



## **Fitoestabilização de sedimentos contaminados por metais e metalóides**

**Sara Isabel de Carvalho Peres**

Dissertação para a obtenção do grau de Mestre em  
**Engenharia do Ambiente**

Orientadora: Doutora Maria Manuela Silva Nunes Reis Abreu

### **Júri:**

Presidente: Doutora Elizabeth Costa Neves Fernandes de Almeida Duarte, Professora Catedrática do Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa

Vogais: Doutora Maria Manuela Silva Nunes Reis Abreu, Professora Catedrática do Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa

Doutora Maria Clara Ferreira Magalhães, Professora Auxiliar com agregação da Universidade de Aveiro

Lisboa, 2014

# Agradecimentos

Desejo expressar os meus agradecimentos a todos aqueles que ofereceram o seu contributo à elaboração deste trabalho, de uma ou de outra forma:

Em primeiro lugar agradeço à professora catedrática Maria Manuela Abreu por ter aceitado orientar-me, pelos ensinamentos que me transmitiu, pela disponibilidade prestada, pelo profissionalismo e seriedade com que dirigiu este trabalho e pelas palavras amigas num momento particularmente difícil da minha vida.

À Baía do Tejo, nas pessoas do Arquitecto Luís Nolasco Lima e do Engenheiro Lino Teixeira, por terem autorizado o acesso ao local de estudo e a recolha de amostras.

À professora Maria Clara Magalhães pela colaboração prestada na realização deste trabalho e pela simpatia com que me recebeu na Universidade de Aveiro, e aos meus primos Rogério Bastos e Regina Galo, que me deram acolhimento nesta cidade.

Ao Sr. Correia (Laboratório de Geoquímica Ambiental) pela ajuda preciosa desde o início da execução deste trabalho até ao momento em que recebeu a feliz notícia da sua aposentação, já na fase final dos ensaios.

À Mestre Erika Santos, pela sua dedicação e trabalho incansável sob a torreira do sol ajudando-me a colher amostras, bem como pela sua ajuda prestada no laboratório.

À Engenheira Carla Faria, do Viveiro Florestal do ISA, por ter gentilmente cedido as plantas que foram utilizadas no ensaio de fitoestabilização.

Ao professor José Carlos Costa, à Sr.<sup>a</sup> Paula Silva (Laboratório de Química Agrícola), ao Eng.<sup>o</sup> Paulo Marques e ao auxiliar do Horto Felício dos Santos, mais conhecido por Zé, a todos agradeço pelo seu contributo na elaboração deste trabalho.

Ao meu pai, que muito se esforçou para me dar todas as condições necessárias para concluir a minha formação académica, pelo seu carinho e compreensão, e à minha irmã, que me foi acompanhando à distância, com palavras de encorajamento e motivação.

À minha falecida mãe, a quem dedico este trabalho. Estará para sempre no meu coração.

Aos meus amigos e colegas que sempre se interessaram pelo meu trabalho e de uma maneira ou de outra me aconselharam e mostraram apoio, Ana Filipa Santos, Ana Margarida Santos, Rui Aleixo, Cláudia Gouveia, Sara Beozzi, Iria Regueiro e Telmo Dias. Um beijinho grande para a minha querida colega de curso Sara Costa.

Finalmente, um agradecimento muito especial ao Alexandre Farias, que esteve comigo desde o início deste percurso, o momento em que encontrei o local de estudo, e que até ao presente foi o meu dedicado companheiro.

Muito obrigada a todos!

## Resumo

Resíduos de uma antiga indústria siderúrgica foram depositados durante 40 anos na margem esquerda do rio Coina, um afluente do rio Tejo, perto do seu estuário, criando um aterro que possui uma ligação com o próprio rio. As águas das marés entram e saem do aterro criando uma lagoa que mostra semelhanças com o sapal à sua volta, sendo de facto colonizado por espécies de sapal.

Os objectivos deste estudo são a avaliação da contaminação da lagoa através de um estudo biogeoquímico com algumas espécies de vegetação de sapal; a avaliação da dispersão dos contaminantes através de um ensaio de lixiviação; e a avaliação da espécie *Tamarix africana* Poiret para ser usada na fitoestabilização dos sedimentos contaminados.

