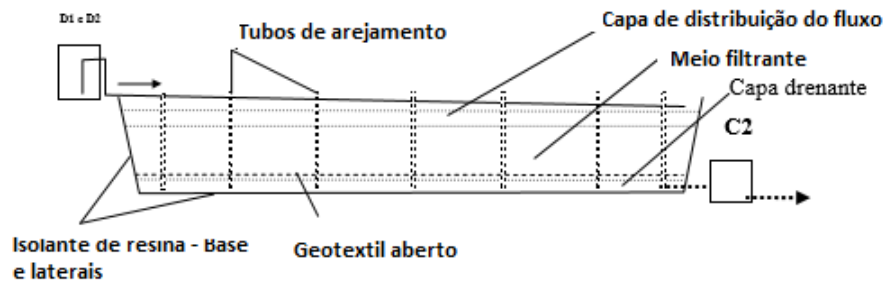


Figura 15 - Representação esquemática do pântano VF.



Figura 16 - Fotografia do pântano passivo de fluxo subsuperficial vertical (VF).

4.2. PÂNTANOS PASSIVOS DE FLUXO SUBSUPERFICIAL HORIZONTAL (HF CWs)

Nestes pântanos a água circulava horizontalmente através do meio granular e entre os rizomas e raízes das plantas.

Estes pântanos constituíam-se pelos seguintes elementos:

- 1) Estrutura de entrada do efluente;

- 2) Impermeabilização do fundo e laterais com lâminas sintéticas;
- 3) Meio granular;
- 4) Vegetação emergente típica de zonas húmidas;
- 5) Estruturas de saída reguláveis para controlar o nível da água.

A série paralela de pântanos HF recebia o efluente proveniente da câmara C2, anteriormente circulado através do pântano VF. Desta câmara sem 6 tubos horizontais que descarregavam o efluente em 3 câmaras (C3, C4 e C5). De cada uma destas câmaras saía um único tubo que conduzia o efluente a cada um dos pântanos HF.

Os pântanos HF2 e HF3 são escavações de 10x10 m e 60 cm de espessura de lâmina de água. O seu conteúdo é de gravilha de 6-12 mm de tamanho, numa altura de 65 cm. Nas imediações das tubagens de carga e captação do efluente, a gravilha substitui-se por pedra de 60 mm, ao longo de 60 mm. O efluente era distribuído mediante tubagem situada perpendicularmente na cabeceira do pântano. O efluente era captado numa câmara de regulação de nível da água.

Posteriormente, o efluente de cada HF era coletado em três câmaras idênticas e desde estas era canalizada até à câmara final C6.

Na figura 17 representa-se esquematicamente os pântanos passivos HF e na figura 18 apresenta-se uma fotografia dos pântanos passivos HF1, HF2 e HF3.

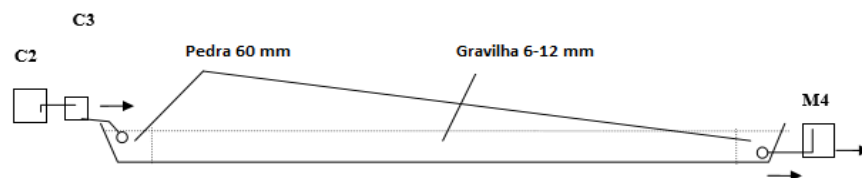


Figura 17- Representação esquemática dos pântanos HF.



Figura 18 - Fotografia dos pântanos passivos HF1, HF2 e HF3.

4.3. VEGETAÇÃO UTILIZADA NOS PÂNTANOS PASSIVOS

Nos pântanos passivos foram utilizadas macrófitas emergentes do género *Juncus* e do género *Carex*. Estas plantas apresentam adaptações especiais para viver em ambientes permanentemente alagados. Os seus tecidos dispõem de espaços ocos que permitem o fluxo de gases desde as partes aéreas até às subterrâneas. Os seus rizomas têm uma grande capacidade colonizadora.

5. PÂNTANO REATIVO DE “PAZO DE SEÑORANS”

Em Agosto de 2012, reformas foram implementadas nos anteriores pântanos passivos, por forma a torná-los reativos e, conseqüentemente, com maior capacidade de depuração. Para tal efeito, foram aplicados Tecnossolos Ândicos (ricos em cinzas vulcânicas e outros materiais ricos em silicato) e Tecnossolos eutróficos (potencial nutricional elevado) e foram colocadas plantas do género *Typha* que cumprem uma dupla função: por um lado absorvem matéria orgânica e por outro lado servem de indicadores da vitalidade e sustentabilidade do pântano ao qual fornecem necromassa da parte aérea e dos rizomas mortos. Adicionalmente, criou-se um novo pântano de fluxo subsuperficial horizontal (*HF*) por forma a aumentar o tempo de residência das águas.

Na figura 19 representa-se um esquema onde se observa a ampliação efetuada no pântano artificial. Nas figuras 20 e 21, apresenta-se o novo pântano no seu estado inicial e seis meses depois da aplicação dos Tecnossolos e da plantação de *Typha*. Na figura 22 apresenta-se uma fotografia do pântano onde se pode observar a ampliação realizada.

Aplicação de Pântanos Artificiais e Tecnosolos no Tratamento de Águas Residuais Provenientes de uma Indústria Vinícola

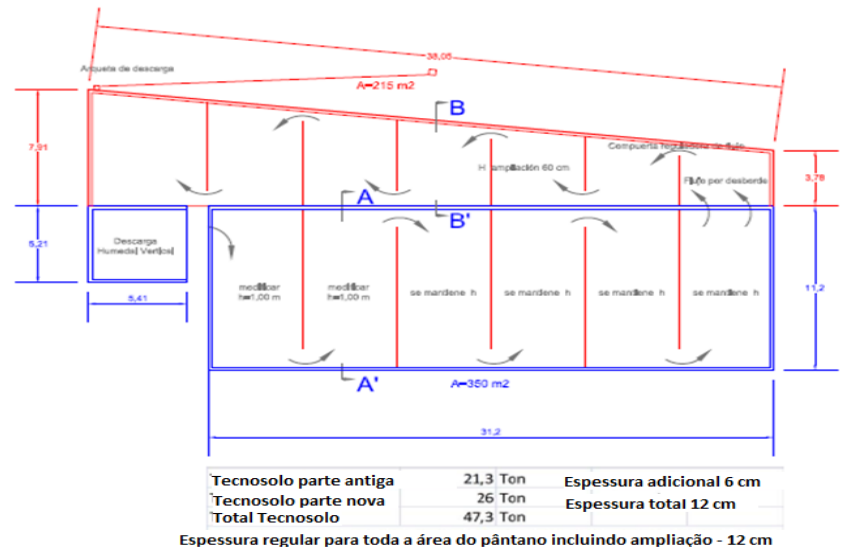


Figura 19 - Representação esquemática do pântano artificial de “Pazo de Señorans” apresentando ampliação (pântano HF) a vermelho. As setas indicam o sentido da circulação da água.



Figura 20 - Fotografia do pântano reativo no estado inicial. Agosto de 2012.



Figura 21-Fotografia do pântano reativo 6 meses após a aplicação dos Tecnossolos e a plantação de *Typha*. Fevereiro de 2013



Figura 22- Fotografia do pântano reativo, apresentando um pântano *HF* adicional construído em dezembro de 2015.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO TECNOSSOLO APLICADO NO PÂNTANO REATIVO DE “PAZO DE SEÑORANS”

O Tecno solo aplicado no pântano reativo de Pazo de Señorans tem características ândicas e eutróficas em proporção 1:1.

Os solos ândicos são produto da rápida transformação de cinzas e outros materiais vulcânicos, facilmente alteráveis, em minerais silicatados de baixa cristalinidade como a alofana, imogolite e *oi*-hidróxido de Fe – ferrihidrita. A superfície destes solos apresenta, normalmente, cor melânica e uma superfície de horizonte diagnóstico que contém grandes conteúdos de matéria orgânica. A acumulação de matéria orgânica é relativamente rápida devido à sua proteção em complexos alumínio-húmus e a adsorção sobre os minerais de baixo grau de ordem. Os materiais com propriedades ândicas são caracterizados pelo elevado conteúdo em minerais de Fe e Al amorfos ou de baixa cristalinidade ³². A combinação destes minerais e elevado teor de matéria orgânica resulta em solos leves que são facilmente transportados mas que têm uma grande capacidade de retenção de água e resistem à erosão pela água. Os solos ândicos são encontrados majoritariamente em zonas de elevada precipitação que os mantêm pouco suscetíveis à erosão pelo vento.

Os solos ândicos apresentam, usualmente, uma elevada fertilidade natural. No entanto, a disponibilidade de fósforo é severamente limitada pela alta capacidade de retenção dos materiais ândicos. Esta dificuldade pode ser superada pela adequada gestão dos resíduos de plantas. Este Tecno solo apresenta uma elevada concentração de nutrientes, pelo que é considerado eutrófico. Neste solo foi aplicado carbonato de cálcio e adubo em forma de fosfato e ainda formas inorgânicas de Fe e Al de baixo grau de cristalinidade.

5.2 CARACTERÍSTICAS DA ESPÉCIE DE PLANTA – *TYPHA LATIFOLIA* – PRESENTE NO PÂNTANO REATIVO DE “PAZO DE SEÑORANS”

De acordo com Brasil et al., há uma grande variedade de macrófitas aquáticas que podem ser utilizadas no tratamento de águas residuais em sistemas alagados construídos. Todavia, é necessário que essas plantas tenham tolerância à inundação contínua e exposição à água geralmente rica em sais, além de possuir crescimento rápido e alta capacidade de remoção de nutrientes⁴².

As macrófitas apresentam várias propriedades intrínsecas que as tornam um componente indispensável nos leitos cultivados, sendo que as funções mais importantes das macrófitas consistem nos efeitos físicos proporcionados ao tratamento. A presença da vegetação em pântanos artificiais distribui e reduz a velocidade do escoamento, o que cria melhores condições para sedimentação de sólidos suspensos, reduzindo o risco de erosão e ressuspensão de sólidos já sedimentados, e aumenta o tempo de contacto entre a água e as raízes das plantas^{42,43}.

Por meio dos mecanismos de absorção e assimilação, as plantas são capazes de remover nutrientes das águas poluídas, muitos dos quais ficam presos no sistema pelos sucessivos ciclos de crescimento, morte e decomposição^{42,43}. Essas plantas removem, ainda, substâncias contendo metais pesados e compostos orgânicos tóxicos. No entanto, para sustentar a alta produtividade e retirar do sistema os nutrientes nele incorporados, é necessário, também, que haja o manejo adequado das plantas, com colheitas periódicas da biomassa^{42,43}.

Geralmente, os pântanos artificiais vegetados são mais eficientes na remoção de poluentes quando comparados aos sem vegetação, principalmente porque a rizosfera da planta estimula a densidade e atividade da comunidade microbiana, fornecendo à superfície da raiz, para o crescimento microbiano, fontes de carbono por meio de exsudados radiculares e oferece, ainda, um microambiente aeróbio via liberação de oxigênio pela raiz além de absorver nutrientes solubilizados no meio. Contudo, a influência da vegetação na remoção dos compostos orgânicos em sistemas alagados construídos não é unânime, ainda assim, a maioria dos estudos indica o efeito positivo das macrófitas^{42,43}.

As espécies do género *Typha*, da família Typhaceae, são provavelmente as plantas de ambiente aquático mais comuns em todo o mundo⁴⁴. As espécies do género *Typha* são muitas vezes encontradas em lagoas contaminadas por diversos tipos de resíduos industriais. A espécie *Thypha latifolia* é a mais comum delas e são oriundas da América do norte, mas hoje encontram-se espalhadas por todo o planeta. Estas plantas estão a ser utilizadas na construção de pântanos artificiais de tratamento, devido às suas conhecidas

propriedades de filtrar, ou seja, retirar nutrientes a partir de águas residuais industriais, tornando-se importante o estudo destas espécies e o aprimoramento de sua utilização⁴⁵.

6. CARACTERÍSTICAS DAS ÁGUAS DE ENTRADA E SAÍDA DO PÂNTANO PASSIVO E DO PÂNTANO REATIVO

Para a caracterização das águas residuais e para a avaliação da eficiência do pântano artificial reativo na depuração das águas, foram realizadas amostragens no período compreendido entre 2012 e 2016 com uma frequência semanal, levadas a cabo pelo Laboratório de Tecnologia Ambiental da Universidade de Santiago de Compostela.

Nos gráficos que se seguem apresentam-se os valores dos principais parâmetros de avaliação de eficiência de tratamento das águas residuais, obtidos por membros do Laboratório de Tecnologia Ambiental da USC: pH, Carência Biológica de Oxigénio (CBO₅), Carência Química de Oxigénio (CQO), Sólidos em Suspensão Totais (SST) e Carbono Orgânico Dissolvido (COD), para as águas de entrada e saída do pântano passivo (até Agosto de 2012) e do pântano reativo (a partir de Agosto de 2012), correspondentes ao período compreendido entre Maio de 2012 e Novembro de 2013.

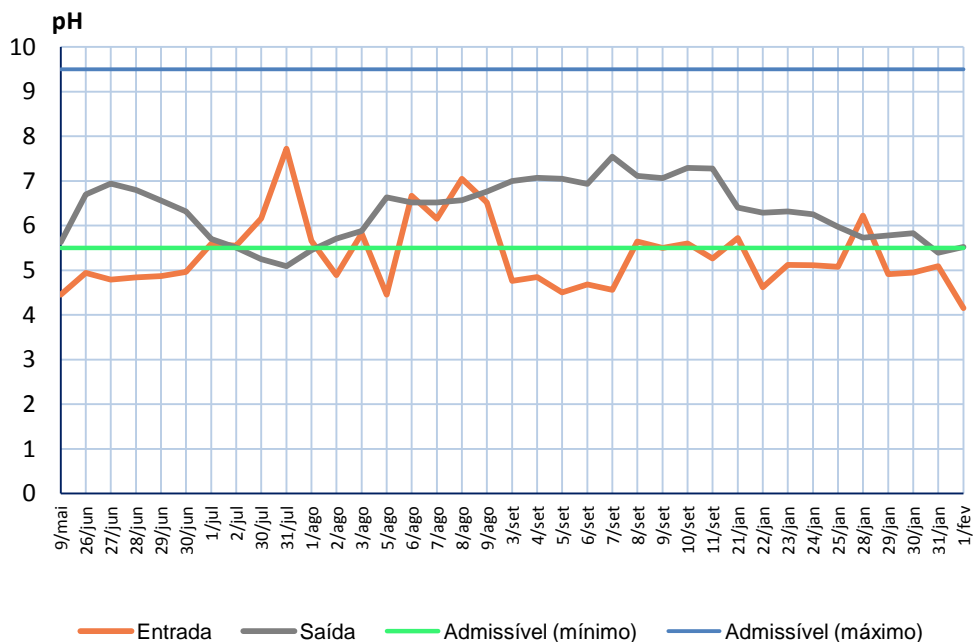


Figura 23 – Valores de pH de entrada e de saída do pântano artificial e valores mínimos e máximos admissíveis. Maio de 2012 a Fevereiro de 2013.

Na figura 23 observa-se a variação dos valores de pH das águas de entrada e saída do pântano artificial.

Verifica-se que os valores de pH da água de entrada variaram entre 4 e 7,72 e na água de saída, o valor de pH manteve-se entre 5 e 7,54.

Obteve-se valores de pH da água de saída superiores após a instalação do pântano reativo (Agosto de 2012), atingindo-se um máximo (7,5) em Setembro de 2012.

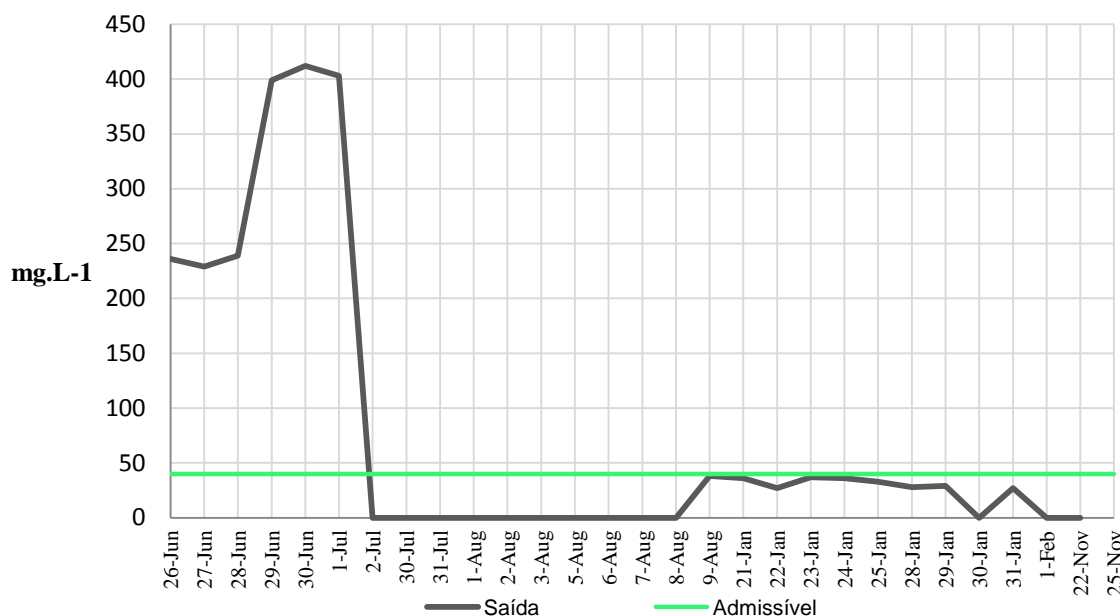


Figura 24 – Valores de CBO₅ da água de saída do pântano artificial e valor máximo admissível. Junho de 2012 a Novembro de 2013.

Na figura 24 observa-se a variação da concentração de CBO₅ nas águas de saída do pântano artificial durante o período de Junho de 2012 a Novembro de 2012. A determinação deste parâmetro é um indicador crucial do comportamento do Tecnossolo no pântano reativo.

Constata-se que os valores de CBO₅ da água de saída do pântano artificial oscilaram entre 0 mg/L e 412 mg/L. No decorrer da análise observou-se uma redução do valor de concentração de CBO₅, atingindo-se valores mínimos a partir de Julho de 2012. Desde então, verifica-se que os valores de CBO₅ se mantiveram sempre abaixo do valor máximo admissível (40 mg/L). Posto isto, confirma-se o eficaz funcionamento do pântano artificial reativo.

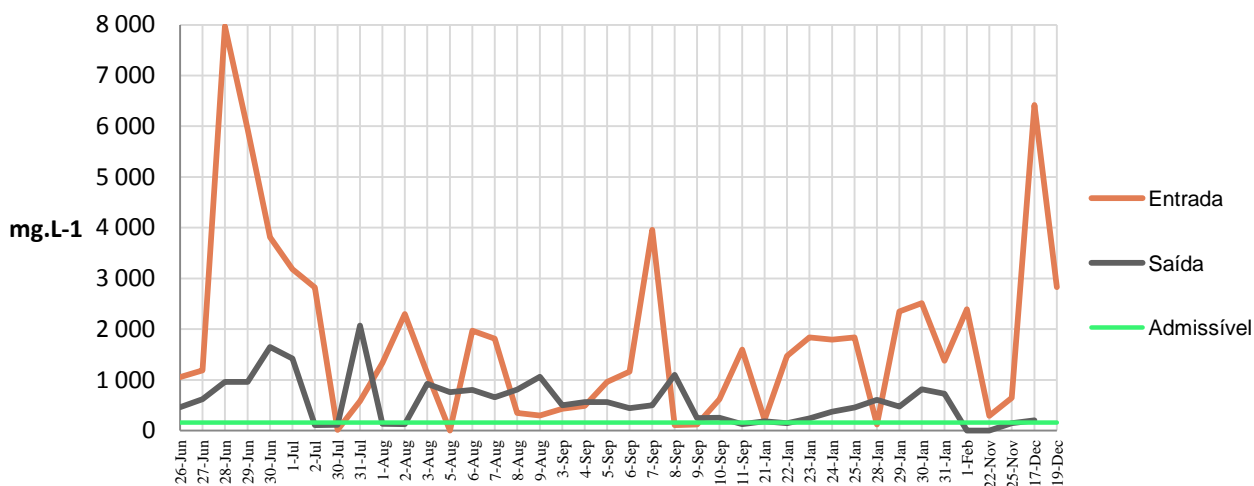


Figura 25 – Valores de CQO das águas de entrada e de saída do pântano artificial e valor máximo admissível. Janeiro de 2012 a Dezembro de 2013.

Na figura 25 observa-se a variação da concentração de CQO das amostras de água de entrada e saída do pântano artificial no período compreendido entre Junho de 2012 e Dezembro de 2013.

Verificaram-se valores muito elevados de CQO nas águas de entrada quando comparados com o valor máximo admissível por lei, tendo-se observado o valor de 7970 mg/L em Junho de 2012, que coincidiu com uma época de vários eventos sociais que tiveram lugar na adega “Pazo de Señorans”.

As águas de saída, já submetidas a tratamento, mantiveram-se abaixo do valor máximo admissível (160 mg/L) mas unicamente em curtos períodos. Este *deficit* pode dever-se à falta de adição de oxidante nas águas de entrada, a qual deve ser constante ou, pelo menos, manter uma relação com o caudal de ingresso.

Os valores muito elevados indicam uma alta presença de matéria orgânica, o que pode levar a problemas de cor ou elevar os custos de tratamento de potabilização para possíveis usuários.

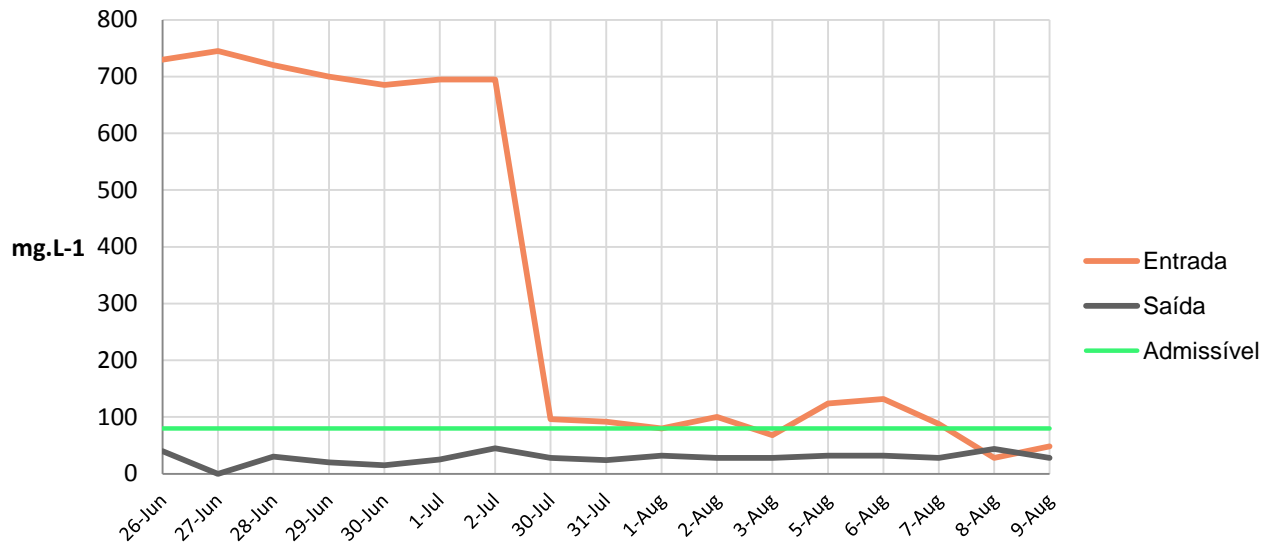


Figura 26 - Sólidos em Suspensão Totais (SST) nas águas de entrada e saída do pântano artificial e valor máximo admissível. Junho de 2012 a Agosto de 2013.