Os sedimentos encontram-se contaminados por As, Cd, Cr, Cu, Pb e Zn apresentado ainda concentrações muito elevadas de Fe e Al.

Os contaminantes parecem estar associados às fases sólidas dos sedimentos (adsorvidos, coprecipitados, etc.), apresentando baixas concentrações na água de poro e nos lixiviados dos sedimentos, bem como na água do rio.

As plantas de sapal absorvem aqueles contaminantes sem que ocorram sinais visíveis de toxicidade, ficando estes principalmente retidos a nível da raíz. A *Tamarix africana* pode ser considerada uma espécie potencial para a fitoestabilização destes sedimentos, mas com algumas reservas, pois esta espécie excreta os elementos contaminantes pelas folhas levando à precipitação de sais.

**Palavras-chave:** fitoestabilização; lixiviados; metais/metalóides; sapal; sedimento; *Tamarix africana*

## Abstract

Wastes of a former steel industry were deposited during 40 years on the left bank of the Coina River, an affluent of the Tagus River, near its estuary, creating a landfill that is connected to the river itself. Tides penetrate and exit the landfill, creating a periodic lagoon that shows resemblances to the salt marshes nearby, being colonized by salt marsh plants.

This study aims: a) to evaluate the level of contamination of the lagoon by doing a biogeochemical study, b) to evaluate the level of dispersion of the contaminants through a leaching assay, and c) to evaluate the capacity of *Tamarix africana* Poiret to be used in the phytostabilization of the contaminated sediment.

The sediment is considered contaminated by As, Cd, Cr, Cu, Pb and Zn. It also presents high concentrations in Fe and Al.

The contaminant chemical elements seem to be associated to the sediment phases (adsorbed, co-precipitated etc.), as the concentrations of the elements were very low in pore water and leachates, as well as in the river water.

Salt marsh plants are able to uptake contaminants without showing signs of toxicity, being the contaminants mostly retained in the roots. *Tamarix africana* shows potential to be used for phytostabilization, but with caution, as this species can excrete contaminants by its leaves leading to the precipitation of salts.

**Key words:** leachates; metals/metalloids; phytostabilization; sediment; salt marsh *Tamarix africana*

## Extended Abstract

A former steel industry deposited wastes of their activity, for 40 years, on the left bank of the Coina River, an affluent of the Tagus River near its estuary, creating a landfill which is connected to the river. Due to its proximity to the Tagus estuary, this landfill suffers tidal influence of saline water, assuming over the time the shape of a lagoon, and is colonized by salt marsh plants.

This study had three objectives: to evaluate the level of contamination of the sediments of this landfill and three plant species growing on the same sediment; to evaluate the potential of other three plant species, *Tamarix africana* Poiret, *Salix salviifolia* Brot. and *Flueggea tinctoria* (L.) G.L. Webster to be used in the phytostabilization of the sediment of the landfill, through a pot experiment, and finally to evaluate the transfer of chemical elements from the sediment of the landfill by the river water, through a leaching assay. For this study, five samples of sediment, three species of salt marsh plants (*Aster tripolium* subsp. *pannonicus* (Jacq.) Soó, *Halimione portulacoides* (L.) Aellen and *Sarcocornia perennis* (Miller) A.J. Scott) and four samples of river water were collected in different periods of time. Samples of *Tamarix africana*, *Salix salviifolia* and *Flueggea tinctoria* from cuttings of plants growing on non-contaminated areas, growing on vegetable substrate were also used in this study for phytostabilization purposes.

The leaching essay was performed using sediment contained in cylindrical reactors on which river water was added and after 24h of percolation the leachates formed were collected. The experiments were conducted for 77 days being leachates collected at time zero, after 28, 49 and 77 days.

For the fitostabilization assay sixteen pots were filled with sixteen kilograms of sediment each, which were divided into four groups (n=4). From these three groups were assigned to the species *T. Africana*, *S. salviifolia* and *F. tinctoria* and one group was left for control. A second control group was made using vegetable substrate instead of sediment, with plants being irrigated with deionized water. All the pots containing sediment were watered with river water. *Salix salviifolia* and *F. tinctoria* didn't survive in the contaminated sediment.

The sediments were characterized for pH, electric conductivity, organic carbon, extractable P and K, mineral N as well as for Fe from Fe oxides (crystalline and non-crystalline) and Mn oxides using for oxides the frozen sediment. The sediment was also analyzed for multi-elemental composition by ICP-INAA.