Na figura 26 observa-se a variação da concentração de sólidos em suspensão totais (SST) nas águas de entrada e saída do pântano artificial no período compreendido entre Junho de 2012 e Agosto de 2012.

O valor de SST oscilou, nas águas de entrada, entre 28 mg/L e 745 mg/L e nas águas de saída, o valor mínimo observado foi 0 mg/L e o valor máximo atingido foi 45 mg/L, verificando-se que as águas tratadas apresentam valores de SST que cumprem com o valor máximo de 80 mg/L exigido por lei.

A água de entrada apresenta elevadas concentrações de SST, de origem variável devido às diferentes atividades que tomam lugar em “Pazo de Señorans”.

A monitorização de sobrecargas de SST nas águas é de extrema importância pois podem originar-se problemas de cor e turbidez, os quais podem impedir a penetração da luz e minimizar a capacidade de fotossíntese dos organismos na coluna de água. Os sólidos suspensos podem ainda depositar-se sobre as plantas aquáticas, provocar a obstrução das brânquias dos peixes e criar condições de anaerobiose, reduzindo a capacidade de alimentação dos organismos vivos.

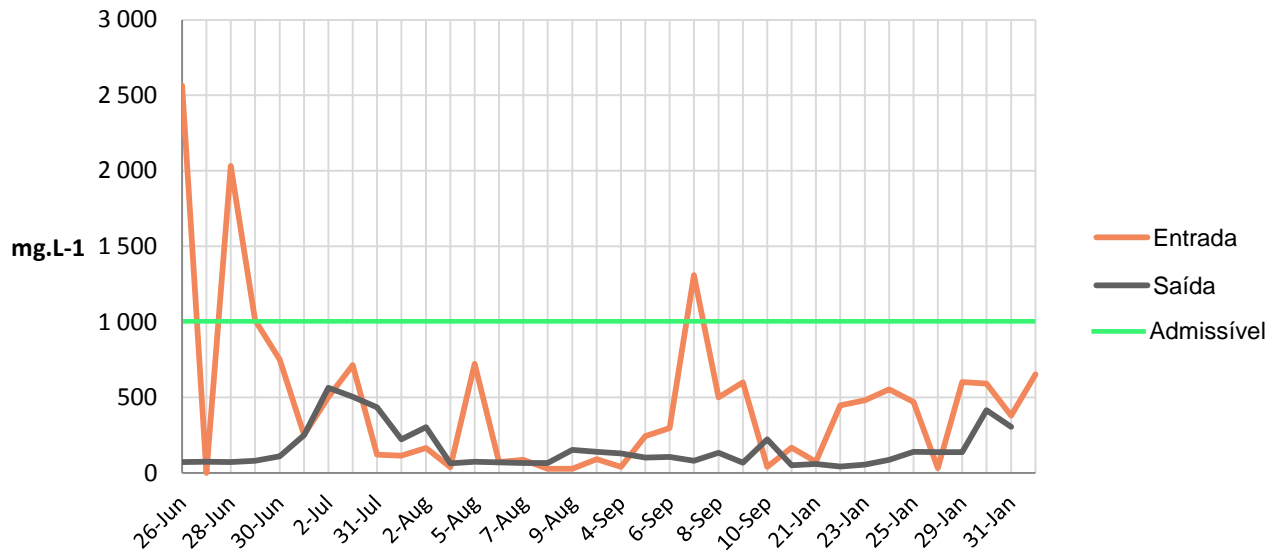


Figura 27- Carbono Orgânico Dissolvido nas águas de entrada e saída do pântano artificial e valor máximo admissível.

A matéria orgânica dissolvida constitui a forma mais abundante da matéria orgânica em sistemas aquáticos e representa a fração que passa através de filtro cuja porosidade é definida operacionalmente. A porosidade do filtro tipicamente encontrada na literatura é 0,45 μm . Essa matéria orgânica é composta essencialmente por carbono orgânico e, por isso, pode ser medida como carbono orgânico dissolvido (COD).

Na figura 27 está representada a variação de concentração de COD nas águas de entrada e saída do pântano artificial no período compreendido entre Junho de 2012 e Janeiro de 2013.

Os valores de concentração de COD nas águas de entrada oscilaram entre 0 mg/L e 2650 mg/L e, nas águas de saída, variaram entre 42 mg/L e 674 mg/L.

Altas concentrações deste parâmetro têm um efeito negativo sobre a qualidade das águas dada a sua natureza não biodegradável. A sua redução e estabilização, nas águas de saída, demonstram um correto funcionamento do pântano artificial reativo para este indicador.

Recapitulando:

- A reforma efetuada no pântano híbrido passivo por forma a torná-lo reativo, isto é, a aplicação de Tecnosolos, permitiu a redução dos valores críticos obtidos previamente à reforma.
- Os valores de concentração dos vários parâmetros de controlo chegaram a atingir valores abaixo dos níveis estabelecidos na lei, concluindo-se que a aplicação de pântanos artificiais associada com aplicação de Tecnosolos se revelou um método eficaz de tratamento das águas residuais de “Pazo de Señorans”.

CAPÍTULO 3

PARTE EXPERIMENTAL

A parte experimental desta tese baseou-se, numa primeira fase, na avaliação das alterações das formas de fósforo (P) no pântano reativo de “Pazo de Señorans” em função da hidromorfia do solo. Numa segunda fase, foi descrito o efeito da sazonalidade na química do solo e nas formas de fósforo. Numa terceira fase avaliou-se as alterações que se dão nas várias frações de fósforo em função da profundidade e da distância entre pontos amostrados. Finalmente, analisou-se a capacidade de *Typha latifolia* em extrair P do solo.

Embora a concentração de fósforo das águas residuais provenientes desta indústria não constitua um parâmetro de relevante preocupação, tentou-se avaliar de que forma as condições associadas ao pântano reativo (hidromorfia, estado de desenvolvimento das plantas, alterações de sazonalidade, etc.) podem modificar a dinâmica do fósforo nos solos do mesmo, já que desempenha importantes funções na nutrição vegetal e pode impactar de forma negativa o ambiente quando presente em elevadas concentrações.

De seguida, apresenta-se o estado atual do conhecimento sobre o tema, explicitando-se os principais problemas decorrentes da elevada concentração de P nas águas residuais, o ciclo do fósforo e a sua dinâmica nos solos e em solução, as várias formas químicas em que se pode manifestar o fósforo no solo e as condicionantes que determinam a menor/menor solubilidade do fósforo e conseqüentemente a menor/menor disponibilidade deste nutriente para as plantas. Posteriormente explicita-se em que consiste o fracionamento do fósforo tendo em conta que foi o método utilizado nesta parte experimental por forma a obter as diferentes formas de fósforo.

Finalmente, apresentam-se os materiais e métodos usados para a realização desta parte experimental.

1. A DINÂMICA DO FÓSFORO (P) NAS ÁGUAS RESIDUAIS E NO SOLO

1.1. FÓSFORO NAS ÁGUAS RESIDUAIS – EFEITOS NA QUALIDADE AMBIENTAL

O fósforo (P) é um macronutriente essencial que desempenha um importante papel na regulação da estrutura da comunidade biológica bem como no ciclo biogeoquímico de outros elementos em ambientes aquáticos ⁴⁶.

O fósforo pode limitar a produção primária e excessivas concentrações de fósforo nas águas residuais descarregadas levam a efeitos negativos na qualidade dos aquíferos incluindo eutrofização (excessivo crescimento de algas e outras plantas aquáticas) que toma lugar, geralmente, acima dos valores críticos de fósforo nas águas de 0,03 mg/L de fósforo dissolvido e 0,1 mg/L de fósforo total.

As algas cujo crescimento é estimulado pelo fósforo podem cobrir a superfície da água com camadas de espuma de algas. Pode-se, ainda, observar plantas superiores que são também estimuladas pelo fósforo acrescido. Quando estas plantas aquáticas e camadas de algas morrem, afundam e a sua decomposição por parte de microrganismos leva, comumente, à utilização excessiva do oxigênio dissolvido na água. O decréscimo do oxigênio (condições anóxicas) limita severamente o crescimento de muitos organismos aquáticos, especialmente dos peixes. À medida que os aquíferos eutrofizados se tornam turbidos, é limitado o crescimento da vegetação aquática e dos organismos bentônicos (alimentação inferior) que servem de alimento para muitas das comunidades de peixes. Em casos extremos, a eutrofização leva à morte massiva de peixes ⁴⁷.

A eutrofização pode transformar água limpa, rica em oxigênio e de bom sabor em água suja, pobre em oxigênio, de mau-cheiro e de mau sabor e possivelmente tóxica. As condições de eutrofização favorecem o crescimento de cianobactérias (algas azuis-verdes) que constituem, no geral, alimento indesejável para o zooplâncton, a maior fonte de alimento para peixes. Estas cianobactérias produzem toxinas e compostos de mau cheiro e sabor que podem tornar a água imprópria para consumo humano ou animal. Alguns filamentos de algas podem gerar entupimentos de filtros de aspiração de tratamento de águas e, assim, aumentar os custos da remediação de águas. O denso crescimento de algas e plantas aquáticas podem fazer das águas meios impróprios para passeios de barco e nado. Para além disto, as águas eutrofizadas têm, geralmente, um reduzido nível de diversidade biológica ⁴⁷.

A eutrofização acelerada das águas é causada por cargas de fósforo que provêm de fontes pontuais e de fontes difusas. As fontes pontuais, como a descarga de lodo de estações de tratamento e indústrias são relativamente fáceis de identificar e regular. Contudo, as fontes difusas são difíceis de controlar e identificar. As fontes difusas de fósforo originam-se em águas de escoamento e sedimentos erodidos provenientes de solos dispersos ao longo de bacias hidrográficas afetadas. Estas fontes difusas de fósforo são, de momento, a principal causa de eutrofização em muitas regiões ⁴⁷. Neste caso de estudo, a aplicação de detergentes nos vários componentes da adega de “Pazo de Señorans” pode levar, também, à acumulação excessiva de fósforo nas águas residuais.

1.2. CICLO DO FÓSFORO

Para se poder gerir o fósforo para produção de plantas e para proteção ambiental, deve-se entender a natureza das diferentes formas de fósforo encontradas nos solos e a maneira com que essas formas interatuam com o solo e com a totalidade do ambiente. O

ciclo do fósforo, desde o solo até plantas superiores e de volta ao solo está ilustrado na figura 28.

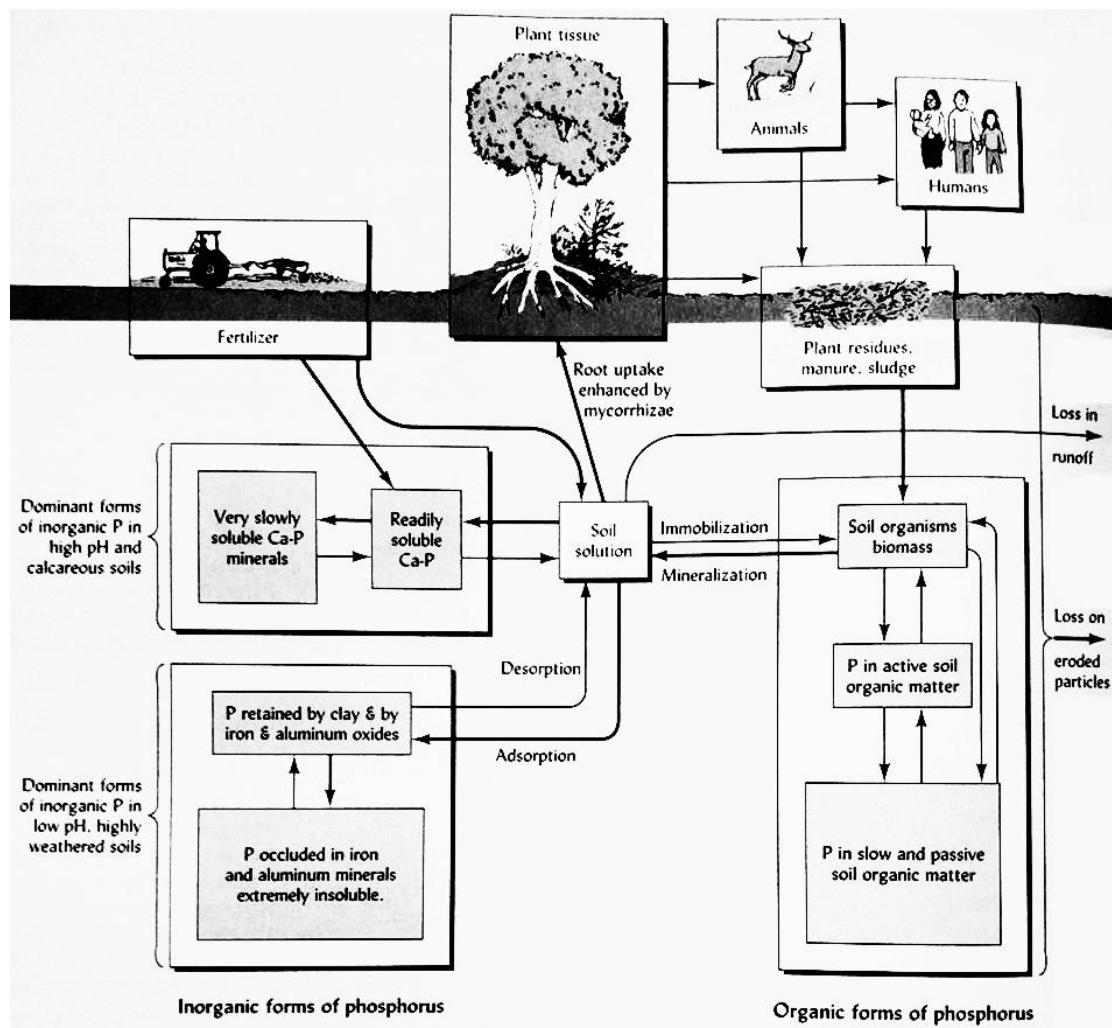


Figura 28 - Ciclo do fósforo no solo. As caixas representam grupos de várias formas de fósforo no ciclo, enquanto as setas representam translocações e transformações entre estes grupos. As três maiores caixas indicam os grupos principais de compostos que contêm fósforo encontrado no solo. Dentro de cada destes grupos, as formas menos solúveis, menos disponíveis tendem a dominar. (Nyle C. Brady, Ray R.Weil. The Nature and Properties of Soil.2002).

A absorção de íons fosfato pelas plantas a partir da solução do solo é mediada por movimentos lentos destes íons para a superfície das raízes. Os íons fosfato movem-se, também, para as raízes das plantas através de simbiose com micorrizas fúngicas⁴⁷.

Uma vez na planta, a porção de fósforo é translocada para os rebentos das plantas, onde passam a fazer parte dos tecidos das mesmas. Assim que a planta começa a perder as folhas e as suas raízes morrem, ou são comidas por humanos ou animais, o fósforo retorna para o solo em forma de resíduos de plantas, animais e de humanos. Os microrganismos decompõem os resíduos e absorvem parte do fósforo nas suas células. Alguma parte destes resíduos associa-se com frações ativas (lábeis) e passivas (estáveis) de matéria orgânica, onde é armazenada e posteriormente fornecida. Estas formas

orgânicas são muito lentamente convertidas em formas solúveis para as plantas, repetindo assim o ciclo⁴⁶.

1.3. FORMAS QUÍMICAS NO SOLO

Os solos podem ser considerados como fonte ou dreno de P, dependendo de características relacionadas ao grau de intemperismo (desagregação ou desintegração do material de origem) ou as condições geoquímicas (pH, Eh, etc.). O solo serve como fonte de P às plantas quando este apresenta reservas naturais ou pela adição de fertilizantes. Solos em estágios avançados de intemperismo apresentam maior eletropositividade e adsorção aniônica, menor capacidade de troca de catiões e diminuição da saturação por bases. Deste modo, o solo compete com a planta pelo fósforo adicionado, caracterizando-se, neste caso, como dreno⁴⁷.

Na maior parte dos solos, a quantidade de formas de fósforo disponível para as plantas na solução do solo é muito reduzida, raramente excedendo cerca de 0,01 % do fósforo total no solo. A totalidade de fósforo existe em três grupos gerais de compostos – fósforo orgânico, fósforo inorgânico ligado a cálcio e fósforo inorgânico ligado a ferro e alumínio. O fósforo orgânico está distribuído ao longo das frações ativa, lenta e passiva da matéria orgânica do solo. Do fósforo inorgânico, os compostos de cálcio predominam em solos alcalinos, enquanto as formas de ferro e alumínio são mais representativas dos solos ácidos. Todos os 3 grupos de compostos contribuem lentamente com fósforo para a solução do solo, mas a maioria do fósforo em cada grupo possui muito pouca solubilidade e não estão disponíveis para as plantas.

Ao contrário do azoto e enxofre, o fósforo não é geralmente perdido do solo em formas gasosas. Tal acontece porque as formas inorgânicas de fósforo estão fortemente adsorvidas a superfícies de minerais e perdas por lixiviação de fósforo inorgânico são geralmente muito baixas mas podem ser suficientemente altas para estimular a eutrofização em aquíferos próximos⁴⁷.

1.3.1. FÓSFORO ORGÂNICO NO SOLO

Ambas as formas inorgânica e orgânica do fósforo ocorrem nos solos e ambas são importantes para as plantas como fonte deste nutriente. A fração orgânica constitui, geralmente, 20 a 80% do total de fósforo na superfície do solo⁴⁷.

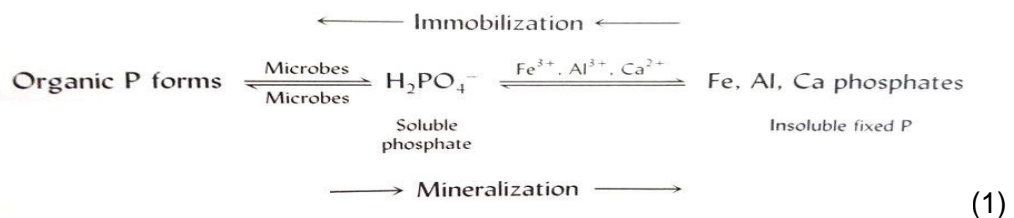
Conhecem-se três grandes grupos de compostos de fósforo orgânico nos solos e acredita-se que todos eles foram sintetizados por microrganismos:

- 1) Fosfatos inositol ou ésteres fosfato, inositol [(C₆H₆(OH)₆];
- 2) Ácidos nucleicos;
- 3) Fosfolípidos.

O fosfato inositol é o mais abundante dos compostos de fósforo orgânico, perfazendo desde 10 a 50% do total de fósforo orgânico. Este tende a ser estável em condições ácidas e alcalinas e interage com compostos húmicos de alto peso molecular.

Os ácidos nucleicos são adsorvidos em compostos húmicos assim como em argilas silicato.

O fósforo na forma orgânica pode ser mineralizado e imobilizado ⁴⁷, como é demonstrado na reação (1):



A imobilização de fósforo solúvel ocorre geralmente em resíduos adicionados ao solo que têm um rácio C/P maior do que 300:1, enquanto a mineralização ocorre se o mesmo rácio é inferior a 200:1.

Em zonas temperadas, a mineralização de fósforo orgânico tipicamente fornece 5 a 20 kg P/ha/ano e a maior parte dele é rapidamente absorvido pelas plantas. Estes valores podem ser comparados com a captação anual de fósforo pela maioria das árvores e gramíneas, que geralmente estão entre o intervalo desde 5 a 30 kg P/ha.

Quando os solos florestados estão primeiramente expostos a condições de cultivo, em climas tropicais, a quantidade de fósforo libertado por mineralização pode exceder 50 kg/ha/ano. Estes solos orgânicos possuem pouca capacidade de retenção de fósforo dissolvido, logo a água que drena destes é concentrada em fósforo (0,5 a 1,5 mg P/L). ⁴⁷

1.3.2. FÓSFORO INORGÂNICO NO SOLO

Os compostos inorgânicos do solo estão incluídos em dois grupos:

- 1) Os que contêm cálcio (Ca);
- 2) Os que contêm ferro (Fe) e alumínio (Al) e, menos frequentemente, manganês (Mn).

Os compostos presentes no grupo 1) tornam-se mais solúveis à medida que o pH do solo decresce. Desta forma, eles tendem a dissolver e a desaparecer dos solos ácidos. Por outro lado, estes compostos são muito estáveis e muito insolúveis a pH elevado e, por isso, tornam-se as formas dominantes de fósforo inorgânico presente em solos neutros a alcalinos.

No grupo 1), os minerais de apatite são os menos solúveis e é a fonte de fósforo mais indisponível.

Em contraste com as formas de P inorgânico do grupo 1), as do grupo 2) apresentam muito reduzida solubilidade em solos ácidos e tornam-se mais solúveis à medida que o pH do solo sobe ⁴⁷.

1.4. FIXAÇÃO E RETENÇÃO

De todos os macronutrientes encontrados nos solos, o fósforo tem as quantidades mais reduzidas na solução ou em formas solúveis nos minerais do solo. Dois fenómenos tendem a controlar a concentração de fósforo na solução do solo e o movimento do fósforo no solo:

- 1) A solubilidade dos minerais que contêm fósforo;
- 2) A fixação ou adsorção dos iões fosfato pelas partículas coloidais do solo na sua superfície.

Os iões fosfato dissolvidos nos minerais do solo são alvo de vários tipos de retenção que tendem a remover os iões da solução do solo e produzir compostos que contêm fósforo de muito baixa solubilidade. Estas reações definem-se como fixação de fósforo ou retenção de fósforo (reações de precipitação e fixação).

Em ambos solos ácidos e alcalinos, o fósforo tende a seguir um conjunto de reações em cadeia que produz compostos que contêm fósforo de cada vez mais reduzida solubilidade. Deste modo, quanto mais tempo o fósforo permanece no solo, menos solúvel é e, por isso, menos disponível para as plantas se torna. Normalmente, quando o fósforo solúvel é adicionado ao solo, uma rápida reação remove o fósforo da solução (fixa o fósforo) nas primeiras horas. Reações mais lentas continuam a reduzir gradualmente a solubilidade do fósforo por meses ou anos à medida que os compostos fosfatados envelhecem.