A Rhizo extraction was performed on the frozen sediments and the resulting extracts were analyzed by ICP-MS for multi-elemental composition. Pore water was extracted by centrifugation from one of the sediment samples before and after phytostabilization assays, and after that was also analyzed by ICP-MS for multi elemental composition.

Leacheates and water samples were analyzed for pH, electric conductivity, hydrogencarbonate and sulfate by titration, chloride by potentiometry, and multi-elemental composition by ICP-MS.

The salt marsh plants, as well as the *Tamarix africana* plants after the phytostabilization assay, were divided into roots and shoots and analyzed by ICP-MS for multi-elemental composition after acid digestion.

The sediments are neutral, highly saline, presenting high values of organic carbon, extractable P and K and low amounts of mineral nitrogen. Concentration of Fe from Fe oxides were very high and represented mostly by the non-crystalline fraction. Manganese from Mn oxides was low. The sediments are considered contaminated as they contain high concentrations of As, Cd, Cu, Cr, Pb and Zn which are above Canadian Environmental Quality Guidelines for sediments. The available fraction of the elements given by Rhizo extracts are less than 3 % of their total concentrations in the sediments, except for uranium (~8 %). The ratio between the concentration of the elements in the available fraction presented on the pore water before and after the phytostabilization experiment and the total concentration of the same elements in the sediment is in general lower than 1,5 %.

The river water is alkaline and saline and has very high concentrations of sulfate and chloride, which are above the maximum allowed values for irrigation waters according to the Portuguese legislation. The concentrations of Cd (and Mn for one of the samples) are above the Canadian legislation.

Leachates are alkaline and saline and have high concentrations of hydrogencarbonate, sulfate, and chloride. Concentration of chemical elements found in the leachates corresponds to a fraction lower than 1% of the ones found in the sediments, and is also lower than the concentrations found in the river water used for sediment leaching. Thus, chemical elements transfer from sediments to river water can be considered very low.

Regarding salt marsh plants, no significant differences were found between species, in the majority of the elements concentrations present in shoots and roots. Sediment to plant transfer coefficients of the elements was inferior to unity corresponding to non-accumulator plants. The species used can be considered adequate for sediments phytostabilization.

*Tamarix africana* shoots showed, in general, concentrations of the chemical elements inferior to those found in the roots. Translocation coefficient (roots/shoots) are higher than unity for Al, As, Cd, Cr, Fe, Ni, Pb, U, V, and transfer coefficients (shoots/sediment) are lower than unity for all the elements analyzed except for Na. The concentrations of elements in the pore water (after the plants grew) decreased compared to the control group for Al, As, Cr, Fe, Mo, U and V. *Tamarix africana* exuded, through salt glands located in the leaves, all the chemical elements present in the sediment, showing that the glands are not selective. This species has adapted to the salt and contaminated sediment showing the ability to release chemical elements through its leaves as an adjustment to the salty estuarine environment as well as to the hazardous elements, thus avoiding symptoms of toxicity. The obtained results show that the elements are retained mostly in the roots, being translocated to the shoots at a much lesser extent, which allows to consider this species with the potential for phytostabilization of contaminated estuarine environments.