As reações que fixam fósforo em formas relativamente indisponíveis diferem de solo para solo e estão relacionadas com o pH do solo (Figura 29). Em solos ácidos estas reações envolvem principalmente o Al, Fe ou Mn, tanto como iões dissolvidos, como óxidos, ou hidróxidos.⁴⁷ Em solos alcalinos e calcários, as reações envolvem primariamente

possível a fixação de quantidades extremamente elevadas de fósforo através destas reações.

O íon fosfato pode também substituir a estrutura hidroxilo para formar um complexo em forma de esfera interior com a superfície do óxido ou argila. A disponibilidade do fosfato nesta forma é muito reduzida.

Finalmente, à medida que decorre o tempo, a precipitação adicional de oxi-hidróxidos de Fe e Al podem “enterrar” o fosfato em profundidade na partícula do óxido. Este fosfato é designado de ocluído e é a forma menos disponível de fósforo na maior parte dos solos ácidos. Precipitações como as descritas são responsáveis pela rápida redução de disponibilidade do fósforo adicionado ao solo como $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ solúvel em fertilizantes.

Este tipo de reação pode ser usada no controlo da solubilidade do fósforo em águas residuais ⁴⁷.

1.5. ÁCIDOS ORGÂNICOS DO SOLO E SUA INFLUÊNCIA SOBRE O FÓSFORO (P)

Os compostos orgânicos do solo são formados por ácidos húmicos e fúlvicos, ácidos orgânicos de baixa massa molecular (AO), ácido tânico, aminas, compostos aromáticos, entre outros. Todos podem fazer parte do C orgânico solúvel do solo. A concentração de AO no tecido das plantas é de 10 a 100 vezes maior que a encontrada no solo, em virtude da sua ação nos processos metabólicos celulares.

No entanto, no momento em que a quantidade de matéria orgânica incrementa, verifica-se rápido aumento na atividade da biomassa microbiana do solo, e com isso, há uma produção mais intensa de ácidos orgânicos ⁵¹. Esse aumento é diretamente relacionado com a quantidade de carbono (C) facilmente utilizável pelos microrganismos e com a relação C/N (Carbono/Azoto); C/P, etc., do solo. Relativamente à relação C/N, se o material a ser decomposto apresenta pequena quantidade de N em relação ao C (alta relação C/N), o microrganismo utilizará NH_4 ou NO_3 presente no solo para realizar a decomposição. Esse processo é conhecido como imobilização do N. Se, por outro lado, o material adicionado apresenta maior proporção de N em relação a C (baixa relação C/N), normalmente a concentração de N no solo não sofre decréscimo. Poderá ocorrer, sim, um acréscimo de N inorgânico devido à sua liberação do material que foi decomposto, processo que recebe o nome de mineralização de formas orgânicas de N. A relação C/N é, assim, uma das características que determinam a taxa de decomposição de qualquer material orgânico incorporado ou não ao solo. A concentração de AO na solução do solo normalmente é baixa, e é difícil prever se vai haver inibição da adsorção de P com essa concentração.

A decomposição da matéria orgânica é a principal fonte de AO no solo, mas a produção de exsudados radiculares e microbianos também é outra importante fonte desses ácidos. Vários gêneros de bactérias e fungos têm apresentado exsudações ativas e constantes de ácidos orgânicos.

A maioria dos solos tem potencial de adsorver ácidos orgânicos com grande energia, ocupando os sítios de adsorção de fosfato, aumentando, assim, a disponibilidade de P para as plantas^{48,49,50,51}. Esses ácidos podem também formar complexos organometálicos estáveis com Fe e Al, em várias faixas de pH, diminuindo a adsorção de P nesses oxihidróxidos de Fe e Al, fator de grande importância em solos com alto teor desses óxidos. Dentre os fatores que determinam a eficiência de competição dos AO nos sítios de adsorção no solo estão: pH do solo, composição dos ácidos, concentração, capacidade de sorção e persistência dos mesmos no solo^{49,50,51}.

Dentre os ácidos orgânicos mais ativos à disponibilização de P, estão: cítrico, oxálico, glucônico, láctico e málico. Os ácidos húmicos e fúlvicos, compostos mais estáveis e de longa persistência da fração orgânica do solo, também competem pelos sítios de adsorção, e disponibilizam alguns nutrientes aniônicos⁴⁹. O ácido carbônico que se forma a partir do CO₂ proveniente da respiração microbiana e radicular, ainda que não seja um ácido orgânico, atua de forma similar, especialmente em relação aos fosfatos de cálcio no solo.

Kpombekou-A & Tabatabai (1994), estudando a habilidade de 19 ácidos orgânicos de baixa massa molecular na liberação de P de fosfatos naturais, mostraram que as reações envolvidas nos processos de liberação de P não são somente dependentes de pH, mas também relacionadas com as características estruturais dos AO^{49, 50, 51}. Moléculas orgânicas com maior número de grupos funcionais, como o OH e o COOH, são mais efetivas na competição pelos sítios de adsorção que aquelas com menor número. Como exemplo, o ácido málico, com um grupo OH e dois COOH, foi mais efetivo em reduzir a adsorção de P do solo que o ácido acético, com apenas um grupo COOH. Comparação semelhante pode ser feita entre citrato e acetato ou oxalato.

O comportamento do P é diferenciado de acordo com as características específicas de cada solo e com a ação da decomposição da matéria orgânica, com liberação de compostos orgânicos, os quais apresentam comportamento aniônico no solo. Os compostos orgânicos solúveis oriundos da decomposição da matéria orgânica podem agir na disponibilização de P no solo, como proposto por Guppy et al (2005) (Figura 30)⁵¹.

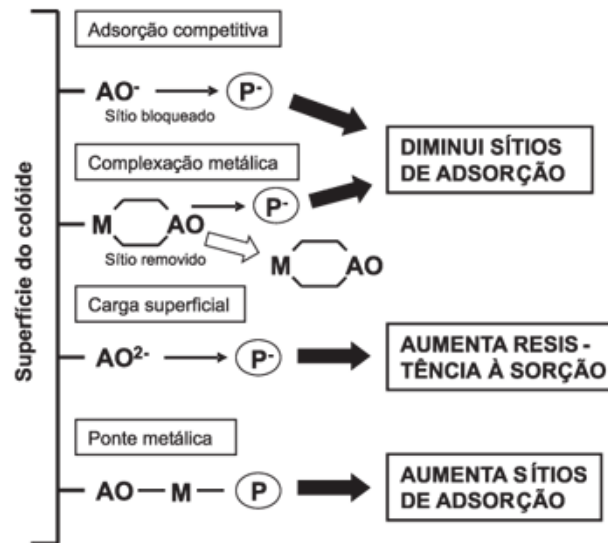


Figura 30 - Competição entre ácidos orgânicos e fósforo pelos sítios de adsorção no solo (Guppy et al., 2005).

A adsorção competitiva entre o P e os ácidos húmicos, fúlvicos e AO pelos sítios de adsorção do solo resulta no aumento da concentração de P na solução (Figura 30) ⁵¹. Embora a inibição competitiva tenha sido considerada como o principal mecanismo de ação da matéria orgânica na disponibilização de P, a complexação de metais e reações de dissolução (influenciando óxidos de Fe e Al) podem, potencialmente, reduzir o número de sítios de adsorção, liberando P para solução. Outro efeito direto da matéria orgânica na disponibilidade de P é o aumento da formação de pontes de ligações metálicas, incrementando a adsorção. Por outro lado, a sorção de compostos da matéria orgânica pode aumentar a carga negativa na superfície do solo, ou diminuir o ponto de carga zero (PCZ – Balanço de cargas elétricas nulo), tornando mais difícil a adsorção de P ⁵¹. Deve-se considerar também que o aumento na disponibilidade de P pode-se dar simplesmente pela quantidade de P adicionado via material orgânico, sem haver interferência do P originalmente presente no solo.

Como citado anteriormente, a inibição da adsorção de P por AO é dependente da concentração e do tipo de AO presente. Embora baixas concentrações de AO tenham também reduzido a adsorção de P, mesmo com o P em altas concentrações, a eficiência em competir pelos sítios e reduzir a adsorção é maior quando os AO se encontram em altas concentrações. A baixa constante de dissociação dos AO é um sinal de que a adsorção desses ligantes aumenta com a redução do pH do meio, razão por que a inibição competitiva pode aumentar com a redução do pH ⁵¹. A estabilidade do complexo AO-metal (Fe ou Al) também afeta a adsorção de P. Quanto mais estável o complexo, mais efetivo ele é em prevenir a adsorção. Geralmente, materiais ricos em oxi-hidróxidos (gibbsita, goethita) têm maior sensibilidade à inibição da adsorção de P por AO, graças à alta capacidade desses materiais em formar complexos de Fe e Al estáveis, por troca de ligantes. Alguns AO

específicos, como o oxalato, demonstram grande eficiência de competição em sítios mais específicos, como aqueles presentes nos oxi-hidróxidos de Al^{51, 52, 53}.

Apesar da efetividade em restringir a adsorção de P no solo, a maioria dos ácidos orgânicos é rapidamente mineralizada, o que depende diretamente da estrutura molecular de cada composto. A exsudação radicular e o metabolismo dos microrganismos, como fontes naturais de reposição de ácidos orgânicos no solo, podem manter o processo de bloqueio dos sítios de adsorção de P de maneira mais contínua. Mas isso vai depender do tipo de AO produzido, das características de cada solo, e da efetividade de complexação do AO produzido. É importante lembrar que os ácidos orgânicos de alta massa molecular (ácidos húmicos e fúlvicos) persistem por mais tempo no solo, e são mais efetivos na complexação de elementos tóxicos, como o Al, portanto esses compostos podem ser mais importantes que os AO de baixa massa molecular na inibição da adsorção de P no solo.

Verifica-se que a remoção de P adsorvido na rizosfera aumenta com a acidificação e com a excreção de AO. No entanto, as espécies vegetais variam grandemente na resposta à deficiência de P, na capacidade de modificar o pH da rizosfera, bem como na concentração de cada AO no tecido e sistema radicular.

A taxa de dissolução de fosfatos na solução do solo acelera grandemente pela presença de AO como o malato, citrato e oxalato e depende não só do tipo de solo e da forma de P, mas também da concentração de AO no solo⁵¹.

Em síntese, a decomposição do material orgânico, com liberação de compostos orgânicos tanto de baixa como de alta massa molecular, exerce influência sobre a disponibilidade de fósforo no solo. Essa influência está muito relacionada com a complexação ou adsorção de íões competidores, inibindo a ação dos grupos funcionais do solo, deixando, assim, os nutrientes mais livres em solução. A decomposição do material orgânico também deve ser considerada importante fonte de fósforo no solo, pois sua decomposição resulta em mineralização dos nutrientes dos tecidos das plantas.

1.6. DISPONIBILIDADE DO FÓSFORO (P) PARA AS PLANTAS

A disponibilidade de nutrientes no solo é determinada pelos fatores que afetam a capacidade do solo em suprir nutrientes às plantas e pelos fatores que afetam a habilidade da planta em utilizar os nutrientes disponíveis. Por outro lado, a taxa de absorção de nutrientes pelas raízes das plantas é função da concentração das formas disponíveis do nutriente dissolvida na solução em contacto com a superfície radicular. Deste modo, para que haja absorção, é requerido que se estabeleça o contacto entre as formas iónicas passíveis de absorção do elemento e as raízes^{54,55}. Pode-se também manter o contacto

entre estas formas iônicas e as raízes através da simbiose com hifas micorrízicas⁴⁷. A hifa estende-se no solo uns centímetros desde a superfície das raízes. Esta é capaz de absorver fósforo assim que este entra na solução do solo e pode ser capaz de acessar a formas de fósforo mas insolúveis⁴⁷ (Figura 31).

O contacto também é estabelecido com o transporte de P solúvel pelo movimento da solução do solo (fluxo) gerado em resposta ao gradiente de potencial matricial resultante da transpiração de água pela parte aérea da planta. A quantidade total de nutrientes que chega por este processo à superfície da raiz (intercetação radicular e fluxo de massa), pode ser quantificada sabendo-se a concentração de nutrientes na solução do solo e a quantidade de água transpirada pela planta^{54,55}.

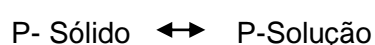
Diversos autores citados por Black (1992), observaram que a participação desses dois mecanismos no suprimento de P, mesmo em solos bem supridos desse nutriente é muito pequena, geralmente inferior a 10%, o que se deve principalmente às baixas concentrações de P na solução e à demanda relativamente elevada das plantas. A diferença entre quantidade de P absorvido pela planta e o fósforo suprido por esses dois mecanismos é devida ao processo de difusão. A difusão é afetada por diversas propriedades do solo, entre as quais a percentagem do volume de solo que é ocupada por água, a tortuosidade do caminho de difusão, a capacidade de tamponamento de fósforo do solo e a temperatura, que podem incrementar ou reduzir a sua intensidade^{54,55,57}.

A difusão e o fluxo de massa são dois processos que ocorrem simultaneamente, uma vez que a absorção de água e nutrientes ocorre em geral ao mesmo tempo.

Como o fósforo é removido pelas plantas da solução do solo, há uma tendência para repor o *deficit* a partir de fontes da fase sólida. Segundo Raij (1991), a disponibilidade de P no solo pode ser definida por 3 fatores^{54,55,57}:

- 1) Intensidade – representado pela concentração de P na solução do solo.
- 2) Quantidade – representado pelo fósforo que pode passar para a solução do solo, ou fósforo solúvel;
- 3) Capacidade – representado pela capacidade do solo de poder manter ou restabelecer o fósforo em solução, em níveis adequados, através da dissolução do elemento da fase sólida e o fator difusão, representado pelas características que permitem aos iões fosfato migrar da superfície da fase sólida do solo, onde se dissolvem, até à superfície da raiz.

Tendo em conta que a solubilidade dos compostos de fósforo no solo é muito baixa, a quantidade de P na solução é geralmente pequena. Mesmo que adições de fertilizantes sejam feitas, esta tenderá a manter-se baixa, devido ao equilíbrio que se estabelece entre o P-Sólido e P-Solução:



Devido às leis do equilíbrio químico que controlam a quantidade de fósforo na solução, a absorção contínua de P pelas plantas proporciona teores cada vez menores de P na solução do solo. Fica explícito, desta forma, que o suprimento de fósforo no solo depende em grande medida das formas que representam o P-Sólido. As relações quantitativas entre as formas de P, além de variarem com a concentração de P na solução (ou com a quantidade de P adsorvido), também variam entre os diferentes tipos de solo. As formas que mais contribuem para o P-Solução são as formas inorgânicas de P em contacto com o fósforo adsorvido nas superfícies dos óxidos ou das argilas^{54,55,57}.

Apesar de se observar alguma imobilização de fósforo inorgânico em orgânico e mineralização de fósforo orgânico em formas inorgânicas, é avaliado indiretamente nas medidas feitas da fração inorgânica. No entanto, medidas da fase sólida subestimam a significância da transformação entre formas inorgânicas e orgânicas que têm lugar na rizosfera. Presencia-se muita controvérsia no que respeita à verdadeira contribuição do fósforo orgânico no desenvolvimento das plantas. As concentrações determinadas são muito variáveis, embora estejam sempre relacionadas com os teores de matéria orgânica do solo. Existe, ainda, a possibilidade de solubilização de fosfatos insolúveis por ação dos microrganismos^{55,56}.

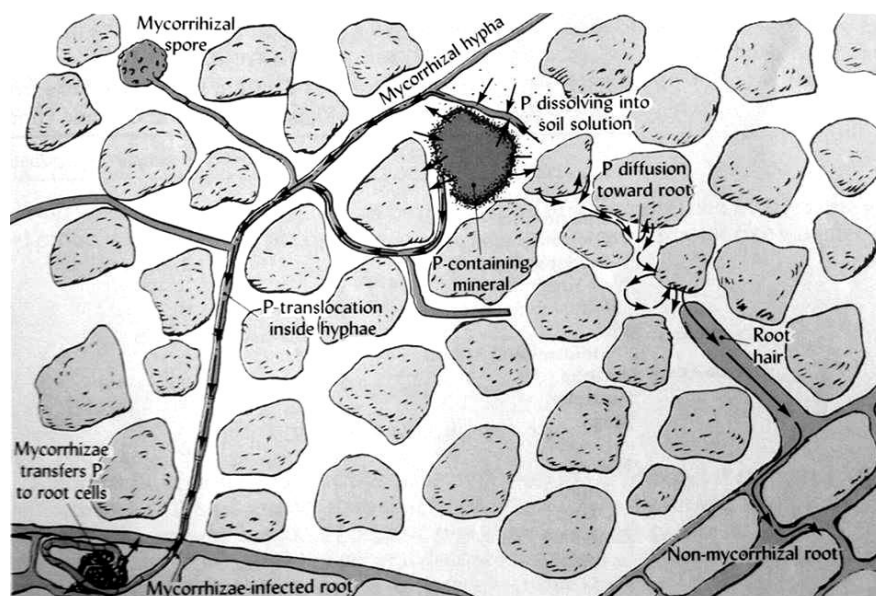


Figura 31- Processos de difusão e papel da hifa no movimento dos íons fosfato para as raízes das plantas. (Nyle C. Brady, Ray R. Weil. The Nature and Properties of Soil.2002).

1.7. Hidromorfismo do Solo e a sua Influência na Solubilidade do Fósforo (P)

Solos bem drenados apresentam, geralmente, baixa disponibilidade de P, devido à tendência deste elemento para formar compostos estáveis de alta energia de ligação, principalmente com óxidos de Fe e Al⁵⁸. Nestas condições, as formas lábeis de P (quantidade de P que pode passar para a solução do solo) diminuem e as formas não-lábeis aumentam, especialmente as formas inorgânicas e a concentração de P na solução torna-se muito baixa a ponto de limitar o desenvolvimento das plantas⁵⁸. Já em ambientes alagados, dão-se modificações intensas na fase sólida mineral do solo e na dinâmica de elementos altamente reativos, como o fósforo e o Azoto. Estes solos apresentam como características comuns a drenagem deficiente e o hidromorfismo (condições de excesso de humidade).

Durante o alagamento do solo, os óxidos de ferro podem ser considerados como fonte de fósforo para as plantas, já que as bactérias anaeróbias utilizam os óxidos férricos como recetores de eletrões no processo de respiração, reduzindo-se a Fe(II), de maior solubilidade, promovendo a dessorção do fósforo. A partir dessas reações de oxirredução, modificam-se os valores de pH e o potencial redox (Eh), que é o indicador mais importante do estado de oxirredução dos solos, e aumenta a disponibilidade de vários elementos⁵⁸. Por outro lado, o aumento do teor de água no solo induz a um incremento dos iões fosfato em solução, o que ocorre depois das chuvas ou por efeito de rega. Isto está relacionado às características das formas inorgânicas de fósforo presentes no solo (P-Ca, P-Fe e P-Al) cuja natureza cristalina relativamente insolúvel, tem, em realidade, variáveis constantes de produtos de solubilidade. Assim, só uma certa quantidade de composto se dissolve no redor de partículas cristalinas. Desta forma, mesmo que a concentração se mantenha constante, a quantidade de iões fosfato solúveis aumenta se se incrementa a quantidade de água em solução.

O processo de reoxidação após a drenagem do solo diminui a disponibilidade do fósforo, como consequência da re-adsorção da fração solubilizada, durante o período de redução, nas superfícies altamente reativas de óxidos de ferro recentemente precipitados com a formação de óxidos de ferro de baixa cristalinidade^{58,59,61}. Posto isto, os óxidos voltam a funcionar como caráter dreno de fósforo com maior intensidade.

Sah e Mikkelsen (1986) relatam que as frequentes mudanças nas condições de oxidação e redução dos solos resultam em modificações na estabilidade de diversos minerais do solo, de tal modo que formas de óxidos e hidróxidos de Fe de baixa cristalinidade tornam-se predominantes com o passar do tempo^{58,60,61}. Os óxidos de Fe de baixa cristalinidade, como goethita e ferrihidrita, os quais apresentam maior área superficial específica e maior reatividade química do que as frações mais cristalinas poderão ser os componentes mais importantes na adsorção de P durante o período em que o solo

permanece drenado e, além disso, controlam a libertação de P decorrentes do posterior alagamento^{58, 59, 60}.

As espécies vegetais são fundamentais na solubilização do P, principalmente o P não-lábil, pois existem espécies que possuem capacidade de solubilizá-lo mediante a exsudação das suas raízes, a qual contém ácidos orgânicos e estes, por sua vez, agem na dissolução do coloide, disponibilizando o P na solução do solo^{62,64}.

Assim sendo, a quantidade de fração lábil de P depende das características químicas, físicas, da atividade microbiológica que imobiliza ou liberta iões fosfato, da vegetação predominante que utiliza o nutriente e ainda do grau de hidromorfismo e intemperização do solo, sendo que o aumento deste último, aumenta a quantidade de ligações de alta energia com os minerais dando origem a outras formas (pouco-lábil ou não-lábil), aumentando a participação das frações orgânicas do fósforo como fonte de nutrientes^{57,58,59,62,63,64}.

2. FRACIONAMENTO DO FÓSFORO (P)

As formas de P presentes no solo têm diferentes capacidades de dessorção e abastecimento da solução do solo, segundo a sua natureza química e energia de ligação.

Independentemente da sua natureza química, o P é dividido de acordo com a facilidade da sua reposição na solução do solo, sendo distribuído em formas lábeis, moderadamente lábeis e pouco lábeis^{63,64,65}. Uma maneira de compreender a dinâmica do P é dividi-lo em formas, pelo uso de soluções extratoras de diferentes composições e capacidades de extração, dada a complexidade do comportamento desse elemento no solo^{63,65}. A primeira tentativa de fracionamento foi proposta por Dean (1937) pelo uso de extrações sequenciais álcali e ácido. Posteriormente, Chang & Jackson (1957) aperfeiçoaram o método, introduzindo outros extratores, com objetivo de separar as formas por eles identificadas como Pi-Al, Pi-Fe, Pi-Ca e Pi-Fe redutor. Estas técnicas variam no número e na forma das frações extraídas (inorgânicas e orgânicas), bem como na ordem e tipo de extrator utilizado^{63,64,65,66}. No entanto, esse procedimento pode apresentar problemas de interpretação dos resultados, pois ocorre re-adsorção durante a extração e hidrólise do P orgânico e nem todas as formas são passíveis de quantificação com a exatidão desejada, pois não há limites nítidos entre elas. Isso é decorrente da sua distribuição numa ampla faixa de forças de retenção, em diferentes grupos funcionais, resultantes do grau de intemperismo a que foi submetido o material que deu origem ao solo^{63,65,66}. Neste trabalho experimental utilizou-se o método de Fracionamento proposto por Ruttenberg em 1992, e com base no qual se extraíram as seguintes frações de P:

- 1) Pads – fósforo fracamente adsorvido e solúvel;
- 2) P Fe/Mn - fósforo adsorvido a Fe e oxi-hidróxidos de manganês (Mn);
- 3) P Clay/Al - fósforo associado a minerais de argila e hidróxidos de alumínio (Al);
- 4) PHA - fósforo associado a Ácidos Húmicos;
- 5) P Ca – fósforo associado a fosfato de cálcio (Ca);
- 6) Pres – fósforo residual.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. LOCAL DE ESTUDO

Para a realização da parte experimental desta tese foram realizadas amostragens de Tecnossolos eutróficos/ândicos na proporção 1:1 e de Plantas da espécie *Typha latifolia* do pântano reativo instalado na adega Pazo de Señorans, localizada no conselho de Meis, província de Pontevedra na Galiza (Espanha). Esta localidade apresenta um clima temperado e chuvoso, com uma temperatura média anual de 15°C e amplitude térmica de 10°C (entre 10°C em janeiro e 20°C em julho). A precipitação média anual é de 1691 mm, podendo oscilar entre os 1600 e os 1800 mm, concentrando-se principalmente no final do outono e no inverno e diminuindo substancialmente entre Junho e Agosto (Figura 34). Esta adega faz parte da bacia do Rio Umia.