**Key words:** sediment; salt marsh; metals; phytostabilization; *Tamarix africana*; leachates

# Índice

Agradecimentos.....	I
Resumo.....	II
Abstract.....	III
Extended Abstract.....	IV
Índice.....	VI
Índice de Quadros.....	IX
Índice de Figuras.....	XI
Lista de abreviaturas.....	XII
1. Introdução e objectivos.....	1
2. Revisão bibliográfica.....	3
2.1. O ambiente estuarino.....	3
2.2. Factores que influenciam o comportamento de metais e metalóides no meio estuarino e a sua biodisponibilidade.....	5
2.2.1. Adsorção.....	6
2.2.1.1. Troca catiónica.....	6
2.2.1.2. Troca Aniónica.....	7
2.2.1.3. Co-adsorção.....	8
2.2.1.4. Troca de ligando.....	8
2.2.1.5. Quelatação.....	8
2.2.2. Complexação.....	8
2.2.3. Precipitação.....	9
2.2.4. Colóides minerais do solo.....	9
2.2.2.1. Minerais argilosos.....	9
2.3.1.2. Óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn.....	10
2.3.1.3. Carbonatos, fosfatos, sulfatos e cloretos.....	10
2.3.2. Colóides orgânicos do solo.....	11
2.3.3. pH e potencial redox.....	12
2.3. Comportamento geoquímico de alguns elementos químicos.....	14
2.4. As técnicas de remediação.....	18
2.4.1. Técnicas de remediação <i>ex-situ</i> .....	19
2.4.2. Técnicas de remediação <i>in-situ</i> .....	21
3. Caso de estudo. O vazadouro da ex-siderurgia nacional.....	23
3.1. Localização geográfica.....	23
3.2. A Ex-Siderurgia Nacional.....	23
3.3. Resíduos gerados.....	24
4. Materiais e Métodos.....	25
4.1. Materiais.....	25
4.1.1. Sedimentos.....	25

4.2.2. Plantas .....	26
4.2.3. Água do Rio .....	29
4.2. Métodos .....	30
4.2.1. Caracterização dos materiais colhidos na lagoa .....	30
4.2.1.1. Sedimentos .....	30
4.2.1.2. Plantas do sapal .....	31
4.2.1.3. Água do rio Coina .....	32
4.2.1.4. Substrato vegetal das plantas para transplante .....	32
4.2.2. Ensaio experimental .....	32
4.2.2.1. Ensaio de lixiviação .....	32
4.2.2.2. Ensaio de fitoestabilização .....	33
4.2.2.3. Excreções salinas nas folhas de <i>T. africana</i> .....	35
4.2.3. Análise estatística dos dados .....	35
5. Resultados e Discussão .....	36
5.1. Estudo biogeoquímico do sapal.....	36
5.1.1. Sedimentos .....	36
5.1.1.1. Características dos sedimentos .....	36
5.1.1.2. Concentração dos elementos no sedimento total e na fracção disponível .....	38
5.1.2. Plantas colhidas no sapal .....	40
5.1.2.1. Análise multi-elementar .....	40
5.1.2.2. Coeficientes de transferência, translocação e bioconcentração .....	44
5.2. Ensaio de lixiviação.....	46
5.2.1. Caracterização do sedimento S4.....	46
5.2.1.1. Concentração total dos elementos químicos no sedimento e na fracção disponível .....	47
5.2.2. Caracterização da água do rio .....	48
5.2.2.1. Características da água 1AR.....	48
5.2.2.2. Análise multi elementar.....	49
5.2.3. Caracterização dos lixiviados .....	50
5.2.3.1. Características dos lixiviados .....	50
5.2.3.2. Análise multi elementar dos lixiviados .....	51
5.3. Ensaio de fitoestabilização .....	56
5.3.1. Características do sedimento S4 e do substrato vegetal .....	56
5.3.2. Caracterização da água utilizadas na rega das plantas .....	58
5.3.2.1. Características da água .....	58
5.3.2.2. Análise química multi-elementar da água .....	58
5.3.3. Concentração de elementos nas plantas .....	59
5.3.4. Coeficientes de translocação, transferência e de absorção biológica .....	62
5.3.5. Efeito das plantas nos sedimentos .....	63
5.4. Sais formados nas folhas de <i>Tamarix africana</i> .....	65

5.4.1. Análise multi-elementar .....	65
6. Conclusão .....	68
Bibliografia.....	70
Anexos.....	76
Anexo I.....	76
Anexo II.....	77

# Índice de Quadros

Quadro 1. Caracterização dos sedimentos – pH (H <sub>2</sub> O); condutividade elétrica(CE); carbono orgânico (C <sub>org</sub> ); fósforo extraível (P); potássio extraível (K); nitrogénio amoníacal (N-NH <sub>4</sub> ); nitrogénio nítrico (N-NO <sub>3</sub> ); ferro nos óxidos de ferro não cristalinos (Fe (NC)) e totais (Fe (T1); Fe (T2)); manganês nos óxidos de manganês (Mn) .....	36
Quadro 2. Concentração (mg kg <sup>-1</sup> de matéria seca) total dos elementos químicos nos sedimentos S1, S2 e S3 e na respectiva fracção disponível, quociente disponíveis/totais (%) .....	39
Quadro 3. Concentração (mg kg <sup>-1</sup> de massa seca) de alguns elementos químicos na parte aérea e na raíz das plantas do sapal. ....	41
Quadro 4. Coeficientes de correlação (r) entre as concentrações de elementos químicos nas plantas (parte aérea e raíz) e as concentrações dos mesmos elementos nos sedimentos (totais e fracção disponível) .....	43
Quadro 5. Coeficientes de transferência (TF), translocação (TC) e de bioconcentração (BF) para <i>A.tripolium</i> , <i>H.portulacoides</i> e <i>S.perennis</i> . ....	45
Quadro 6. Concentração (mg kg <sup>-1</sup> de sedimento) dos elementos químicos no sedimento S4 (total) e na água de poro (fracção disponível). Quociente (%) entre as concentrações na fracção disponível e na fracção total. ....	47
Quadro 7. Caracterização da água 1AR - pH, condutividade eléctrica (CE), carbonatos (HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ), sulfatos (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) e cloretos (Cl <sup>-</sup> ).....	48
Quadro 8. Concentração (mg L <sup>-1</sup> ) de alguns elementos químicos na água 1AR .....	49
Quadro 9. Características dos lixiviados - pH, conductividade eléctrica (CE), hidrogenocarbonato (HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ), sulfatos (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) e cloretos (Cl <sup>-</sup> ). Média aritmética e desvio padrão. ....	50
Quadro 10. Concentração de alguns elementos químicos nos lixiviados de percolação do sedimento S4, expressos em µg ou mg por kg de sedimento. ....	52
Quadro 11. Razão entre as concentrações dos elementos químicos nos lixiviados expressos em massa de sedimento e no sedimento.....	53
Quadro 12. Razão (%) entre a concentração de alguns elementos químicos nos lixiviados e na água 1AR usada para o ensaio de lixiviação.....	54
Quadro 13. Concentrações totais (em mg kg <sup>-1</sup> e µg kg <sup>-1</sup> ) de elementos químicos no substrato vegetal Ecoveg + vermiculite e na extracção Rhizzo do mesmo. Razão da concentração dos elementos químicos na fracção disponível/total (%). ....	57
Quadro 14. Características das amostras de água do rio: pH, condutividade eléctrica (CE), hidrogenocarbonato (HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ), sulfatos (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) e cloretos (Cl <sup>-</sup> ).....	58
Quadro 15. Concentração (mg L <sup>-1</sup> ) de elementos químicos presentes nas amostras de água 1AR e 4AR .....	59

Quadro 16. Concentração ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) de elementos químicos na parte aérea e na raiz de <i>T. africana</i> do ensaio de fitoestabilização, plantadas em substrato vegetal (controle 2) e em sedimento contaminado (S4).....	61
Quadro 17. Coeficientes de translocação, transferência e de absorção biológica em <i>T. africana</i> .....	62
Quadro 18. Concentração de elementos químicos na água de poro do sedimento S4 (sem planta e com planta) no início e no final do ensaio .....	64
Quadro 19. Concentração ( $\text{mg kg}^{-1}$ massa seca) de alguns elementos químicos nos sais excretados por <i>T. africana</i> e a razão (%) entre a concentração de elementos químicos nos sais e na parte aérea e nas raízes.....	65