O solo nesta região, assim como o geral dos solos da Galiza, é do tipo Umbrisol (Umbrisol câmbrico e Umbrisol háplico) caracterizado por apresentar um horizonte superficial ácido, rico em matéria orgânica e dessaturado em catiões básicos (Ca, Mg, Na, K) denominado horizonte A úmbrico.³² Estes desenvolvem-se principalmente sobre materiais de alteração de rochas silíceas. Predominam em climas de frios e húmidos de regiões montanhosas com pouco ou nenhum *deficit* hídrico.

Este solo está sujeito a lixiviação, sendo, frequentemente, transportado. Decorrente desse transporte, lixiviam-se vários catiões do solo como o cálcio, o sódio, magnésio e potássio, tornando estes solos ácidos. A acidez permite que o alumínio seja bastante ativo nestes solos. Para além disso, é um solo pobre em fósforo, pois o fosfato liga-se ao alumínio formando um complexo, tornando o fósforo indisponível para as plantas. Para além disso, ao haver grandes quantidades de alumínio ativo nestes solos, a fixação simbiótica do azoto presente no ar ao solo, que realizam algumas bactérias, apresenta-se muito diminuída. Tal significa reduzidas concentrações de azoto neste solo. Desta forma, os solos desta região são ácidos, alumínicos e distróficos (pobres em nutrientes).

As amostragens realizaram-se em dois períodos distintos: uma no Inverno (25 de Janeiro de 2016) e outra na Primavera (18 de Maio de 2016), por forma a avaliar efeitos de sazonalidade.

Foi, ainda, realizada uma amostragem de plantas da espécie *Typha latifolia* no pântano reativo de Pazo de Señorans e uma amostragem da mesma espécie em condições de habitat natural em Folgoso, no conselho de Santiago de Compostela.



Figura 32 - Pântano Reativo de “Pazo de Señorans”.



Figura 33 - Pântano Reativo de “Pazo de Señorans”.

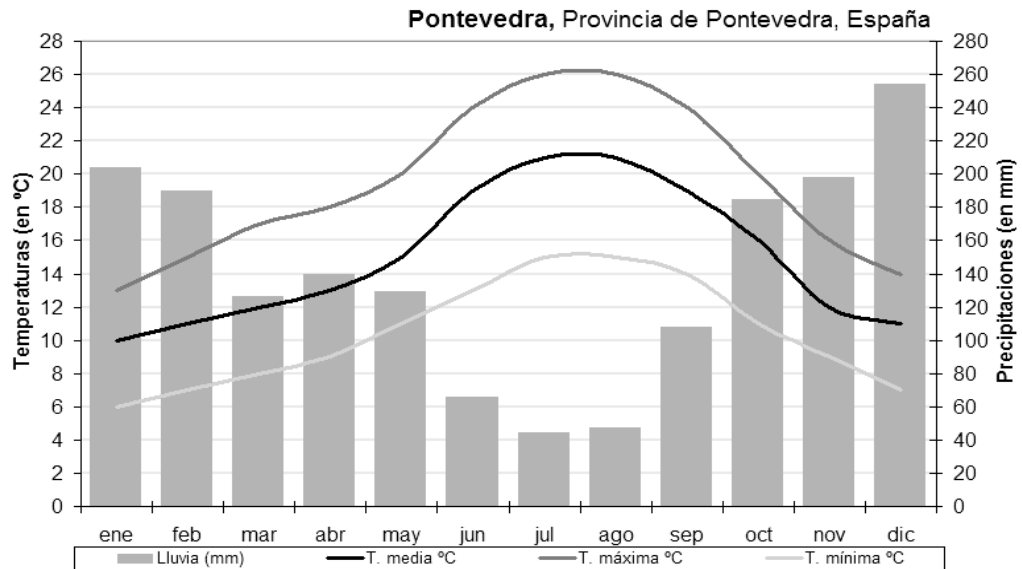


Figura 34 - Climograma do local de estudo.

3.2. AMOSTRAGEM DE TECNO SOLOS E PLANTAS

3.2.1. AMOSTRAGEM DE TECNO SOLOS

Para a primeira amostragem de Tecno solos, que se realizou no dia 25 de Janeiro de 2016, considerou-se cada compartimento como uma unidade independente, tendo em conta que recebem águas em diferentes fases de depuração. Adicionalmente, fizeram-se subdivisões/parcelas nos compartimentos E2 e E3 e estas também se consideraram como unidades de amostragem independentes. Em cada unidade de amostragem (compartimento/subdivisão) foram estabelecidos 3 pontos de amostragem distribuídos em ziguezague, exceto no compartimento E4 onde as subdivisões eram demasiado estreitas e se colheu uma amostra composta por cada subdivisão. O esquema de amostragem realizado apresenta-se na figura 35.

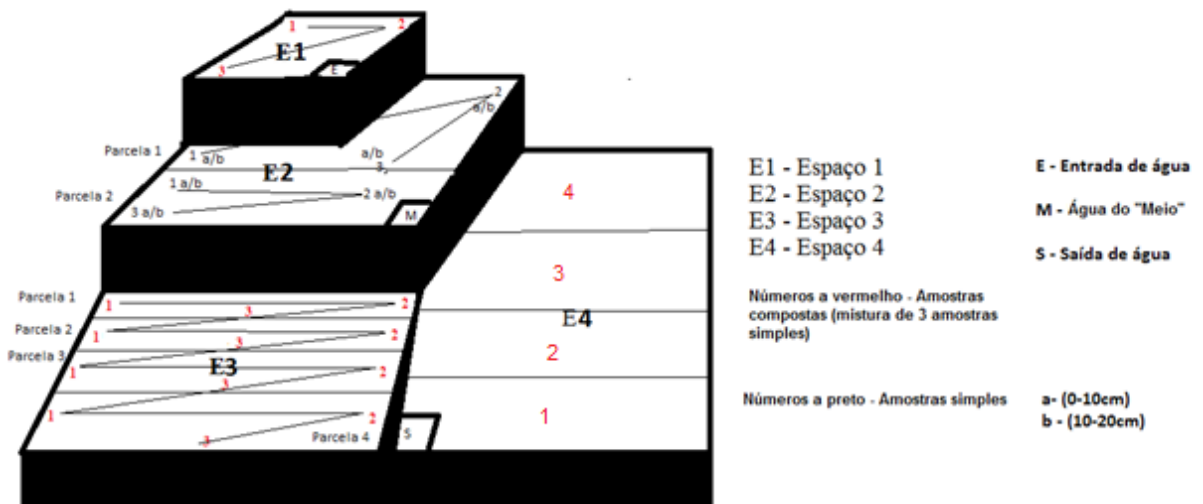


Figura 35 - Esquema de amostragem de solos em "zig-zague" realizada no pântano reativo de Pazo de Señorans. As águas entram pelo compartimento E1 e percorrem o pântano reativo no sentido E1-E4. Os números a vermelho indicam amostras compostas (mistura de 3 amostras simples) e os números a preto indicam as amostras simples.

As amostras foram colhidas com a ajuda de uma pá. Cada amostra composta de solo consistiu na mistura de três amostras simples recolhidas a uma distância de aproximadamente 1 m. Foram colhidas no total 31 amostras. Em todos os compartimentos foram colhidas amostras a uma só profundidade de solo (0-10 cm), exceto no compartimento E2 onde foram colhidas amostras a duas profundidades diferentes (0-10cm e 10-20cm) que correspondem à espessura das duas camadas de Tecnossolo aplicados em diferentes momentos.

As amostras de Tecnossolo foram acondicionadas em bolsas de plástico e mantidas em arca frigorífica até a chegada ao laboratório.

No dia 18 de Maio de 2016, realizou-se uma segunda amostragem de Tecnossolos. Desta vez colheram-se apenas 10 amostras de solo nos locais onde se colheram, na época de Inverno, os solos onde se realizou o fracionamento do fósforo. Na Tabela 6 indica-se o número de amostras de Tecnossolo colhidas em cada compartimento, nas duas datas de amostragem. As Figuras 36 e 37 e as Figuras 38 e 39 foram obtidas no dia 25 de Janeiro de 2016 e 18 de Maio de 2016, respetivamente.

Tabela 6 - Número de amostras colhidas em cada compartimento do pântano reativo nos dois períodos de amostragem.

Compartimento	Nº Amostras		Profundidade (cm)	Data de aplicação do Tecnossolo
	Amostragem Inverno 25 Janeiro 2016	Amostragem Primavera 18 Maio 2016		
E1	3	1	0-10	Julho de 2012
E2	12	4	a: 0-10 b: 10-20	Novembro de 2015 Julho de 2012
E3	12	4	0-10	Julho de 2012
E4	4	1	0-10	Novembro de 2015



Figura 36 - Fotografia do Pântano Reativo de "Pazo de Señorans" obtida no dia 25 de Janeiro de 2016 (Período de Inverno). Fotografia obtida pelo autor.



Figura 37 - Fotografia do Pântano Reativo de “Pazo de Señorans” obtida no dia 25 de Janeiro de 2016 (Período de Inverno). Fotografia obtida pelo autor.



Figura 38 - Fotografia do Pântano Reativo de “Pazo de Señorans” obtida a 18 de Maio de 2016 (Período de Primavera). Fotografia obtida pelo autor.



Figura 39 - Fotografia do Pântano Reativo de “Pazo de Señorans” obtida a 18 de Maio de 2016 (Período de Primavera). Fotografia obtida pelo autor.

3.2.2. AMOSTRAGEM DE PLANTAS (*TYPHA LATIFOLIA*)

Realizou-se, em Maio de 2016, uma amostragem de plantas da espécie *Typha latifolia* presentes no pântano reativo de “Pazo de Señorans”. Colheram-se no total 12 plantas no compartimento E3 e E4 (apenas nestes existem plantas) e, por forma a obter o valor de biomassa, realizou-se o somatório de plantas existentes em 4 compartimentos de 1 m².

Uma segunda amostragem de plantas foi realizada, no mesmo período da anterior, em Folgoso (habitat natural), obtendo-se um total de 4 plantas.

As 16 plantas foram colhidas a partir do rizoma e mantidas em sacos plásticos até chegada ao laboratório.

Na tabela 7 explicita-se o número de amostras de plantas colhidas nas duas amostragens realizadas.

Tabela 7 - Número de amostras de plantas colhidas por local de amostragem.

Local de Amostragem	Nº de Amostras
Compartimento E3	6
Compartimento E4	6
Folgoso	4

3.3. PROCESSAMENTO E ANÁLISE DAS AMOSTRAS DE TECNOSSOLO

No laboratório uma parte das amostras foram secas a 45°C, peneirando-se por um crivo de 2 mm de rede e armazenaram-se para posteriores análises. Parte de cada amostra peneirada foi moída para se proceder à quantificação de conteúdo total de C, N, P, Fe, Mn, Al e Cu. Na amostra peneirada levou-se a cabo a determinação de óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Si de baixo grau de cristalinidade (alofanos). Outra fração da amostra foi congelada, em húmido, a -25°C, para evitar alterações nas suas propriedades físico-químicas. Nesta fração levou-se a cabo a extração sequencial do P. Nos solos realizaram-se as seguintes determinações:



Figura 40 - Amostras de Tecnossolo. Fotografia obtida pelo autor.

- **pH e Eh**

O pH e Eh determinaram-se nas amostras de solos em húmido. Para determinação do pH utilizou-se o aparelho Ph7 XS Instruments, previamente calibrado com os padrões 4 e 7 e, para determinar o Eh, utilizou-se o mesmo aparelho usado para medir pH e foi calibrado com padrão de 220 mV.



Figura 41 - Determinação de pH e Eh em húmido das amostras de Tecnossolo. Fotografia obtida pelo autor.

- **Percentagem de Humidade**

O conteúdo em água determinou-se por diferença entre o peso da amostra húmida e o peso da amostra seca a 45°C até peso constante. Determinou-se a percentagem de humidade segundo a equação (3):

$$\% \text{ Humidade} = \frac{(\text{peso húmido} - \text{peso seco})}{\text{peso húmido}} * 100 \quad (3)$$

- **Análise Granulométrica**

A determinação do tamanho de partículas (textura) levou-se a cabo em 5 amostras representativas de cada um dos compartimentos do pântano reativo (A1-compartimento 1; A6 e A11- compartimento 2, parcela 1 e 2 respetivamente; A22-compartimento 3 e A28-compartimento 4). Para tal, pesaram-se 20 gr de amostra que foram posteriormente digeridas com concentrações de peróxido de hidrogénio (H_2O_2 ; 15% e 30%) gradualmente mais elevadas (para evitar projeções de amostra) para que ocorresse oxidação da matéria orgânica e 50mL de HCl 1M para a dissolução dos óxidos e di-hidróxidos de Fe e Al que podiam estar a atuar como componentes agregadores de partículas.

Uma vez oxidada a matéria orgânica filtrou-se e lavou-se a amostra com água destilada até que o filtrado estivesse livre de cloreto. Para comprovar isto, adicionou-se, a um pequeno conteúdo do filtrado, 2/3 gotas de nitrato de prata num tubo de ensaio. Após se verificar ausência de precipitação de AgCl, arrastou-se a totalidade do conteúdo dos filtros com ajuda de água destilada para garrafas de plástico de 1L, tendo-se depois adicionado NH_3 para elevar o pH até 8/9 para favorecer a dispersão da argila.

Posteriormente crivaram-se as amostras para separar a areia das restantes frações por um crivo de 50 μ m.

Seguidamente secaram-se as areias em cápsulas a 110°C e pesaram-se. Separou-se as frações de areia grossa (AG) e areia fina (AF) através de um crivo de 0,2 mm e pesou-se cada uma delas. O restante material foi colocado em provetas de plástico de 1L e perpez-se o volume total com água destilada. Homogeneizou-se e retiraram-se alíquotas de 20mL com pipeta Robinson a três tempos e a uma profundidade de 10cm:

- 1) T= 0 **(Limo grosso(LG) + Limo Fino(LF) + Argila(A))**
- 2) T= 4'48'' **(Limo Fino(LF) + Argila)**
- 3) T= 8 **(Argila)**

Colocaram-se estas alíquotas em cápsulas de porcelana (taradas) e secaram-se a 110°C (12 horas + 24 horas em dessecador) até peso constante.

Os pesos obtidos devem ser referidos em relação ao volume total, pelo que se multiplica cada valor por 50 (1000/20). A soma de todas as frações (AG + AF + LG + LF + A) representa o total das partículas inorgânicas do solo, e deve ser igual à quantidade de solo inicial.

Na análise granulométrica verifica-se que as várias frações de areia, limo e argila apresentam os seguintes intervalos de tamanhos:

Tabela 8– Tamanhos de partícula apresentados pelas diferentes frações de areia, limo e argila.

Areia	AG	2-0,2 mm
	AF	0,2-0,05 mm
Limo	LG	0,05-0,02 mm
	LF	0,02-0,005 mm
Argila	A	<0,005 mm

- **Determinação do conteúdo total de Metais (Fe, Mn, Cu, Al) e P**

Para a determinação do conteúdo total dos metais, pesou-se 0.5 g de amostra seca e moída e adicionou-se 9 mL de HNO₃ e 3 mL de HCl. De seguida as amostras foram colocadas na digestora por 30 minutos a 95 °C. De seguida, fez-se o volume final de 50 mL com água ultra pura.

Ao não ser usado HF no ataque ácido, este ataque é considerado como pseudo-total. Para validar o método utilizaram-se padrões certificados de solos⁸⁰ sendo a percentagem de recuperação superior a 92%.

A concentração total dos metais analisou-se posteriormente por espectrofotometria de absorção atômica num aparelho Perkin Elmer (1100B) e o P Total pelo método colorimétrico do ácido molibdovanadofosfórico, o qual consiste na formação de um complexo colorido entre o fósforo, o molibdénio e o vanádio e a intensidade da cor é diretamente proporcional à concentração de fósforo da solução. Seguidamente mediu-se em espectrofotometria a 880 nm.

- **Determinação de formas de Fe, Al, Si e Mn de baixo grau de cristalinidades (alofanos)**

Para determinar Fe-Oxalato, Al-oxalato, Si-Oxalato e Mn-Oxalato utilizou-se o método Blakemore (1983) que se baseia no poder complexante do oxalato ácido para extrair complexos coloidais de baixo grau de cristalinidade.

O reativo dissolve óxidos amorfos, óxidos hidratados, aluminossilicatos não cristalinos e formas ligadas à matéria orgânica.

Os valores de Al e Fe extraídos usam-se na caracterização de solos ândicos⁶⁷. Foi sugerido para a identificação de horizontes espódicos e para a estimação do conteúdo em alofana e imogolita em solos e argilas, tendo em conta as quantidades de Al extraídas com pirofosfato.

A relação Fe-Oxalato/Fe DCB (citrato-bicarbonato) é um bom índice do grau de cristalinidade dos óxidos de Fe presentes nos solos.

Os dados obtidos são muito valiosos, já que as formas que se extraem são importantes em processos como a retenção de iões e outros fenómenos superficiais do solo.

- **Determinação de P solúvel em oxalato de amónio (P-Ox)**

Para determinar a fração de fósforo associada com óxidos de Ferro e Alumínio amorfos, realizou-se o método colorimétrico para medição de fósforo em extratos de solo em oxalato de amónio.

O método mais comum para determinar fósforo em extratos de solo é realizado através do procedimento colorimétrico molibdénio-azul. No entanto, o oxalato forma complexos estáveis com o molibdato, o qual interfere com a formação de complexos Fosfo-molibdato (P-Mo) necessários para determinação de fósforo pelo método molibdénio-azul.

No método usado, fundamenta-se a hipótese de que se fosse adicionado molibdato adicional suficiente para complexar o oxalato nos extratos, a interferência do oxalato na formação de P-Mo poderia ser eliminada⁶⁸.

- **Determinação de Carbono (C) e Azoto (N)**

Para a determinação de Carbono e Azoto das amostras de solo, realizou-se combustão total num aparelho de análise elementar da marca Leco e modelo Truspec CHN.

- **Fracionamento do Fósforo (P)**

Para a determinação das formas de Fósforo pesaram-se 2 g de amostra húmida das seguintes amostras de solo, colhidas nos dois períodos de amostragem, provenientes dos diferentes compartimentos:

Tabela 9 – Amostras de Tecnossolo usadas para extração sequencial de fósforo.

Compartimento	E1	E2	E3	E4	Tecnossolo Controlo
Amostra					
Data de amostragem: 25/01/2016	A2	A4, A5, A12, A13	A17, A20, A23, A26, A29	A31	A32
Amostra					
Data de Amostragem: 18/05/2016	A2-2	A4-2, A5- 2, A12-2, M13-2	A17-2, A20-2, A23-2, A26-2, A29-2	-	-

Antes de pesar, retiraram-se fragmentos grossos como raízes e pequenas pedras e, de seguida, homogeneizou-se cada amostra e colocaram-se em tubos de centrífuga de 50 mL, previamente lavados com HCl (10%).

Para a determinação das frações de fósforo realizaram-se os seguintes passos:

- 1) **F1-P (Pads)** – P fracamente adsorvido e solúvel adicionou-se 20 mL de $MgCl_2$ 1M a cada tubo e, de seguida, todos os tubos foram colocados em agitador rotatório durante 1 hora. Posteriormente centrifugou-se a 10000 rpm durante 15 minutos. Este processo realizou-se em todos os outros passos. O sobrenadante foi filtrado através de filtros Albet e preservado a 3°C até à sua análise. Os resíduos de solo foram lavados duas vezes com água Milli-Q (18W) antes se efetuar a extração seguinte. Os últimos passos (Centrifugação, filtração e lavagem) foram repetidos no fim de cada extração.
- 2) **F2-P (PFe/Mn)** - P adsorvido a Ferro e Oxi-hidróxidos de Mn – adicionou-se aos anteriores tubos 20mL da mistura $NaHCO_3$ 0.11M + $Na_2S_2O_4$ 0.11M e colocou-se a agitar durante 1 hora em agitador rotatório.
- 3) **F3-P (PClay/Al)** - P associado a Minerais de Argila e Hidróxidos de Alumínio – adicionou-se 20 mL de NaOH 0.1M aos tubos e colocaram-se a agitar por 18 horas em agitador rotatório.

- 4) **F3b-P (PHA)** - P associado a Ácidos Húmicos – O extrato obtido no passo F3 tinha cor castanha-escura (quase negro) devido à dissolução dos ácidos húmicos em condições alcalinas ⁶⁹. Para evitar interferências na quantificação colorimétrica e para quantificação simultânea da concentração de P associado com estes componentes do solo, o extrato foi acidificado com 2,5 mL de H₂SO₄ diluído 1:5 até pH 1. Esperou-se 12 horas para ocorrer precipitação. Filtrou-se com filtros Albet e secaram-se os filtros a 45°C. De seguida, cortaram-se os filtros, colocaram-se em cadinhos e incinerou-se a 520°C durante 2 horas. Os filtros incinerados foram, depois, dissolvidos a 95°C com 10mL de HCl 1M até dissolver a cinza. Seguidamente, perpez-se o volume de 50 mL com água Milli-Q.
- 5) **F4- (PCa)- P** associado a fosfatos de cálcio (P inorgânico pouco lábil) – adicionou-se 20mL de HCl 0.5M aos tubos e colocou-se a agitar durante 1 hora. Seguidamente, centrifugou-se, filtrou-se e guardou-se o sobrenadante. Repetiu-se o processo e uniram-se as duas extrações. Adicionou-se, depois, água destilada aos tubos, centrifugou-se e de seguida descartou-se o sobrenadante.
- 6) **F5- (Pres)- P** residual/refratário - Secaram-se as amostras a 45°C. Incineraram-se a 520°C durante 2 horas. Dissolveu-se em 10mL de HCl 1M a 95°C até dissolver. Finalmente, perpez-se o volume de 50 mL.

O fósforo associado a cada fração foi obtido pelo método colorimétrico do ácido molibdovanadofosfórico e medido em espectrofotometria a 880 nm.

3.4. PROCESSAMENTO E ANÁLISE DAS AMOSTRAS DE PLANTAS (*TYPHA LATIFOLIA*)

Selecionaram-se as partes da planta melhor conservadas, eliminando as partes secas ou danificadas. Posteriormente lavaram-se com água da torneira e com água destilada. Seguidamente cortou-se o talo e as folhas em pequenos pedaços e secaram-se numa estufa a 45° até peso constante. De seguida as amostras foram moídas e armazenaram-se em bolsas de plástico até à análise do seu conteúdo de P Total.

O P Total foi analisado nas amostras de plantas, previamente sujeitas a ataque com ácido nítrico concentrado, pelo método colorimétrico do ácido molibdovanadofosfórico que consiste na formação de um complexo colorido entre o fósforo, o molibdénio e o vanádio e a intensidade da cor é diretamente proporcional à concentração de fósforo da solução. Seguidamente mediu-se em espectrofotometria a 880 nm.



Figura 42 - Amostras de *Typha latifolia* colhidas no pântano reativo. Fotografia obtida pelo autor.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo apresentam-se os resultados relativos ao fracionamento do fósforo realizado em amostras de Tecnosolo provenientes dos vários compartimentos do pântano reativo de “Pazo de Señorans” e no Tecnosolo controlo.

Primeiramente identificou-se em que medida a hidromorfia do solo afeta as formas de P e, para tal, comparou-se as frações de fósforo obtidas em amostras do período de inverno com a amostra controlo de Tecnosolo (que não esteve sob condições de hidromorfismo). De seguida, avaliou-se as mudanças ocorridas nas formas de fósforo e na química do solo em função das alterações estacionais, tendo-se, neste caso, comparado os valores das frações de fósforo dos solos no período de Inverno com os de período de Primavera.

Posteriormente avaliou-se as variações nas frações de fósforo em função da profundidade do solo e da distância entre pontos amostrados.

Finalmente apresentam-se os resultados referentes à concentração de P Total presente nas plantas da espécie *Typha latifolia* existentes no pântano reativo de “Pazo de Señorans” e faz-se a sua comparação com a concentração deste parâmetro em plantas da mesma espécie no seu habitat natural.

1. ALTERAÇÕES NAS FORMAS DE FÓSFORO NO TECOSSOLO DO PÂNTANO REATIVO

De seguida apresentam-se os parâmetros gerais de caracterização das amostras de Tecnosolo do pântano reativo no período de Inverno (A2; A4; A12; A17; A20; A23; A26; A29 e A31) e de Tecnosolo controlo (A32), nas quais se realizou fracionamento do fósforo, bem como as frações do fósforo orgânico e inorgânico obtidas para os mesmos solos. Para a realização deste estudo, teve-se em conta a seguinte hipótese: O alagamento prolongado pode afetar o fracionamento do fósforo no Tecnosolo e torná-lo mais biodisponível?

Tabela 10 - Caracterização geral das amostras de Tecnosolo do Pântano Reativo fraccionadas relativas ao período de Inverno e do Tecnosolo Controlo: Eh – Potencial redox; C Total – Carbono Total; N Total – Azoto Total; C/N – Relação Carbono/Azoto; P Total – Fósforo Total; Fe Total – Ferro Total; Mn Total – Manganês Total; Al Total – Alumínio Total; Fe-Oxalato – Ferro-Oxalato ; Al-Oxalato – Alumínio-Oxalato; Si-Oxalato – Silício-Oxalato.

Solo	Amostra	Eh	pH	C Total	N Total	C/N	P Total	Fe Total	MnTotal	Al Total	Fe-Oxalato	Al-Oxalato	Si-Oxalato
		mV		%			mg/kg						
E1 - Ponto 2	A2	556	7,41	10,30	0,64	16,10	6433	24800	3030	32980	5650	13850	6575
E2 - Parcela 1 - Ponto 1	A4	404	7,27	9,76	0,55	17,80	11771	23800	2220	30980	5850	15940	7435
E2 - Parcela 2 - Ponto 2	A12	403	7,30	11,50	0,97	11,88	12597	21700	1680	33880	6580	19120	5540
E3 - Parcela 1 - Ponto 2	A17	599	7,81	11,50	0,69	16,66	7589	28600	4240	36580	5840	13940	7445
E3 - Parcela 2 - Ponto 2	A20	710	7,40	11,80	0,98	12,05	7662	17800	3470	32680	5800	15140	7300
E3 - Parcela 3 - Ponto 2	A23	617	7,52	10,00	0,65	15,27	6735	23000	3300	32880	5380	13160	1383
E3 - Parcela 4 - Ponto 2	A26	632	7,67	11,70	0,76	15,49	9130	25200	3770	34880	5680	13460	7430
E4 - Ponto 2	A29	503	6,50	9,37	0,71	13,11	11478	22300	2030	33980	6130	16790	7770
E4 - Ponto 4	A31	528	7,64	13,10	1,04	12,61	13422	23100	2260	35180	4890	15120	5580
\bar{x} Pântano	-	550	7,39	11,00	0,78	14,55	9646	23367	2889	33780	5756	15169	6273
Tecnossolo "Controlo"	A32	-	7,5	12,00	0,92	12,98	6490	20500	1660	28880	3770	11920	5340

Tabela 11 - Valores de concentração das formas de P orgânico e inorgânico obtidas por fracionamento das amostras de Tecnosolo do Pântano Reativo no período de Inverno e do Tecnosolo Controlo. Somatório das frações de P e a sua percentagem no total de fósforo: Pads – Fósforo fracamente adsorvido e solúvel; PFe/Mn -P adsorvido a Fe e oxi-hidróxidos de Mn; PClay/Al-P associado a Minerais de Argila e Hidróxidos de Alumínio; PHA-P associado a Ácidos Húmicos; PCa-P associado a fosfato de cálcio e Pres –P Residual/Refratária.

Proveniência	Amostra	P Total	Pads	P Fe/Mn	P Clay/Al	PHA	P Ca	Pres	Σ Frações P	% do P Total
		mg/kg								
E1 - Ponto 2	A2	6433	38	210	932	88	4052	301	5621	87
E2 - Parcela 1 - Ponto 1	A4	11771	174	571	2039	209	3200	240	6433	55
E2 - Parcela 2 - Ponto 2	A12	12597	140	918	2283	295	2849	247	6733	53
E3 - Parcela 1 - Ponto 2	A17	7589	41	165	870	76	3376	261	4789	63
E3 - Parcela 2 - Ponto 2	A20	7662	36	167	764	66	3048	240	4323	56
E3 - Parcela 3 - Ponto 2	A23	6735	43	247	1131	86	4437	312	6258	93
E3 - Parcela 4 - Ponto 2	A26	9130	46	256	1030	79	3520	287	5217	57
E4 - Ponto 2	A29	11478	160	914	2142	217	3603	269	7305	64
E4 - Ponto 4	A31	13422	185	987	2612	216	4326	261	8587	64
\bar{x}		8845	74	362	1293	128	3497	270		
Tecnosolo "Controlo"	A32	6490	56	160	1247	133	2622	186	4404	68

Tabela 12 - Percentagem de variação da concentração média das frações de fósforo no Tecnosolo do pântano face ao Tecnosolo controlo, em função das condições hidromórficas.

Solo	Condição de Hidromorfismo	Pads	Δ Pads em função do hidromorfismo	P Fe/Mn	Δ P Fe/Mn em função do hidromorfismo	P Clay/Al	Δ P Clay/Al em função do hidromorfismo	PHA	Δ PHA em função do hidromorfismo	P Ca	Δ P Ca em função do hidromorfismo	Pres	Δ Pres em função do hidromorfismo
		mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%
Tecnossolo Controlo	Não Hidromórfica	56	+32	160	+126	1247	+4	133	-4	2622	+33	186	+45
Tecnossolo pântano	Hidromórfica	74		362		1293		128		3497		270	

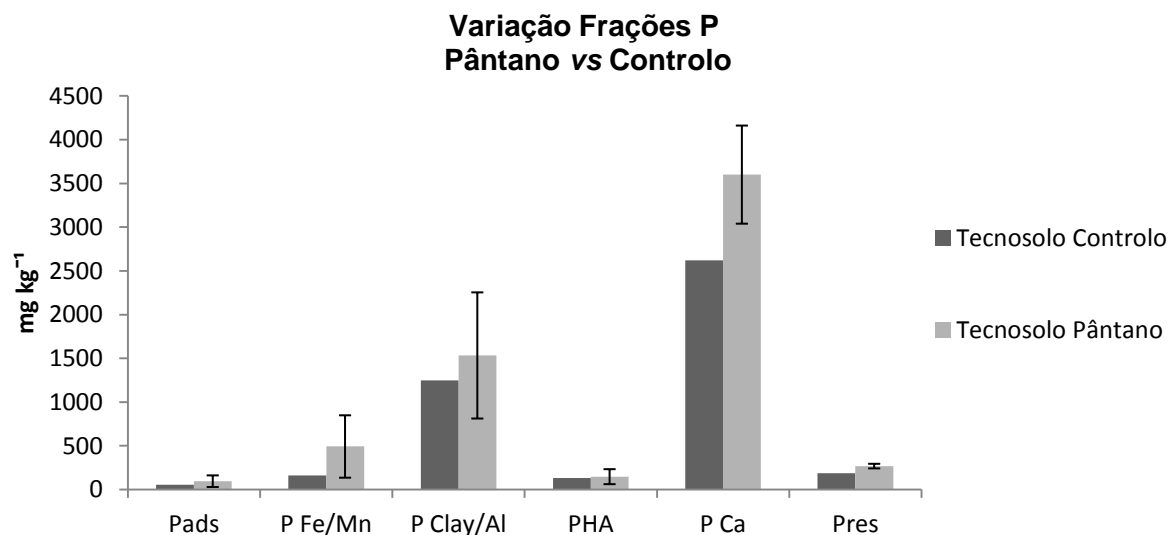


Figura 43 – Variação na concentração das frações de fósforo no Tecnosolo do Pântano face ao Tecnosolo Controlo: Pads –P fracamente adsorvido e solúvel; PFe/Mn -P adsorvido a Fe e oxihidróxidos de Mn; PClay/Al-P associado a Minerais de Argila e Hidróxidos de Alumínio; PHA-P associado a Ácidos Húmicos; PCa-P associado a fosfato de cálcio e Pres –P Residual/Refratário

Características Gerais do Tecnossolo

Tanto o Tecnossolo Controlo como o presente no pântano apresenta uma elevada concentração de Fe Total (>20,000 mg/kg), Mn Total (>1,200 mg/kg) e Al Total (>30,000 mg/kg) (Tabela 10), o que está de acordo com os materiais utilizados na sua elaboração e que não se citam na presente tese já que se encontram pendentes de serem patenteados.

Uma parte significativa destes três metais, que oscila entre 25-50%, encontra-se na forma amorfa ou de baixa cristalinidade (solúvel em oxalato de amónio/ácido oxálico a pH=3), o que confere ao Tecnossolo uma elevada reatividade. Elevados são, também, os conteúdos de C e P Total, devido à incorporação de matéria orgânica para favorecer o desenvolvimento da estrutura e, no caso do P, de fertilizantes fosfatados para facilitar o desenvolvimento vegetal. A reação do Tecnossolo situou-se em valores de pH próximos à neutralidade (Tabela 10), enquanto o potencial redox foi, em geral, superior a 400 mV, indicando que o pH corresponde a um meio óxido ⁷⁰. Estes resultados indicam que o alagamento não confere condições anóxicas ao substrato, pelo menos na estação de inverno. Uma possível explicação pode estar relacionada com a presença de matéria orgânica refratária ou por uma rápida circulação da água, favorecida pelas fortes precipitações ocorridas dias antes da amostragem.

Na figura 43, podemos constatar que todas as frações de fósforo aumentaram as suas concentrações médias no Tecnossolo do pântano reativo face ao Tecnossolo Controlo, com exceção da fração PHA. Observa-se, em detalhe, que as frações maioritárias correspondem a P Ca e P Clay/Al. A extração sequencial exibiu o mesmo padrão no Tecnossolo do Pântano e no Tecnossolo Controlo: P Ca > P Clay/Al > P Fe/Mn > Pres > PHA > Pads (Tabela 11, Figura 43).

A fração P Ca – fósforo associado a fosfato de cálcio – representa uma das frações maioritárias e é considerada pouco reativa e não biodisponível. Esta fração aumentou de 2622 mg/kg para 3497 mg/kg de valores médios quando sujeita a condições de alagamento, representando um aumento médio desta fração de 33% (Tabela 12) em relação ao Tecnossolo Controlo. O elevado conteúdo de P Ca está em consonância com a incorporação no Tecnossolo de carbonato de cálcio e adubo em forma de fosfato, como se comentou anteriormente.

A fração P Clay/Al - fósforo associado a Minerais de Argila e Hidróxidos de Alumínio - aumentou de 1247 mg/kg para 1293 mg/kg de valores médios quando sujeita a condições hidromórficas, representando um aumento de 4% (Tabela 12) desta fração em relação ao Tecnossolo Controlo.

O elevado conteúdo de P associado a esta fração está de acordo com a incorporação no Tecnossolo de formas inorgânicas de Al de baixo grau de cristalinidade (alofanos) que a pH próximos à neutralidade apresentam ainda um domínio de carga positiva e, por conseguinte, uma elevada capacidade de adsorver fosfatos. Por outro lado, estas formas de P são insensíveis à alteração de Eh que pode experimentar o Tecnossolo com o alagamento, pelo que o P associado a esta fração é estável.

A concentração da fração P Fe/Mn – fósforo adsorvido a Fe e oxi-hidróxidos de Mn – aumentou de 160 mg/kg para 362 mg/kg de valores médios quando sujeita a condições de alagamento, representando um aumento de 126% (Tabela 12) desta fração em relação ao Tecnossolo Controlo.

A fração Pads – fósforo fracamente adsorvido e solúvel – manteve-se reduzida tanto no Tecnossolo do Pântano como no Tecnossolo Controlo. Contudo, observou-se um aumento de 56 mg/kg na situação controlo para 74 mg/kg em condições de hidromorfismo, totalizando um aumento de 32% (Tabela 12) desta fração. Este P pode estar mais relacionado com o fosfato que provém das águas residuais do que com a mobilização entre as fases do solo.

O incremento nas duas frações consideradas biodisponíveis (Pads e P Fe/Mn), junto com todas as demais, com exceção da fração PHA, não parece que se possa explicar em função do alagamento do Tecnossolo no pântano. Segundo diversos autores, o alagamento do solo conduz num período curto de tempo (horas) a que o substrato alcance condições redutoras para os óxidos e hidróxidos de Fe e Mn ⁷¹. A dissolução destes componentes do solo levaria a um incremento substancial de P na fração Pads e, uma diminuição da importância do P associado à fração P Fe/Mn.

O relativo incremento de ambas as frações, especialmente da fração PFe/Mn indica que o sistema não alcançou de forma ampla condições redutoras para os óxidos e hidróxidos de Fe e Mn e estes componentes continuam a atuar como um importante sumideiro de P que se incorpora no pântano através das águas residuais. Esta ideia sustenta-se nos elevados valores de Eh, que se obtiveram para as amostras superficiais, superiores aos valores que indicam redução dos oxi-hidróxidos de Fe e Mn (geralmente 170 mV a pH próximos à neutralidade) ⁷². Adicionalmente, importa destacar que na composição do Tecnossolo se incorporaram quantidades elevadas de oxi-hidróxidos de Fe com uma elevada capacidade de adsorção.

A fração P Res – fósforo residual/refratário – aumentou de 186 mg/kg para 270 mg/kg quando em condições de alagamento, representando um aumento percentual de 45% (Tabela12). Esta fração corresponde à fração mais estável (menos solúvel) de fósforo e, por

isso, mais difícil de extrair. De uma forma geral, este fósforo não contribui, a curto prazo, para o fornecimento de P às plantas ⁴⁸.

Ainda que esta fração apresente uma importante contribuição, esta deve ser considerada como uma mistura de formas orgânicas refratárias com formas de P que não foram adequadamente dissolvidas durante a extração sequencial ⁷³, pelo que ao tratar-se de uma fração muito heterogênea apenas podemos avançar na discussão do seu comportamento mas, desde um ponto de vista geoquímico, devem considerar-se como formas estáveis e não biodisponíveis.

A fração P HA – fósforo associado a Ácidos Húmicos - manteve-se em valores de concentração reduzidos tanto no Tecnosolo Controlo como no Tecnosolo do Pântano. Contudo, assistiu-se a uma redução na concentração média desta fração de 133 mg/kg para 128 mg/kg quando sujeita a condições hidromórficas, representando uma diminuição de 4 pontos percentuais na concentração desta fração.

2. ALTERAÇÕES SAZONAIS NOS TECOSSOLOS DO PÂNTANO REATIVO

Seguidamente apresentam-se os atributos gerais das amostras de Tecnosolo do Pântano Reativo fracionadas no período de Inverno (A2; A4; A12; A17; A20; A23; A26 e A29) e no período de Primavera (A2-2; A4-2; A12-2; A17-2; A20-2; A23-2; A26-2 e A29-2) assim como as frações de fósforo obtidas nos Tecnosolos nos dois períodos de amostragem. Para a realização deste estudo teve-se como base a hipótese: As alterações sazonais afetam a química do solo e as formas de P do Pântano Reativo.

Tabela 13 – Caracterização geral das amostras de Tecossolo fracionadas relativas ao período de Primavera. Eh – Potencial redox; C Total – Carbono Total; N Total – Azoto Total; C/N – Relação Carbono/Azoto; P Total – Fósforo Total; Al Total – Alumínio Total ; Fe Total – Ferro Total; Mn Total – Manganês Total; Fe-Oxalato – Ferro-Oxalato ; Al-Oxalato – Alumínio-Oxalato; Si-Oxalato – Silício-Oxalato; Mn-Oxalato - Manganês-Oxalato.

Solo	Amostra	pH	Eh	C Total	N Total	C/N	P Total	Al Total	Fe Total	Mn Total	Fe-Oxalato	Al-Oxalato	Si-Oxalato	Mn-Oxalato
			mV	%	%	%	mg/kg							
E1 - Ponto 2	A2-2	7,05	470	11,6	0,76	15,28	9569	29600	22200	3100	6390	14750	7330	2480
E2 - Parcela 1 - Ponto 1	A4-2	7,31	521	12,3	1,02	12,11	14612	24800	20680	1860	5880	14350	6920	1189
E2 - Parcela 2 - Ponto 2	A12-2	7,35	504	10,7	0,82	13	14452	25200	20640	1900	5860	15580	6310	1048
E3 - Parcela 1 - Ponto 2	A17-2	6,9	433	10,8	0,63	17,19	8031	24400	22000	2600	5460	11730	6710	1969
E3 - Parcela 2 - Ponto 2	A20-2	7,27	181	13,2	0,83	15,9	11346	33600	21200	3360	7140	17810	7670	2692
E3 - Parcela 3 - Ponto 2	A23-2	7,61	514	11,2	0,56	19,99	9391	28000	20600	3860	5518	12670	7230	2844
E3 - Parcela 4 - Ponto 2	A26-2	7,23	505	10,4	0,57	18,22	8970	28600	22400	3460	6080	14130	7220	2774
E4 - Ponto 2	A29-2	6,9	514	9,31	0,68	13,66	13633	27200	21020	2560	7890	27430	12610	2909
\bar{X} Pântano	-	7,2	455	11,19	0,73	15,67	11251	27675	21343	2838	6277	16056	7750	2238

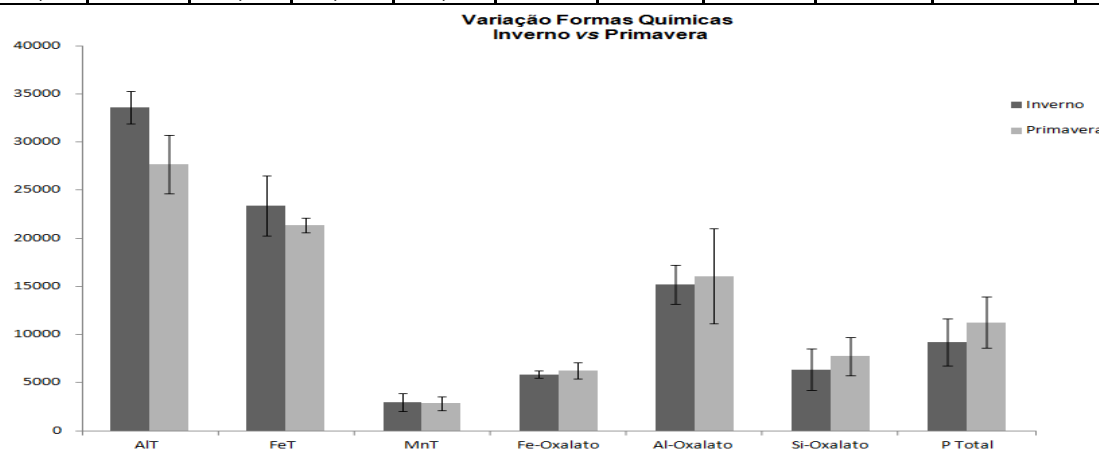


Figura 44 - Variação na concentração das formas químicas decorrentes da alteração sazonal (Inverno/Primavera): AIT – Alumínio Total; FeT – Ferro Total; MnT – Manganês Total; Fe-Oxalato – Ferro-Oxalato; Al-Oxalato – Alumínio-Oxalato; Si-Oxalato – Silício-Oxalato e PTotal – Fósforo Total.

Observa-se que as concentrações médias de Fe-Oxalato, Al-Oxalato, Si-Oxalato e P Total foram superiores no período de Primavera face ao período de Inverno (Figura 44, Tabela 10, Tabela 13). O aumento do teor em P Total no período de Primavera pode dever-se ao facto de ocorrer menor lixiviação de fósforo neste período quando comparado ao período de Inverno, onde ocorrem os maiores níveis de precipitação. As concentrações médias de Fe Total, Mn Total e Al Total foram maiores no período de Inverno face ao período de Primavera (Figura 44, Tabela 10, Tabela 13). A concentração média de C Total aumentou no período de Primavera face ao período de Inverno (Tabela 10, Tabela 13) e a concentração de N Total não obteve alterações significativas. A relação C/N aumentou no período de Primavera face ao período de Inverno (Tabela 10, Tabela 13).

Tabela 14 - Valores de concentração das formas de P orgânico e inorgânico obtidas por fracionamento das amostras de Tecnosolo do Pântano Reativo no período Primavera. : Pads –P fracamente adsorvido e solúvel; PFe/Mn -P adsorvido a Fe e oxi-hidróxidos de Mn; PClay/Al-P associado a Minerais de Argila e Hidróxidos de Alumínio; PHA-P associado a Ácidos Húmicos; PCa-P associado a fosfato de cálcio e Pres –P Residual/Refratária. Somatório das frações de P e a sua percentagem no total de fósforo.