# Índice de Figuras

Figura 1. Processos responsáveis pela imobilização de metais e metalóides (adaptado de Adriano <i>et al</i> , 2004).....	6
Figura 2. Localização do local de estudo .....	23
Figura 3. Aspecto do sedimento S4 colhido na parte interior da lagoa .....	25
Figura 4. Aspecto do sedimento S5 colhido na parte exterior da lagoa .....	26
Figura 5. <i>Aster tripolium</i> subsp. <i>pannonicus</i> .....	26
Figura 6. <i>Halimione portulacoides</i> .....	26
Figura 7. <i>Sarcocornia perennis</i> .....	27
Figura 8. Local de colheita da água para rega e ensaios de lixiviação .....	29
Figura 9. Extracção de água de poro dos sedimentos e o papel de filtro usado para filtrar a água. À esquerda óleo negro no papel de filtro do sedimento S5 e à direita o papel de filtro de cor clara do sedimento S4. ....	30
Figura 10. Precipitados de óxidos de ferro nas raízes de <i>Aster tripolium</i> .....	31
Figura 11. Disposição dos reactores usados no ensaio de lixiviação .....	33
Figura 12. Início do ensaio de fitoestabilização. Os quatro vasos situados à frente correspondem ao grupo <i>Tamarix africana</i> e o grupo <i>Flueggea tinctoria</i> está situado ao fundo.....	34
Figura 13. Sais formados na superfície das folhas de <i>Tamarix africana</i> .....	35
Figura 14. Formação de precipitados de oxalato de ferro durante a extracção de óxidos do Fe dos óxidos de Fe totais, denunciada pela coloração amarelada no sedimento no fundo do tubo de centrífuga.....	38
Figura 15. Representação esquemática do ensaio de lixiviação.....	46
Figura 16. Variação da concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ ) dos aniões $\text{HNO}_3^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ e $\text{Cl}^-$ ao longo da experiência, nos tempos 0, 14, 28, 49 e 77 dias.....	51
Figura 17. Vasos com <i>Tamarix africana</i> plantadas em sedimento S4 no início do ensaio de fitoestabilização.....	60
Figura 18. Vasos com <i>Tamarix africana</i> no final do ensaio de fitoestabilização. Em cima, da esquerda para a direita estão os vasos 39 e 67. Em baixo no mesmo sentido estão os vasos 26 e 76. ....	60

## Lista de abreviaturas

ANOVA – Analysis of variance (análise de variância)

BC – Bioaccumulation coefficient (coeficiente de bioacumulação)

CE – Condutividade eléctrica

C<sub>org</sub> – Carbono orgânico

CTC – Capacidade de troca catiónica

DTPA – Ácido etilenotriamino penta-acético

EDDS – Ácido etilenodiamino di-succínico

EDTA – Ácido etilenodiamino tetra-acético

E<sub>h</sub> – Potencial de oxidação-redução

HSD – Honest significant difference (diferença honestamente significativa)

ICP-MS –Inductively coupled plasma mass spectrometry (espectrometria de emissão atómica por plasma acomplado indutivamente)

INAA – Instrumental neutron activation analysis (análise instrumental por activação com neutrões)

ISQG – Interim sediment quality guideline (directrizes temporárias para a qualidade de sedimentos)

PEL - Probable effect level (nível de efeito provável)

PERG - Plano estratégico de reestruturação global

SNES – Siderurgia Nacional - Empresa de Serviços

TC – Translocation coefficient (coeficiente de translocação)

TF - Transfer factor (factor de transferência)

VMA - Valor máximo admissível

VMR – Valor máximo recomendado

# 1. Introdução e objectivos

O estuário do Tejo, pelas suas características naturais apresenta uma elevada diversidade de espécies faunísticas e florísticas. A par das condições favoráveis a uma elevada produtividade biológica, o estuário apresenta também boas condições de navegabilidade e abriga o que favoreceu desde muito cedo a presença humana nessa área. O estabelecimento de zonas portuárias, urbanas e industriais ao longo do tempo gerou inevitavelmente pressões sobre os recursos naturais e consequências nocivas sobre o ambiente nomeadamente através dos efluentes domésticos e industriais, com impactos sobre a qualidade da água, os sedimentos e a vida aquática.

A poluição gerada levou, por exemplo, ao desaparecimento da ostra portuguesa (*Crassostrea angulata* (Lamarck, 1819)). Além disso três espécies importantes na gastronomia portuguesa e abundantes no estuário do Tejo, a amêijoia-japonesa (*Ruditapes philippinarum* (Adams e Reeve, 1850)), o mexilhão (*Mytilus* sp.) e a lambujinha (*Scrobicularia plana* (da Costa, 1778)) podem acumular metais tóxicos, tais como o Cd, Pb e Hg (Cunha, 2012).

Por apresentarem tempos de residência relativamente altos, e por serem acumuláveis nos tecidos orgânicos, os elementos químicos contaminantes representam uma grande preocupação ambiental. O desaparecimento de espécies com valor comercial e a potencial dispersão de contaminantes inorgânicos ao longo da cadeia alimentar e que podem afectar os seres humanos justificam a preocupação com a poluição do estuário e os esforços no sentido da sua descontaminação.