Proveniência	Amostra	Formas de P							∑ Frações P	% do P Total
		P Total mg/kg	Pads mg/kg	P Fe/Mn mg/kg	P Clay/ Al mg/kg	PHA mg/kg	P Ca mg/kg	Pres mg/kg		
E1 - Ponto 2	A2-2	9569	54	136	2547	195	5594	543	9071	95
E2 - Parcela 1 - Ponto 1	A4-2	14612	196	1011	7588	433	8608	664	18499	127
E2 - Parcela 2 - Ponto 2	A12-2	14452	135	375	2853	279	7112	702	11456	79
E3 - Parcela 1 - Ponto 2	A17-2	8031	54	152	1637	88	5645	541	8118	101
E3 - Parcela 2 - Ponto 2	A20-2	11346	45	143	2724	189	6377	549	10028	88
E3 - Parcela 3 - Ponto 2	A23-2	9391	48	104	506	61	8334	614	9668	103
E3 - Parcela 4 - Ponto 2	A26-2	8970	50	113	1581	149	9807	565	12266	137
E4 - Ponto 2	A29-2	13633	155	626	4229	499	9114	592	15214	112
\bar{x}	-	11251	92	333	2958	237	7574	596	-	-

Tabela 15 – Percentagem de variação da concentração média das frações de fósforo entre o Tecnosolo no período de Inverno e o Tecnosolo no período de Primavera.

Solo	Pads	Δ Pads em função da alternância sazonal	P Fe/Mn	Δ P Fe/Mn em função da alternância sazonal	P Clay/Al	Δ P Clay/Al em função da alternância sazonal	PHA	Δ PHA em função da alternância sazonal	P Ca	Δ P Ca em função da alternância sazonal	Pres	Δ Pres em função da alternância sazonal
	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%
Tecnosolo Inverno	85	+8	431	-23	1399	+111	139	+71	3511	+116	270	+121
Tecnosolo Primavera	92		333		2958		237		7574		596	

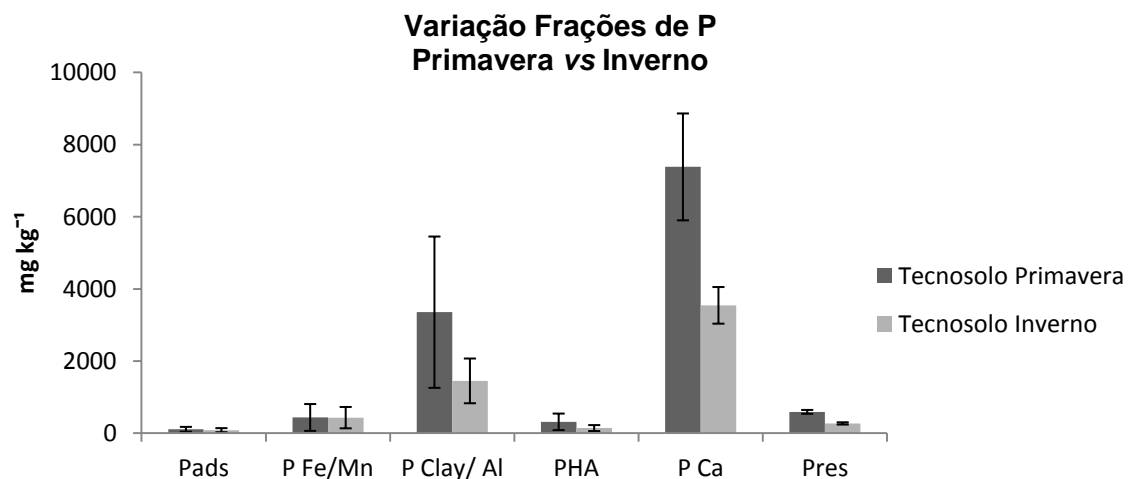


Figura 45 - Frações de Fósforo obtidas por fracionamento no Tecnosolo nos dois períodos de amostragem (Inverno e Primavera): Pads –P fracamente adsorvido e solúvel; PFe/Mn -P adsorvido a Fe e oxi-hidróxidos de Mn; PClay/Al-P associado a Minerais de Argila e Hidróxidos de Alumínio; PHA-P associado a Ácidos Húmicos; PCa-P associado a fosfato de cálcio e Pres –P Residual/refratário.

Na figura 45, relativa às variações nas várias frações de fósforo decorrentes da alternância de estação (Inverno para Primavera), observa-se que todas as frações apresentaram concentrações superiores no período relativo à Primavera, com exceção da fração P Fe/Mn – cuja concentração foi superior no período de Inverno. A fração P ads – Fósforo fracamente adsorvido e solúvel – manteve-se reduzida tanto no período de Inverno como no período de Primavera. Contudo, verifica-se um ligeiro aumento de concentração média desta fração no período de Primavera desde 85 mg/kg para 92 mg/kg, representando um incremento de 8% (Tabela 15) face ao período de Inverno. A fração P Fe/Mn – fósforo adsorvido a Fe e oxi-hidróxidos de Mn – reduziu a sua concentração média desde 431 mg/kg para 333 mg/kg no período de Primavera, representando um decréscimo de 23% (Tabela 15) desta fração face ao período de Inverno. A reduzida contribuição relativa desta fração pode dever-se à maior produção de ácidos orgânicos a partir de exsudados radiculares e microbianos (cujas quantidades são mais expressivas no período de Primavera do que no período de Inverno) que complexam o Fe e inibem os grupos funcionais dos oxi-hidróxidos de Al, mantendo mais P em solução. Por outro lado, as águas residuais produzidas no período de Primavera são mais ricas em P do que no período de Inverno, devido aos eventos sociais que ocorrem predominantemente nesta altura do ano.

A fração P Clay/Al – fósforo associado a Minerais de Argila e Hidróxidos de Alumínio – obteve um incremento de concentração média de 1399 mg/kg para 2958 mg/kg no período de Primavera, representando um aumento percentual de 111% (Tabela 15) face ao período de Inverno.

Relativamente à fração PHA – fósforo associado a Ácidos Húmicos – constata-se que obteve um aumento de concentração média de 139 mg/kg para 237 mg/kg no período de Primavera, traduzindo um incremento percentual de 71% (Tabela 15) face ao período de Inverno. Este aumento pode dever-se ao estado de desenvolvimento das plantas no período de Primavera, que permitiu uma forte produção de exsudados radiculares e microbianos que são importantes fontes de ácidos húmicos no solo. A produção de ácidos húmicos que competem pelos sítios de adsorção fazem com que o P na forma orgânica seja liberado para a solução, por meio da quelatização de oxi-hidróxidos de Fe e Al, aumentando, assim, a solubilidade de P no solo ⁷⁴. Contudo, o efeito da matéria orgânica no bloqueio dos sítios de adsorção do fosfato é transitório ⁷⁵. Esse efeito transitório deve-se à rápida mineralização de alguns ácidos orgânicos, deixando livres os sítios de adsorção. Deste modo, observa-se um aumento da fração de P associado a ácidos húmicos no período de Primavera face ao período de Inverno.

A fração PCa- fósforo associado a fosfato de cálcio – apresentou um incremento de concentração média de 3511 mg/kg para 7574 mg/kg no período de Primavera, totalizando um aumento percentual de 116% (Tabela 15) face ao período de Inverno.

Finalmente, a fração Pres – fósforo residual/refratário - exibiu um aumento de concentração média de 270 mg/kg para 596 mg/kg no período de Primavera. Tal reflete um aumento percentual de 121% (Tabela 15). Esta fração caracteriza as frações recalcitrantes do fósforo, que não contribuem para a nutrição das plantas a não ser em extrema deficiência no solo ⁷⁶.

3. ALTERAÇÕES NAS FORMAS DE FÓSFORO COM A PROFUNDIDADE E COM A DISTÂNCIA ENTRE PONTOS

Neste tópico analisam-se as variações nas formas de fósforo em função da profundidade (0-10 cm e 10-20 cm) e da distância entre pontos (A e B) de um mesmo compartimento (E2) do pântano reativo. Para tal realizou-se o fracionamento de fósforo de 4 amostras - duas no ponto A (A4 e A5) e duas no ponto B (A12 e A13) - a diferentes profundidades (indicadas na figura 46). Na figura 46 está representada a localização dos pontos amostrados neste estudo. Na tabela 16 apresentam-se os atributos gerais das amostras fracionadas e na tabela 17 dão-se a conhecer as formas de fósforo que se obtiveram nas mesmas.

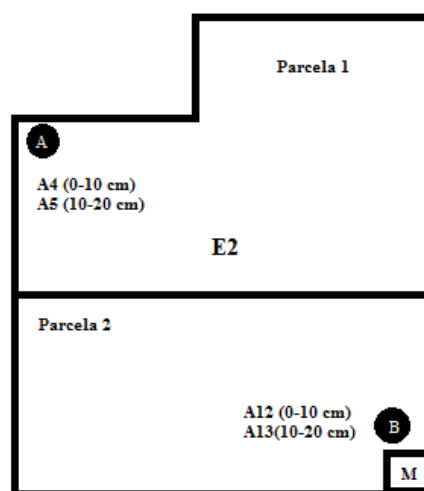


Figura 46 - Localização dos pontos amostrados no pântano reativo.

Tabela 16 - Caracterização geral das amostras fracionadas em estudo. Eh – Potencial redox; C Total – Carbono Total; N Total – Azoto Total; C/N – Relação Carbono/Azoto; P T – Fósforo Total; Fe T – Ferro Total; Mn T – Manganês Total ; Al T – Alumínio Total ; Cu T – Cobre Total; Fe-Ox – Ferro-Oxalato ; Al-Ox – Alumínio-Ox; Si-Ox – Silício-Oxalato; P- Ox – Fósforo- Oxalato.

Proveniência	Amostra	Eh (mv)	pH	C Total	N Total	C/N	P Total	FeT	MnT	AlT	CuT	Fe-Oxalato	Al-Oxalato	Si-Oxalato	P-Oxalato
				%			mg/Kg								
E2 - Parcela 1 - Ponto 1 A(0-10 cm)	A4	404	7,27	9,76	0,55	17,80	11771	23800	2220	30980	223	5850	15940	7435	13342
E2 - Parcela 1 - Ponto 1 B(10-20cm)	A5	525	7,40	10,80	0,81	13,39	7988	26900	2910	32980	184	5540	14060	6895	10085
E2 - Parcela 2 - Ponto 2 A(0-10cm)	A12	403	7,30	11,50	0,97	11,88	12597	21700	1680	33880	206	6580	19120	5540	14587
E2 - Parcela 2 - Ponto 2 B(10-20cm)	A13	283	7,30	12,90	1,12	11,48	12066	24400	1980	31180	227	6080	18920	7745	12789

Tabela 17- Valores de concentração das formas de P orgânico e inorgânico obtidas por fracionamento das amostras de Tecnosolo do Pântano Reativo no período de Inverno: Pads –P fracamente adsorvido e solúvel; PFe/Mn -P adsorvido a Fe e oxi-hidróxidos de Mn; PClay/Al-P associado a Minerais de Argila e Hidróxidos de Alumínio; PHA-P associado a Ácidos Húmicos; PCa-P associado a fosfato de cálcio e Pres –P Residual/Refratária. Somatório das frações de P e a sua percentagem no total de fósforo.

Proveniência	Amostra	Profundidade	P total	Formas de P						Σ Frações P	% do P Total
				Pads	P Fe/Mn	P Clay/Al	PHA	P Ca	Pres		
				mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg		
E2 - Parcela 1 - Ponto 1 A	A4	0-10	11771	174	571	2039	209	3200	240	6433	55
E2 - Parcela 1 - Ponto 1 A	A5	10-20	7988	61	292	1170	106	4102	323	6055	76
E2 - Parcela 2 - Ponto 2 B	A12	0-10	12597	140	918	2283	295	2849	247	6733	53
E2 - Parcela 2 - Ponto 2 B	A13	10-20	12066	123	591	2160	219	3271	247	6610	55
̄x Ponto A	-	.	-	117	431	1605	158	3651	282	-	-
̄x Ponto B	-	.	-	132	754	2222	257	3060	247	-	-
̄x 0-10 cm	-	.	-	157	744	2161	252	3025	243	-	-
̄x 10-20 cm	-	.	-	92	441	1665	163	3686	285	-	-

Tabela 18 - Variação média em mg/kg nas diferentes formas de P entre o ponto A e o ponto B.

Solo	Pads	Δ Pads em função da distância A-B	P Fe/Mn	Δ P Fe/Mn em função da distância A-B	P Clay/Al	Δ P Clay/Al em função da distância A-B	PHA	Δ PHA em função da distância A-B	P Ca	Δ P Ca em função da distância A-B	Pres	Δ Pres em função da distância A-B
	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%
Tecnosolo Ponto A	117	+13	431	+75	1605	+38	158	+63	3651	-16	282	-12
Tecnosolo Ponto B	132		754		2222		257		3060		247	

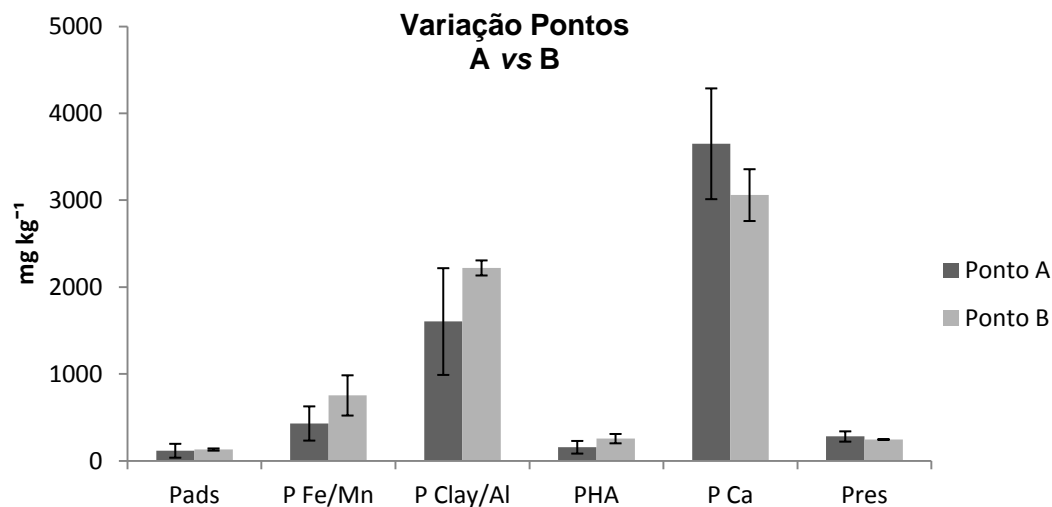


Figura 47 - Variação da concentração em mg/kg das 6 frações de fósforo obtidas nas amostras do ponto A e do Ponto B. Pads –P fracamente adsorvido e solúvel; PFe/Mn -P adsorvido a Fe e oxidróxidos de Mn; PClay/Al-P associado a Minerais de Argila e Hidróxidos de Alumínio; PHA-P associado a Ácidos Húmicos; PCa-P associado a fosfato de cálcio e Pres –P Residual/Refratário.

Na Figura 47 observa-se que as concentrações médias das frações Pads, P Fe/Mn, P Clay/Al e PHA foram superiores no Ponto B. Constata-se que as formas maioritárias correspondem à fração P Ca e P Clay/Al, seguidas pelas frações P Fe/Mn, Pres, PHA e Pads (PCa > P Clay/Al > P Fe/Mn > Pres > PHA > Pads).

As frações consideradas de maior solubilidade - Pads e P Fe/Mn – aumentaram desde a concentração média de 117 para 132 mg/kg, representando um aumento de 13% em relação ao ponto A e desde a concentração média de 431 para 754 mg/kg, representando um acréscimo de 75% (Tabela 18) face ao ponto A, respetivamente. O aumento da fração P Fe/Mn pode ser explicado pelo facto de haver maior concentração de oxi-hidróxidos de Fe de baixa cristalinidade (Fe-Oxalato) no solo do Ponto B face à existente no Ponto A (Tabela 16).

A fração P Clay/Al aumentou desde a concentração média de 1605 para 2222 mg/kg, representando um aumento de 38% (Tabela 18) face ao ponto A. Este acréscimo pode ser explicado pela presença de uma maior concentração de oxi-hidróxidos de Al de baixa cristalinidade (Al-Oxalato) no solo do Ponto B face à presente no Ponto A (Tabela 16). A fração PHA aumentou desde a concentração de 158 para 257 mg/kg, obtendo-se um acréscimo de 63% (Tabela 18) no Ponto B face ao ponto A.

A fração PCa decresceu desde a concentração média de 3651 para 3060 mg/kg, representando um decréscimo de 16% (Tabela 18) desta fração no Ponto B face ao Ponto A.

Finalmente, a fração Pres diminuiu a sua concentração média desde 282 mg/kg para 247 mg/kg, totalizando um decréscimo de 12 pontos percentuais face ao ponto A (Tabela 18).

Tabela 19 - Variação média em percentagem nas diferentes formas de P entre as duas profundidades – 0 - 10 cm e 10 - 20 cm.

Solo	Pads	Δ Pads em função da profundidade	P Fe/Mn	Δ P Fe/Mn em função da profundidade	P Clay/Al	Δ P Clay/Al em função da profundidade	PHA	Δ PHA em função da profundidade	P Ca	Δ P Ca em função da profundidade	Pres	Δ Pres em função da profundidade
	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%
Tecnossolo 0-10 cm	157	-41	744	-41	2161	-23	252	-35	3025	+22	243	+17
Tecnossolo 10-20 cm	92		441		1665		163		3686		285	

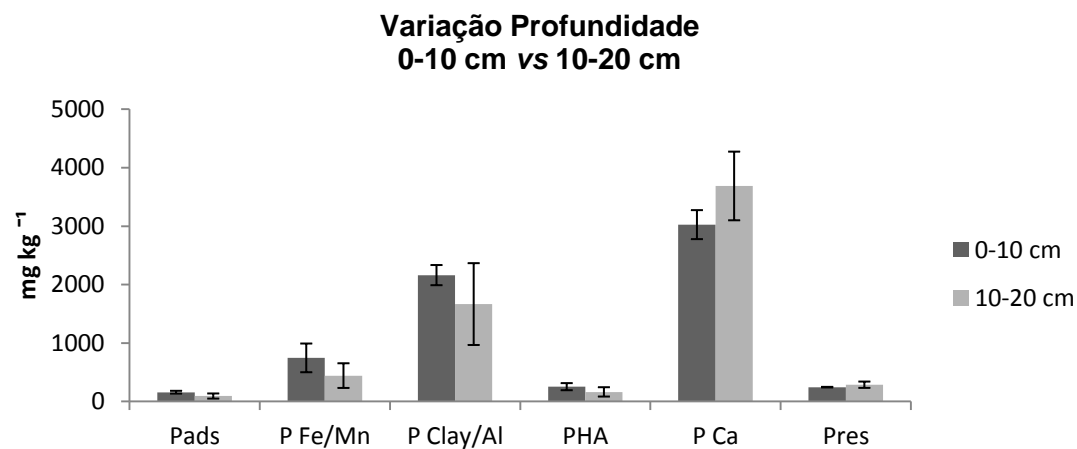


Figura 48 - Variação da concentração em mg/kg das 6 frações de fósforo obtidas nas amostras entre as duas profundidades (0-10 e 10-20 cm). Pads –P fracamente adsorvido e solúvel; PFe/Mn -P adsorvido a Fe e oxi-hidróxidos de Mn; PClay/Al-P associado a Minerais de Argila e Hidróxidos de Alumínio; PHA-P associado a Ácidos Húmicos; PCa-P associado a fosfato de cálcio e Pres –P Residual/Refratário.

Na figura 48 observa-se que as frações Pads, P Fe/Mn, P Clay/Al e PHA apresentaram valores de concentração médios superiores na camada de solo correspondente à profundidade 0-10 cm, enquanto a fração P Ca e Pres obteve valores de concentração médios inferiores na mesma camada de solo.

As formas dominantes nas duas profundidades exibiram o mesmo padrão do obtido para os dois pontos (PCa > P Clay/Al > P Fe/Mn > Pres > PHA > Pads). As diferenças do teor de fósforo nas várias frações entre as camadas avaliadas confirmam a baixa mobilidade do fósforo no solo, pois a camada inferior (10-20 cm) apresenta, no geral, menores teores de fósforo nas várias frações. Observa-se que ocorrem maiores teores de P na camada superficial com decréscimo em profundidade nas frações solúveis e moderadamente solúveis. Este facto pode ser decorrente da reciclagem promovida pelas plantas, as quais absorvem o P disponível em maiores profundidades e o depositam na superfície do solo aquando da decomposição dos resíduos⁷⁷.

Contudo, a fração considerada de elevada recalcitrância (menor solubilidade) - P Ca – apresentou incremento no seu valor de concentração de 3025 para 3686 mg/kg, correspondendo a um aumento de 22% (Tabela 19) na camada 10-20 cm quando comparada com o valor obtido na camada 0-10 cm. Tal pode dever-se ao facto do solo correspondente à camada 10-20 apresentar um maior grau de intemperização (é mais antigo) e, desta forma, predominam as formas inorgânicas ligadas à fração mineral com alta energia e as formas orgânicas estabilizadas física e quimicamente⁷⁸.

A fração Pads diminuiu desde a concentração 157 para 92 mg/kg, representando um decréscimo percentual de 41% (Tabela 19) na camada 10-20 cm face à camada 0-10 cm. As fração P Fe/Mn decresceu desde a concentração média de 744 para 441 mg/kg, representando uma diminuição de 41% (Tabela 19) na camada 10-20 cm face à camada 0-10 cm. Estas duas últimas frações, consideradas as de maior labilidade/solubilidade, foram as que apresentaram o maior decréscimo na camada 10-20cm face à camada 0-10 cm. A fração P Clay/Al apresentou uma diminuição desde a concentração média de 2161 para 1665 mg/kg, totalizando 23% (Tabela 19) de diminuição desta fração na camada 10-20 cm face à camada 0-10 cm.

A fração PHA obteve uma diminuição desde a concentração média de 252 para 163 mg/kg, representando uma diminuição de 35% (Tabela 19) na camada 10-20 cm face à camada 0-10 cm.

Finalmente, a fração Pres diminuiu desde a concentração média de 243 para 285 mg/kg, totalizando um aumento de 17% (Tabela 19) na camada 10-20 cm face à camada 0-10 cm.

4. CAPACIDADE DE *TYPHA LATIFOLIA* PARA EXTRAIR FÓSFORO (P) DO SOLO

Para a realização deste estudo analisou-se o fósforo total da parte aérea (talo e folhas) de 6 plantas no compartimento E3 e de 6 plantas no compartimento E4 do pântano reativo. Analisou-se também o mesmo parâmetro em 4 plantas da mesma espécie em habitat natural (Folgozo). Posteriormente comparou-se a capacidade de extração de P do solo por parte das plantas do pântano com a capacidade de extração pelas plantas em habitat natural e calculou-se a quantidade de fósforo total que *Typha latifolia* extrai do pântano reativo. Na Tabela 20 apresentam-se as características gerais do solo em habitat natural e do solo no pântano. A biomassa fresca e biomassa seca das 16 amostras de plantas de *Typha latifolia*, bem como a concentração de fósforo total em mg/kg obtida em cada amostra, está representada na Tabela 21. Apresenta-se, também, a variação de biomassa seca e de P Total entre os dois grupos de plantas (Tabela 22) e diagramas demonstrativos dos valores médios, mínimos e máximos obtidos para os mesmos parâmetros (Figuras 49 e 50). Este estudo foi baseado na seguinte hipótese: Como responde a planta a um ambiente eutrófico e quanto P assimila.

Tabela 20 - Caracterização geral do solo em habitat natural (Folgozo) e do solo do pântano reativo. C Total – Carbono Total; N Total – Azoto Total; Ca Total – Cálcio Total; K Total – Potássio Total; Na Total – Sódio Total; Mg Total – Magnésio Total; Fe Total – Ferro Total; Al Total – Alumínio Total; Mn Total – Manganês Total; Fe-Oxalato – Ferro-Oxalato; Al-Oxalato – Alumínio-Oxalato; Mn-Oxalato – Manganês-Oxalato; Si-Oxalato – Silício-Oxalato e P Total – Fósforo Total.

Solo	C Total	N Total	Ca Total	K Total	Na Total	Mg Total	Fe Total	Al Total	Mn Total	Fe-Oxalato	Al-Oxalato	Mn-Oxalato	Si-Oxalato	P Total
	%		mg/kg											
Folgozo	3,69	0,26	1880	6030	147	2800	17880	16780	294	3933	4390	134	419	1601
A2-2	11,60	0,76	62600	5160	607	9400	22200	29600	3100	6390	14750	2480	7330	9569
A4-2	12,30	1,02	60400	6590	990	6600	20680	24800	1860	5880	14350	1189	6920	14612
A5-2	11,60	0,91	62000	6760	964	7000	5830	15320	1334	5830	15320	1334	6840	13709
A12-2	10,70	0,82	60200	6810	1050	6600	20640	25200	1900	5860	15580	1048	6310	14452
A13-2	11,50	0,96	60800	7030	1070	6800	5870	14740	981	5870	14740	981	6890	14694
A17-2	10,80	0,63	60200	5850	610	8800	22000	24400	2600	5460	11730	1969	6710	8031
A20-2	13,20	0,83	68600	4900	644	10000	21200	33600	3360	7140	17810	2692	7670	11346
A23-2	11,20	0,56	93000	5450	721	11400	20600	28000	3860	5518	12670	2844	7230	9391
A26-2	10,40	0,57	80000	5660	593	10600	22400	28600	3460	6080	14130	2774	7220	8970
A29-2	9,31	0,68	71800	6800	1100	7600	21020	27200	2560	7890	27430	2909	12610	13633
̄ Pântano	11,26	0,77	67960	6101	835	8480	18244	25146	2502	6192	15851	2022	7573	11841

Tabela 21 - Valores de Biomassa Fresca e Seca, em gramas, e P Total em mg/kg das plantas amostradas.

Amostra Planta	Proveniência	Biomassa Fresca	Biomassa Seca	P Total
		g	G	mg/kg
P1	E3	621,2	83,78	12829
P2	E3	604,4	50,99	9199
P3	E3	202,99	16,24	9031
P4	E3	252,49	14,75	8937
P5	E3	503,15	77,35	9680
P6	E3	345,51	55,5	6236
P7	E4	351,86	64,34	5533
P8	E4	132,27	52,32	5864
P9	E4	403,89	42,63	8819
P10	E4	364,64	165,08	9758
P11	E4	187,45	23,11	11502
P12	E4	320,84	43,25	10126
̄ Pântano	-	357,56	57,45	8960
Controlo 1	Folgozo	254,78	33,11	3297
Controlo 2	Folgozo	166,27	20,52	1969
Controlo 3	Folgozo	100,83	13,56	5276
Controlo 4	Folgozo	173,69	24,49	3485
̄ Controlo	-	173,89	22,92	3507

Tabela 22 - Variação média do peso de biomassa seca e de concentração de P Total entre as plantas do pântano e as plantas controlo.

Amostra Planta	Biomassa Seca	% Variação de biomassa seca	P Total	% Variação de P Total
	g		mg/kg	
Plantas Controlo	22,92	+151	3507	+155
Plantas Pântano	57,45		8960	

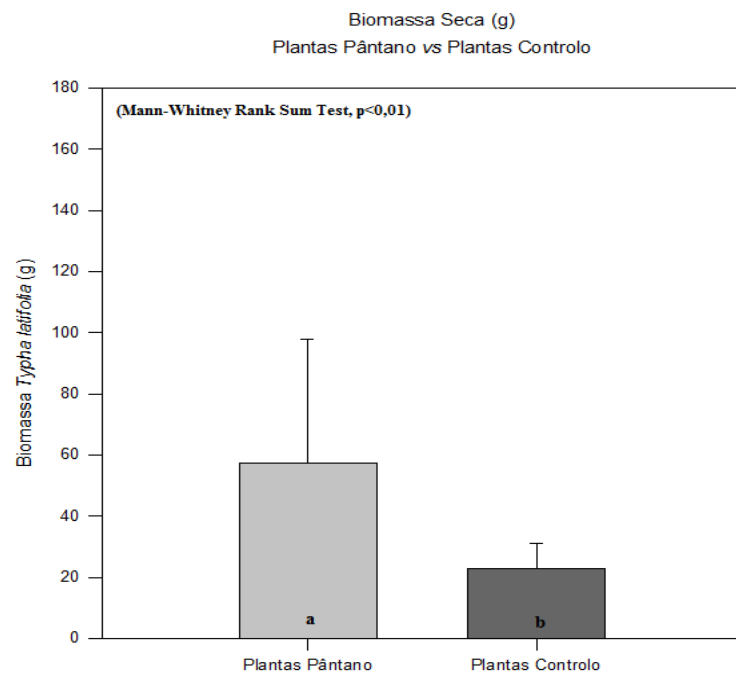


Figura 49- Diagrama representativo do intervalo de variação da Biomassa Seca, em gramas, das Plantas do Pântano e das Plantas Controlo.

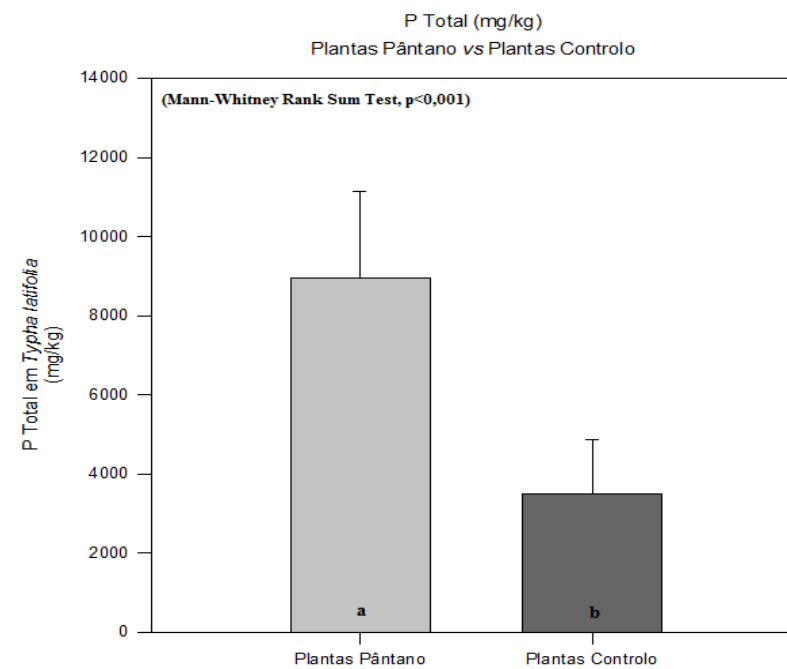


Figura 50 - Diagrama representativo do intervalo de variação da concentração de P Total, em mg/kg, nas Plantas do Pântano e nas Plantas Controlo.

Nas figuras 49 e 50 observa-se que os valores médios de peso de biomassa seca e de concentração de P Total obtidos para as plantas do pântano reativo foram significativamente superiores aos valores referentes aos mesmos parâmetros nas plantas controlo.

O peso médio de biomassa seca nas plantas controlo foi de 22,92 g, enquanto o valor do mesmo parâmetro nas plantas do pântano foi de 57,45 g, representando um acréscimo de 151% (Tabela 22) em relação às primeiras. Este facto pode ser explicado pela maior abundância de nutrientes no Tecnossolo, cuja natureza é eutrófica, e pela escassez de nutrientes do solo do habitat natural, típica dos solos da região da Galiza. Como a concentração disponível de um nutriente no solo é aquela cuja alteração ocasiona variações no crescimento vegetal (Bray, 1948), conclui-se que as concentrações disponíveis de P e outros nutrientes, como o N, são superiores no Tecnossolo do pântano reativo.

A concentração média de P Total nas plantas controlo foi de 3507 mg/kg, enquanto a concentração do mesmo parâmetro nas plantas do pântano foi de 8960 mg/kg, representando um incremento de extração de P Total de 155% (Tabela 22).

Observa-se que a concentração média de P Total no Tecnossolo (11841 mg/kg) é claramente superior em relação ao mesmo parâmetro obtido em solo de habitat natural (3507 mg/kg) (Tabela 20). Como se constata uma maior concentração de P no Tecnossolo, a quantidade de P na solução tende a ser também mais elevada, devido ao equilíbrio químico $P\text{-Solo} \leftrightarrow P\text{-Solução}$, fazendo com que a extração contínua de fósforo pela planta diminua o P na solução ⁷⁹.

Verifica-se que as concentrações médias de Fe-Oxalato e Al-Oxalato (alofanos de baixa cristalinidade) são superiores no Tecnossolo do pântano reativo do que no solo de habitat natural (Tabela 20) e, como o fósforo ligado a estes compostos se apresenta mais solúvel e, portanto, mais disponível para as plantas em ambiente alagado, é compreensível o incremento da quantidade de fósforo nas plantas do pântano reativo.

5. QUANTIDADE DE FÓSFORO (P) TOTAL EXTRAÍDA POR *TYPHA LATIFOLIA* NO PÂNTANO REATIVO

Para o cálculo da quantidade de P Total extraída do solo por parte das plantas do pântano reativo, que possui no total 584 m², realizou-se a contagem de plantas em quatro compartimentos de 1 m² e obteve-se a média de 43 pés por m². Tendo em conta que uma planta, em média, possui de peso de biomassa seca 0,057 kg e que cada planta extrai em média 0,009 P kg/kg verifica-se que foram extraídos 13,14 kg de P/ano do solo do pântano por parte das plantas, confirmando-se, assim, a elevada capacidade de extração de fósforo desta espécie de macrófita quando comparada com outras espécies.

CAPÍTULO 5

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo apresentam-se as conclusões gerais do trabalho experimental desenvolvido.

A incorporação de elevadas concentrações de P no Tecnossolo para favorecer o crescimento das plantas poderia supor um risco de mobilização de P devido à alteração das condições geoquímicas, uma vez que o Tecnossolo fica alagado, favorecendo a eutrofização das águas superficiais que circulam no pântano.

Porém, a escassa diferença entre frações obtidas para as duas épocas de amostragem indica uma reduzida mobilidade do P no Tecnossolo e, não se pôde demonstrar uma saída do P do sistema, associada à redução dos óxidos e hidróxidos de Fe. Para além disso, a capacidade de fixação de P no Tecnossolo é elevada, fazendo com que, pelo menos de momento, o pântano reativo funcione como dreno de fósforo, contribuindo para adsorção do P proveniente das águas residuais da adega. Contudo, se fosse necessário, poderia extrair-se os resíduos de *Typha* por forma a garantir a eliminação de P e a redução do risco de eutrofização. Em todo o caso, uma eutrofização no interior do Pântano não seria de todo indesejável se com ela se atingisse o objetivo de reduzir as elevadas CQO e CBO associadas às águas residuais de produção vitivinícola.

Os resultados mostram uma grande variabilidade espacial no conteúdo de P Total e nas formas de P no Tecnossolo, presumivelmente devido a uma insuficiente mistura dos diferentes componentes do mesmo. As elevadas quantidades de P incorporadas no Tecnossolo tornam as mudanças existentes pouco claras. Ainda assim, observa-se um padrão comum e consistente na concentração de P em todas as frações que dizem respeito ao Tecnossolo do pântano reativo, o que indica que o fósforo não se mobiliza nem que houve transferência entre frações.

Não foram observadas diferenças significativas entre o período de Inverno e Primavera no que diz respeito ao P Total e às frações de P, possivelmente devido à permanência de condições redox muito elevadas.

Observaram-se concentrações médias superiores das frações de P mais lábeis na camada 0-10 cm. Contudo, a variabilidade entre amostras não permite extrair conclusões claras no que respeita ao efeito das plantas sobre a dinâmica do P no sistema.

As plantas que se desenvolveram no Tecnossolo exibiram uma maior biomassa seca e P Total comparativamente às plantas crescidas em habitat natural, o que parece indicar que a planta responde positivamente a uma maior concentração de P no solo, no sentido em que se apresenta, também, como um mecanismo de extração e transferência de P no sistema.

Conclui-se que o Tecnossolo tem, não só a elevada capacidade de adsorver fósforo, como de fornecer as frações de P mais solúveis para as plantas. Tal indica a grande

versatilidade destes solos, podendo ser utilizados tanto em condições de excesso de P no solo, adsorvendo-o, como em condições de carência de P nas plantas, tornando-o mais disponível.

Verifica-se que a utilização destes solos em pântanos artificiais de tratamento de águas residuais industriais, aumentam a eficiência do mesmo no que concerne à neutralização de contaminantes. Contudo existem ainda algumas condicionantes que minimizam a utilização destes métodos de tratamentos alternativos como o ainda elevado desconhecimento face às bases técnicas de funcionamento dos pântanos artificiais e, ainda, a menor previsibilidade deste método face aos convencionais.

Urge a necessidade de disseminar o conhecimento relativo a este tema e de adotar estes e outros métodos de tratamento alternativos de águas residuais industriais de reduzido impacte ambiental, de diminuta necessidade de manutenção, de reduzidos gastos energéticos e geradora de biodiversidade.

Por forma a retirar conclusões mais claras e a contemplar os valores de concentração das várias frações de fósforo em período de vindima, onde as cargas orgânicas são mais elevadas (que tem início em Setembro), o tempo de estudo deveria ser mais alargado. No futuro, deveria-se estudar a dinâmica comportamental do azoto (N) no Tecnossolo do pântano reativo, tendo em conta que excessivas concentrações deste nutriente levam, também, à eutrofização dos aquíferos.

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Kunukcu, Y. K .Reusability of iron sludge as an iron source for the electrochemical Fenton-type process using Fe 2+ /HOCl system. Water research, , 47(5), 1919 1927, **2005**.
- (2) Constructed wetlands for pollution control: Processes, performance, design and operation, IWA Specialist Group on use of Macrophytes in Water Pollution Control, IWA Publishing. **2000**.
- (3) Metcalf & Eddy. Wastewater Engineering: Treatment and Reuse. **2002**.
- (4) Vymazal. Constructed Wetlands for Wastewater Treatment: Five Decades of Experience. Environmental Science & Technology, 45(1):61-9, **2011**.
- (5) Hammer, D. A.; Bastian, R.K. *Constructed Wetlands for Wastewater Treatment: municipal, industrial and agricultural (pp. 5-29)*. **2000**.
- (6) Lara B., J.A. Urban wastewater treatment by artificial wetlands, Master Thesis, Technical University of Catalonia Catalan-Institute of Technology, Barcelona. **1999**.
- (7) Stearman GK, George DB, Carlson K, Lansford S. Pesticide removal from container nursery runoff in constructed wetland cells. J Environ Qual, **2003**, 32:15481556
- (8) Rolim S.M. Stabilization Lagoons Systems. McGraw-Hill publishing, **2000** , 341-347
- (9), (10) e (11) Arias, O. Study of the biodegradation of organic matter in constructed subsuperficial flux wetlands. Universitat Politècnica de Catalunya. Departament d'Enginyeria hydraulic, Maritime Environmental i. Dissertation, Barcelona. **2004**.
- (12) Lara B., J.A. Urban wastewater treatment by artificial wetlands, Master Thesis, Technical University of Catalonia Catalan-Institute of Technology, Barcelona. **1999**.
- (13) Gray N.F. Biology of Wastewater Treatment. Oxford Univ. Press; Oxford: **1989**.
- (14) Cooper, P.F., The performance of vertical flow constructed wetland systems with special reference to the significance of oxygen transfer and hydraulic loading rates. Water Science and Technology, 81-90. **2005**.
- (15) Wallace S., Parkin G., Cross C. Proceedings of 7th International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control, **2000**.
- (16), (17), (18), (19), (20), (21) e (22) Vymazal. Constructed Wetlands for Wastewater Treatment: Five Decades of Experience. Environmental Science & Technology, 45(1):61-9. **2011**.
- (23) Macías F, Bao M, Macías-García F, Camps Arbostain M. Valorización biogeoquímica de residuos por medio de la elaboración de Tecnossolos con diferentes aplicaciones ambientales. Aguas & Residuos. 5:12-25. **2007**.

(24) Lehmann J, Kern D, Glaser B, Woods W..Dark Earths. Origin, Properties, Management. TheNetherlands: Kluwer Academic Publishers.505 p., **2003**.

(25) Macías F. Recuperación de suelos degradados, reutilización de residuos y secuestro de carbono. Una alternativa integral de mejora de la calidad ambiental.Recursos Rurais. 1:49-56. **2004**

(26) Macias, F., Camps Arbestain, M.. Alternativas para el secuestro de Carbono en suelos y biomasa: Aprendiendo de la naturaleza, aprendiendo de los Suelos. En: Captura y Almacenamiento de CO₂. Ed. E. Galán. Monografías de la Real Academia Sevillana de Ciencias, 50-81. CL, **2009**.

(27) Yao, F. X., Macias, F., Virgel, S.,Blanco, F., Jiang, X., Camps Arbestain, M.. Chemical changes in heavy metals in the leachates from Technosols. Chemosphere, 77: 29-35. **2009**.

(28) Camps Arbestain, M.; Z. Madinabeitia, M. Anza, M.L. Ibargoitia, M.V. Virgel, A. Morán, R. Calvelo Pereira, F. Macías.Organic carbon stabilisation in Technosols prepared from mixtures of unconsolidated wastes. Waste Management 29:2931-2938, **2009**.

(29) Yao, F.X.; F.Macías, A. Santesteban, S. Virgel, F. Blanco, X. Jiang, M. Camps Arbestain. Influence of the Acid Buffering Capacity of Different Types of Technosols on the Chemistry of their Leachates. A Column Study. Chemosphere 74:250-258, **2009**.

(30) Macías, F.; M. Camps Arbestain. Soil carbon sequestration in a changing environment. Mitig. Adapt. Strat. Glob. Change 15:511-529. DOI 10.1007/s11027-010-9231-4. **2010**.

(31) FAO, IUSS, ISRIC. World Reference Base for Soil Resources. Rome, **1998**.

(32) IUSS, ISRIC, FAO. 2006. World reference base for soil Resources. World Soil resources Reports. 103. Rome, **2006**.

(33) Consellería de Medio Ambiente e Desenvolvemento Sostible.Resolución do 8 de xaneiro de 2008, da Dirección Xeral de Calidade e Avaliación Ambiental, pola que se lle dá publicidade á instrución técnica de residuos ITR/01/08, do 8 de xaneiro de 2008, da Dirección Xeral de Calidade e Avaliación Ambiental, referente á elaboración de solos (tecnossolos) derivados de residuos. **2008**.

(34) Macías, F.; Macias-Garcia, F.; Nieto, C.; Verde, J.R.; Perez, C; Bao, M.; Camps-Arbestain, C.. Gestión de residuos y cambio climático. En: M. E. López Mosquera y M. J. Sainz Osés (eds.) Gestión de residuos orgánicos de uso agrícola, Servicio de Publicaciones. Univ. Santiago de Compostela. 11-24, **2011**.

- (35) Macías ,F. et al.. Mineralogía de las arcillas en suelos y alteraciones sobremateriales graníticos de Galicia.Trab.Lab.Xeo1, LaxeVo13.376.-DEJOU,J. **1982**.
- (36), (37) e (38) Petruccioli, M., Duarte, J.C., Eusebio, A., Federici, F. Aerobic treatment of winery wastewater using a jet-loop activated sludge reactor. Process Biochem. ,**2002**, 37, 821–829.
- (39) Rodríguez, L.V.J., Fernández, F.J., Buendi, I.M. Anaerobic co-digestion of winery wastewater. Water Sci. Technol.,56, 49–54. **2007**.
- (40) Petruccioli, M., Duarte, J.C., Eusebio, A., Federici, F. Aerobic treatment of winery wastewater using a jet-loop activated sludge reactor. Process Biochem., 37, 821–829. **2002**.
- (41) Masi, F., Conte, G., Martinuzzi, N., Pucci, B., 2002. Winery high organic content wastewaters treated by constructed wetland in mediterranean climate. In: Pro-ceedings of the IWA 8th International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control, Arusha, Tanzania, September **2002**.
- (42) Brasil, M.S. ;Matos, A.T. ;Soares, A.A. Plantio e desempenho tecnológico da Táboa (*Typha sp*) utilizada no tratamento de esgoto doméstico em sistema alagado construído. Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 12, n. 3, p. 266-272, **2007**.
- (43) Kadlec, R.H., Knight, R.L., Vymazal, J., Brix, H., Cooper, P. and Haberl, R. (Constructed Wetlands for Pollution Control. Processes, Performance, Design and Operation. IWA Specialist Group on the Use of Macrophytes in Water Pollution Control, IWA Scientific and Technical report No. 8, IWA Publishing, London, **2000**.
- (44) Gallardo-Williams, M.T.; Geiger, C.L.; Pidala, J.A. ; Martin, D.F. Essential fatty acids from extracts and leachates of southern cattail (*Typha domigensis*). Phytochemistry, v.59, p.305-308, **2002**.
- (45) Melo J.R. A.S. Dinâmica de remoção de nutrientes em sistemas alagados com *Typha sp*. Dissertação (Mestrado) Universidade Estadual de Campinas: Faculdade de Engenharia agrícola. Campinas, SP. 312 p.(47), **2003**.
- (46) Benitez-Nelson, C. R. The biogeochemical cycling of phosphorus in marine systems,Earth Sci., Rev.5(1–4), 109–135. **2000**.
- (47) Nyle C. Brady, Ray R.Weil. The Nature and Properties of Soil. Thirteen Edition. **2002**.

- (48) Novais, R.F.;Smith, T.J. Fósforo em solo e planta em condições tropicais. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, p.399, **1999**.
- (49) Andrade, F.V.; Mendonça, E.S.; Alvarez V., V.H. & Novais, R.F. Adição de ácidos orgânicos e húmicos em Latossolos e adsorção de fosfato. R. Bras. Ci. Solo. 27: 1003-1011, **2003**.
- (50) Stevenson, F.J. Organic acids in soil. In: McLAREN, A.D. & Peterson, G.H., eds. Soil biochemistry. New York, Dekker, p.119-146, **1967**.
- (51) Guppy, C.N.; Menzies, N.W.; Moody, P.W. & Blamey, F.P.C. Competitive sorption reactions between phosphorus and organic matter in soil: A review. Austr. J. Soil Res., 43:189-202, **2005**.
- (52) Violante, A.; Rao, M.A.; De Chiara, A. & Gianfreda, L. Sorption of phosphate and oxalate by a synthetic aluminum hydroxysulphate complex. Eur. J. Soil Sci., 47:241-247, **1996**.
- (53) Fox, T.R.; Comerford, N.B. & Mcfee, W.W. Phosphorus and aluminum release from a Spodic horizon mediated by organic acids. Soil Sci. Soc. Am. J. , 54:1763-1767, **1990**.
- (54) Tisdale, S.L., W.L. Nelson, J.D. Beaton, and J.L. Havlin..Soil fertility and fertilizers. 5th edition. Macmillan PublishingCo., NY. , 634 p. **1993**.
- (55) Kamprath, E.J. The role of phosphorus in agriculture. Madison: American Society of Agronomy, p. 433-469, **1980**.
- (56) Eira, A.F. Solubilização microbiana de fosfatos.In: CARDOSO, E.J.B.N., TSAI, S.M.,NEVES, M.C.P. (Eds.)Microbiologia do solo.Campinas: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Cap. 17, p.243-255, **1992**.
- (57) Smeck, N.E. Phosphorus dynamics in soils and landscapes. Geoderma, 36:185-18, **1985**.
- (58) Ponnampereuma, F.N. The chemistry of submerged soils. Advances in Agronomy, New York, v. 24, p. 29-96. **1972**.
- (59) Vahl, L.C. Fertilidade de solos de várzea. In: GOMES, A.S. & PAULETTO, E.A., eds. Manejo do solo e da água em áreas de várzea. Pelotas, Embrapa/CPACT. p. 119-162,**1999**.

- (60) Moorman, F.R. & van Breemen, N. Rice: soil, water, and land. Los Banos, International Rice Research Institute, p.140-142, **1978**.
- (61) Shwertmann, U. & Taylor, R.E. Iron oxides. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B., eds. Minerals in soil environments. Madison, Soil Science Society of America, p.379-438, **1989**.
- (62) Chien, S.H.; Menon, R.G. Factors affecting the agronomic effectiveness of phosphate rock for direct application. Fertilizer Research, v.41, p.227-234, **1995**.
- (63) Santos, J.Z.L.; Furtini Neto, A.E.; Resende, A.V.; Curi, N.; Carneiro, L.F. & Costa, S.E.V.G.A. Frações de fósforo em solo adubado com fosfatos em diferentes modos de aplicação e cultivado com milho. R. Bras. Ci. Solo, 32:705-714, **2008**.
- (64) Gatiboni, L.C. Disponibilidade de formas de fósforo do solo às plantas. Tese (Doutoramento) Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria. p.231, **2003**.
- (65) Silva, F.C. & Raij, B.van. Disponibilidade de fósforo em solos avaliada por diferentes extratores. Pesq. Agropec. Bras., 34:267-288, **1999**.
- (66) Rheinheimer, D.S.; Anghinoni, I. Distribuição do fósforo inorgânico em sistemas de manejo de solo. Pesquisa Agropecuária Brasileira, v.36, p.151-160, **2001**.
- (67) FAO, IUSS, ISRIC. World Reference Base for Soil Resources. Propostas de ICOMAND, **1986**
- (68) Wolf A M, Baker D E.. Colorimetric method for phosphorus measurement in ammonium oxalate soil extracts. Commun. Soil Sci. Plant Anal, 21: 2257-2263 CrossRef. , **1990**.
- (69) F.J. Jiménez-Cárceles & J. Álvares-Rogel, Phosphorus fractionation and distribution in salt marsh soils affected by mine wastes and eutrophicated water: A case study in SE Spain. **2008**.
- (70) Brookins, D.G. Eh-pH Diagrams for Geochemistry. SpringerVerlag, Berlin, **1988**.
- (71) Wm.H. Patrick Jr., I.C. Mahapatra. Transformation and Availability to Rice of Nitrogen and Phosphorus in Waterlogged Soils. Vol. 20, p. 323–359, **1968**.
- (72) K. Ramesh Reddy, Ronald D. DeLaune. Biogeochemistry of Wetlands: Science and Applications. **2008**.
- (73) Condron LM, Newman S. Revisiting the fundamentals of phosphorus fractionation of soils and sediments. J Soils Sediments 11:830–840, **2011**.

- (74) Jones, D.L. Organic acids in the rhizosphere - A critical review. *Plant Soil*, 205:25-44, **1998**.
- (75) Afif, E.; Barron, V.; Torrent, J. Organic matter delays but does not prevent phosphate sorption by cerrado soils from Brazil. *Soil Science*, v.159, p.207-211, **1995**.
- (76) Gatiboni, L.C.; Rheinheimer, D.S.; Flores, A.F.C.; Anghinoni, I.; Kamiski, J. & Lima, M.A.S. Phosphorus forms and availability assessed by ³¹P-NMR in successive cropped soil. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 36:2625-2640, **2005**.
- (77) Novais, R.F.; Smyth, T.J. Fósforo em solo e planta em condições tropicais. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG. 399p, **1999**.
- (78) Walker, T. W., and J. K. Syers. The fate of phosphorus during pedogenesis, *Geoderma*, 15, 1 – 19, doi:10.1016/0016-7061(76)90066-5, **1976**.
- (79) Kamprath, E.J.; Watson, M.E. Conventional soil and tissue tests for assessing the phosphorus status of soils. In: Khasawneh, F.E.; Sample, B.C.; Kamprath, E.J., ED. *The role of phosphorus in Agriculture*. Madison: American Society of Agronomy, Cap.16, p .433-470, **1980**.
- (80) Soil Standard Reference Materials San Joaquin Soil, SRM 2709a, Montana Soil I, SMR2710a, Montana Soil II SRM 2711a de NIST (National Institute of Standards and Technology).
- (81) Cooper, P.F. , Job, G.D., Green, M.B. and Shutes, R.B.E.. Reed beds and constructed wetlands for wastewater treatment. WRc publications, Medmenham, Marlow, UK, **1996**.
- (82) Real Decreto 849/1986, de 11 de Abril, Por el que se aprueba el Reglamento del dominio público hidráulico que desarrolla los títulos preliminar, I, IV, V, VI, VII y VIII del texto refundido de la ley de aguas, aprobado por el Real Decreto Legislativo 1/2001, de 20 de Julio. **1986**.
- (83) Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto. Normas, critérios e objetivos de qualidade com a finalidade de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas em função dos seus principais usos. *Diário da República – I Série- A. Nº 176— 1-8-1998*.
- (84) Relación DBO₅/DQO. Centro de las nuevas Tecnologías del Agua de Sevilla (Centa), **2008**.

CAPÍTULO 7

ANEXOS

Análises das Águas Residuais

Datas de Amostragem: 26/01/16; 30/01/16 e 31/01/16

			C.E	Eh	DQO	DBO5 mg/l					
	Cod. Lab:	pH	$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	mv	mg/l	vol (ml)	1	2	3	4	5
E 25/01/16	16-0164	5,20	900	46	7080	94	418	673	807	916	932
M 25/01/16	16-0165	5,48	870	-58	930	94	275	433	628	680	703
S 25/01/16	16-0166	6,14	440	199	140	94	29	85	236	34	198
E 30/05/16	16-0738	5,60	1740	-53	138	400	34	52	335	Alto	Alto
M 30/05/16	16-0739	6,71	1223	-111	155	400	48	74	84	90	93
S 30/05/16	16-0740	6,89	1046	-113	66	400	26	30	33	36	38
E 31/05/16	16-0741	6,55	1385	-83	137	400	218	467	486	496	Alto
M 31/05/16	16-0742	6,75	1254	-103	194	400	52	91	106	108	113
S 31/05/16	16-0743	6,93	1030	-108	123	400	28	31	35	36	38

		F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	PO ₄ ⁻³	SO ₄ ⁻²	S ⁻²
	Cod. Lab:	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
E 25/01/16	16-0164	0,16	13,47	0,42	1,00	8,60	11,42	29	6,08
M 25/01/16	16-0165	0,41	14,93	0,36	1,18	10,00	9,93	16	2,32
S 25/01/16	16-0166	0,32	16,73	0,07	2,88	2,20	2,45	31	1,40
E 30/05/16	16-0738	0,10	39,97	0,14	1,65	164,00	5,14	5	4,36
M 30/05/16	16-0739	0,50	34,52	0,22	2,35	68,00	12,45	29	<0,05
S 30/05/16	16-0740	0,51	50,02	0,76	12,86	17,60	9,70	50	<0,05
E 31/05/16	16-0741	0,45	13,31	0,9	5,09	20,00	1,81	56	8,50
M 31/05/16	16-0742	0,47	15,65	0,25	127,44	28,00	13,05	39	<0,05
S 31/05/16	16-0743	0,51	4,68	0,1	5,20	19,20	9,15	40	<0,05

		Al	As	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Si	Zn
	Cod. Lab:	mg/l	µg/l	mg/l	µg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
E 25/01/16	16-0164	<0,50	<0,5	19,60	0,06	<0,05	<0,05	<0,05	1,30	97	3,40	0,12	89,70	<0,05	<0,25	9,812	0,21
M 25/01/16	16-0165	<0,50	1,10	151,20	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	1,18	94	15,00	0,90	30,90	<0,05	<0,25	9,713	<0,05
S 25/01/16	16-0166	<0,50	0,52	72,80	0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,14	42	8,60	0,28	15,18	<0,05	<0,25	8,195	<0,05
E 30/05/16	16-0738	<0,50	1,27	5,17	0,07	<0,05	0,19	<0,05	0,49	49	2,80	0,07	104,80	<0,05	<0,25	6,29	0,11
M 30/05/16	16-0739	<0,50	1,75	89,40	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	65	9,00	0,56	43,90	<0,05	<0,25	9,38	<0,05
S 30/05/16	16-0740	<0,50	2,61	91,80	0,06	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	61	10,80	0,27	34,81	<0,05	<0,25	9,29	<0,05
E 31/05/16	16-0741	<0,50	<0,5	1,35	<0,05	<0,05	0,12	<0,05	0,21	51	2,00	<0,05	137,60	<0,05	<0,25	7,57	<0,05
M 31/05/16	16-0742	<0,50	2,03	88,60	0,38	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	66	9,40	0,59	44,57	<0,05	<0,25	9,36	<0,05
S 31/05/16	16-0743	<0,50	1,59	91,40	0,27	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	60	11,00	0,21	34,56	<0,05	<0,25	9,45	<0,05

Análises dos Solos

Data de Amostragem: 25/01/16

Aplicação de Pântanos Artificiais e Tecnosolos no Tratamento de Águas Residuais Provenientes de uma Indústria Vinícola

Proveniência	Amostra	Eh	pH	C Total	N Total	P Total	FeT	MnT	AIT	CuT	Fe-Oxalato	Al-Oxalato	Si-Oxalato	P-Oxalato	Fracionamento do Fósforo						
															Pads	P Fe/Mn	P Clay/Al	PHA	P Ca	Pres	
		mV		%	%	mg/kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	
E 1 - Ponto 1	A1	260	7,25	10,70	0,64	6309	8400	3290	36580	198											
E 1 - Ponto 2	A2	556	7,41	10,30	0,64	6433	24800	3030	32980	175	5650	13850	6575	7723	38	210	932	88	4052	301	
E 1 - Ponto 3	A3	516	7,28	10,10	0,58	6125	25100	2930	32580	193											
E 2 - Parcela 1 - Ponto 1 A(0-10 cm)	A4	404	7,27	9,76	0,55	11771	23800	2220	30980	223	5850	15940	7435	13342	174	571	2039	209	3200	240	
E 2 - Parcela 1 - Ponto 1 B(10-20cm)	A5	525	7,40	10,80	0,81	7988	26900	2910	32980	184	5540	14060	6895	10085	61	292	1170	106	4102	323	
E 2 - Parcela 1 - Ponto 2 A(0-10cm)	A6	506	7,37	9,34	0,57	11003	23700	1960	31080	177											
E 2 - Parcela 1 - Ponto 2 B(10-20cm)	A7	530	7,35	9,90	0,75	12362	22300	2100	32180	225											
E 2 - Parcela 1 - Ponto 3 A(0-10cm)	A8	353	7,41	9,63	0,76	13177	23500	1730	32780	280											
E 2 - Parcela 1 - Ponto 3 B(10-20cm)	A9	529	7,20	12,60	1,06	11125	27700	2490	35580	221											
E 2 - Parcela 2 - Ponto 1 A(0-10cm)	A10	472	7,40	11,30	0,78	12301	27000	2070	31380	213											
E 2 - Parcela 2 - Ponto 1 B(10-20cm)	A11	459	7,30	10,70	0,93	11611	24400	2030	33880	205											
E 2 - Parcela 2 - Ponto 2 A(0-10cm)	A12	403	7,30	11,50	0,97	12597	21700	1680	33880	206	6580	19120	5540	14587	140	918	2283	295	2849	247	
E 2 - Parcela 2 - Ponto 2 B(10-20cm)	A13	283	7,30	12,90	1,12	12066	24400	1980	31180	227	6080	18920	7745	12789	123	591	2160	219	3271	247	
E 2 - Parcela 2 - Ponto 3 A(0-10cm)	A14	435	7,40	11,10	0,90	11788	27400	2030	32880	177											
E 2 - Parcela 2 - Ponto 3 B(10-20cm)	A15	230	7,48	11,40	0,94	12265	24500	1780	31180	199											
E 3 - Parcela 1 - Ponto 1	A16	575	7,47	11,70	1,01	6038	32900	3510	33480	264											
E 3 - Parcela 1 - Ponto 2	A17	599	7,81	11,50	0,69	7589	28600	4240	36580	167	5840	13940	7445	9707	41	165	870	76	3376	261	
E 3 - Parcela 1 - Ponto 3	A18	612	7,40	11,80	0,63	5580	24500	3700	32980	157											
E 3 - Parcela 2 - Ponto 1	A19	558	7,17	8,75	0,45	5075	29000	2040	30580	879											
E 3 - Parcela 2 - Ponto 2	A20	710	7,40	11,80	0,98	7662	17800	3470	32680	160	5800	15140	7300	9170	36	167	764	66	3048	240	
E 3 - Parcela 2 - Ponto 3	A21	562	7,67	9,68	0,52	6482	29600	3300	32480	141											
E 3 - Parcela 3 - Ponto 1	A22	609	7,30	8,98	0,48	6642	27800	2240	35080	351											
E 3 - Parcela 3 - Ponto 2	A23	617	7,52	10,00	0,65	6735	23000	3300	32880	163	5380	13160	1383	8485	43	247	1131	86	4437	312	
E 3 - Parcela 3 - Ponto 3	A24	552,5	7,40	9,73	0,52	6942	25400	3330	34380	166											
E 3 - Parcela 4 - Ponto 1	A25	627	7,40	10,40	0,57	7286	25100	3160	31780	334											
E 3 - Parcela 4 - Ponto 2	A26	632	7,67	11,70	0,76	9130	25200	3770	34880	178	5680	13460	7430	10550	46	256	1030	79	3520	287	
E 3 - Parcela 4 - Ponto 3	A27	637	7,79	11,10	0,58	7351	25600	3630	31580	155											
E 4 - Ponto 1	A28	615	7,00	11,50	0,56	11348	19700	1980	31480	179											
E 4 - Ponto 2	A29	503	6,50	9,37	0,71	11478	22300	2030	33980	235	6130	16790	7770	13101	160	914	2142	217	3603	269	
E 4 - Ponto 3	A30	589	7,62	10,00	0,82	14223	22800	2130	35480	211											
E 4 - Ponto 4	A31	528	7,64	13,10	1,04	13422	23100	2260	35180	242	4890	15120	5580	10626	185	987	2612	216	4326	261	
Tecnosolo "Controlo"	A32		7,46	12,00	0,92	6490	20500	1660	28880	211	3770	11920	5340	9356	56	160	1247	133	2622	186	

Aplicação de Pântanos Artificiais e Tecnosolos no Tratamento de Águas Residuais Provenientes de uma Indústria Vinícola

Proveniência	Amostra	FeT	MnT	AIT	CuT	Fe-Oxalato	Al-Oxalato	Si-Oxalato	P-Oxalato
		mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg
E 1 - Ponto 1	A1	8400	3290	36580	198				
E 1 - Ponto 2	A2	24800	3030	32980	175	5650	13850	6575	7723
E 1 - Ponto 3	A3	25100	2930	32580	193				
E 2 - Parcela 1 - Ponto 1 A(0-10 cm)	A4	23800	2220	30980	223	5850	15940	7435	13342
E 2 - Parcela 1 - Ponto 1 B(10-20cm)	A5	26900	2910	32980	184	5540	14060	6895	10085
E 2 - Parcela 1 - Ponto 2 A(0-10cm)	A6	23700	1960	31080	177				
E 2 - Parcela 1 - Ponto 2 B(10-20cm)	A7	22300	2100	32180	225				
E 2 - Parcela 1 - Ponto 3 A(0-10cm)	A8	23500	1730	32780	280				
E 2 - Parcela 1 - Ponto 3 B(10-20cm)	A9	27700	2490	35580	221				
E 2 - Parcela 2 - Ponto 1 A(0-10cm)	A10	27000	2070	31380	213				
E 2 - Parcela 2 - Ponto 1 B(10-20cm)	A11	24400	2030	33880	205				
E 2 - Parcela 2 - Ponto 2 A(0-10cm)	A12	21700	1680	33880	206	6580	19120	5540	14587
E 2 - Parcela 2 - Ponto 2 B(10-20cm)	A13	24400	1980	31180	227	6080	18920	7745	12789
E 2 - Parcela 2 - Ponto 3 A(0-10cm)	A14	27400	2030	32880	177				
E 2 - Parcela 2 - Ponto 3 B(10-20cm)	A15	24500	1780	31180	199				
E 3 - Parcela 1 - Ponto 1	A16	32900	3510	33480	264				
E 3 - Parcela 1 - Ponto 2	A17	28600	4240	36580	167	5840	13940	7445	9707
E 3 - Parcela 1 - Ponto 3	A18	24500	3700	32980	157				
E 3 - Parcela 2 - Ponto 1	A19	29000	2040	30580	879				
E 3 - Parcela 2 - Ponto 2	A20	17800	3470	32680	160	5800	15140	7300	9170
E 3 - Parcela 2 - Ponto 3	A21	29600	3300	32480	141				
E 3 - Parcela 3 - Ponto 1	A22	27800	2240	35080	351				
E 3 - Parcela 3 - Ponto 2	A23	23000	3300	32880	163	5380	13160	1383	8485
E 3 - Parcela 3 - Ponto 3	A24	25400	3330	34380	166				
E 3 - Parcela 4 - Ponto 1	A25	25100	3160	31780	334				
E 3 - Parcela 4 - Ponto 2	A26	25200	3770	34880	178	5680	13460	7430	10550
E 3 - Parcela 4 - Ponto 3	A27	25600	3630	31580	155				
E 4 - Ponto 1	A28	19700	1980	31480	179				
E 4 - Ponto 2	A29	22300	2030	33980	235	6130	16790	7770	13101
E 4 - Ponto 3	A30	22800	2130	35480	211				
E 4 - Ponto 4	A31	23100	2260	35180	242	4890	15120	5580	10626
Tecnosolo "Branco"	A32	20500	1660	28880	211	3770	11920	5340	9356

Análise Granulométrica dos Solos

Data de Amostragem: 25/01/16

Amostra	Proveniência	Areia grossa (%)	Areia fina (%)	Limo grosso (%)	Limo fino (%)	Argila (%)
A1	E1- Ponto 1	34,75	21,94	21,65	15,14	6,51
A6	E2-Parcela 1-Ponto 1 (10-20cm)	35,89	24,9	9,59	28,68	0,94
A11	E2-Parcela 2-Ponto 1 (10-20cm)	37,22	21,62	7,88	32,04	1,25
A22	E3-Parcela 3-Ponto1	49,27	26,86	9,25	13,61	1,01
A28	E4-Ponto 1	37,19	24,62	5,47	31,46	1,25

Análises dos Solos

Data de Amostragem:18/05/16

Análise Total	pH	Eh	C	N
Amostra		mv	%	%
Folgoso			3,69	0,26
A2-2	7,05	470	11,60	0,76
A4-2	7,31	521	12,30	1,02
A5-2	7,31	478	11,60	0,91
A12-2	7,35	504	10,70	0,82
A13-2	7,42	422	11,50	0,96
A17-2	6,9	433	10,80	0,63
A20-2	7,27	181	13,20	0,83
A23-2	7,61	514	11,20	0,56
A26-2	7,23	505	10,40	0,57
A29-2	6,9	514	9,31	0,68

Análise Total	Al	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	K
Amostra	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Folgoso	16780	1880	8	12	27	17880	6030
A2-2	29600	62600	15	41	247	22200	5160
A4-2	24800	60400	13	40	231	20680	6590
A5-2	26000	62000	16	41	193	22200	6760
A12-2	25200	60200	13	42	205	20640	6810
A13-2	24000	60800	14	43	189	20820	7030
A17-2	24400	60200	10	37	149	22000	5850
A20-2	33600	68600	16	44	203	21200	4900
A23-2	28000	93000	17	43	143	20600	5450
A26-2	28600	80000	16	46	189	22400	5660
A29-2	27200	71800	14	45	208	21020	6800

Análise Total	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	V	Zn
Amostra	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Folgoso	2800	294	147	15	30	<50	87
A2-2	9400	3100	607	100	60	161	560
A4-2	6600	1860	990	70	73	97	860
A5-2	7000	2000	964	79	66	108	780
A12-2	6600	1900	1050	77	69	97	840
A13-2	6800	1800	1070	70	76	96	780
A17-2	8800	2600	610	83	47	134	480
A20-2	10000	3360	644	111	76	172	620
A23-2	11400	3860	721	108	63	185	520

A26-2	10600	3460	593	99	58	171	520
A29-2	7600	2560	1100	96	77	124	1300

Amostra	Oxalato			
	Fe mg/kg	Al mg/kg	Mn mg/kg	Si mg/kg
Folgo	3933	4390	134	419
A2-2	6390	14750	2480	7330
A4-2	5880	14350	1189	6920
A5-2	5830	15320	1334	6840
A12-2	5860	15580	1048	6310
A13-2	5870	14740	981	6890
A17-2	5460	11730	1969	6710
A20-2	7140	17810	2692	7670
A23-2	5518	12670	2844	7230
A26-2	6080	14130	2774	7220
A29-2	7890	27430	2909	12610

Amostra	P Total mg/Kg	P Oxalato mg/Kg	Fracionamento do Fósforo					
			Pads mg/kg	P Fe/Mn mg/kg	P Clay/Al mg/kg	PHA mg/kg	Pca mg/kg	P res mg/kg
Folgo	1601	1169						
A2-2	9569	9471	54	136	2547	195	5594	543
A4-2	14612	13288	196	1011	7588	433	8608	664
A5-2	13709	12219	163	714	4540	504	6674	563
A12-2	14452	13516	135	375	2853	279	7112	702
A13-2	14694	13296	207	1007	5352	776	6568	596
A17-2	8031	7078	54	152	1637	88	5645	541
A20-2	11346	11213	45	143	2724	189	6377	549

Aplicação de Pântanos Artificiais e Tecnosolos no Tratamento de Águas Residuais Provenientes de uma Indústria Vinícola

A23-2	9391	8698	48	104	506	61	8334	614
A26-2	8970	18564	50	113	1581	149	9807	565
A29-2	13633	9498	155	626	4229	499	9114	592