Sendo o estuário do Tejo um dos maiores estuários da Europa, ocupando uma área superficial de aproximadamente 320 km<sup>2</sup> (Freire *et al.*, 2006), o único contributo possível neste sentido passa pelo tratamento de águas residuais industriais e urbanas, pela eliminação de emissões com origem agrícola e pela remediação de pontos de contaminação tóxica para o estuário.

Para a aplicação de qualquer técnica de remediação é fundamental o conhecimento das características do sistema contaminado e dos factores que determinam o comportamento e a disponibilidade dos contaminantes. O meio estuarino apresenta características específicas por ser uma zona de confluência entre águas marinhas e fluviais, sujeita a marés que inundam periodicamente as suas margens constituídas por sedimentos e por vegetação halófitas. As marés, a salinidade, as características dos sedimentos e a vegetação ditam as condições físicas químicas e biológicas que influenciam o comportamento e o destino dos contaminantes.

Os objectivos deste estudo são:

1. O estudo biogeoquímico de um local contaminado por metais e metalóides no estuário do Tejo, usando algumas espécies vegetais características do sapal.
2. A avaliação da capacidade de mobilização dos contaminantes dos sedimentos daquele local para a água, através de um ensaio de lixiviação
3. A avaliação do potencial de três espécies vegetais como fitoestabilizadoras dos sedimentos do local acima referido através de um ensaio de fitoestabilização.

O presente trabalho está estruturado em seis capítulos. No capítulo 1 é feita uma introdução sobre o tema e o motivo da sua realização e são apresentados objectivos concretos. O capítulo 2 constitui a revisão bibliográfica que descreve o âmbito do estudo e serve de suporte à interpretação dos resultados que se obtiveram. No capítulo 3 é apresentado o caso de estudo. Os materiais utilizados, as metodologias usadas e o desenho experimental dos ensaios realizados estão descritos no capítulo 4. Segue-se a apresentação dos resultados obtidos e a sua discussão com base na revisão bibliográfica e nos dados obtidos por outros autores, quando possível, no capítulo 5. Por último, no capítulo 6 sintetiza-se a interpretação de todos os dados obtidos, chegando-se a conclusões sobre os objectivos propostos no presente capítulo.

## 2. Revisão bibliográfica

### 2.1. O ambiente estuarino

Nos últimos 50 anos vários autores propuseram várias definições para estuários, cuja dificuldade se deve às características geomorfológicas únicas que cada um apresenta e à elaboração de uma definição que os englobe a todos (Perrillo, 1995). Até hoje a definição mais utilizada e aceita é a proposta por Pritchard (1967): “Um estuário é um corpo de água costeiro semi-fechado, que possui uma ligação livre com o mar aberto e na qual a água do mar é mensuravelmente diluída com água doce proveniente da drenagem”. Esta definição apoia-se nos aspectos geomorfológicos e químicos, apresentando-se um estuário como uma interface entre o oceano e o rio, onde ocorre a diluição de água salgada do mar na água doce proveniente da drenagem terrestre.

A definição proposta por Day *et al.* (1989) acrescenta elementos importantes à definição anterior: as marés e os gradientes físicos, químicos e biológicos gerados pela mistura de água doce e salgada. Assim, estes autores definem estuário da seguinte maneira: “Um ecossistema estuarino é uma reentrância costeira profunda com uma comunicação restrita com o mar e que permanece aberta pelo menos intermitentemente. O ecossistema estuarino pode ser subdividido em três regiões: a) uma zona de maré fluvial, caracterizada pela ausência de salinidade mas sujeita ao efeito das marés; b) uma zona de mistura, o estuário propriamente dito, caracterizado pela mistura de massas de água e pela existência de fortes gradientes, físicos, químicos e biológicos entre a zona de maré fluvial e a desembocadura de um rio ou de um delta na baixa-mar; c) uma zona de turbidez no mar aberto, junto da costa, entre a zona de mistura e a extremidade da pluma de maré no pico da baixa-mar”.

A definição proposta por Perrillo (1995) acrescenta ainda outro elemento, a existência de espécies adaptadas às características físico-químicas características dos estuários: “Um estuário é um corpo de água costeiro semi-fechado que se estende até ao limite efetivo da influência das marés, na qual a água do mar entrando por uma ou mais ligações livres com o mar aberto, ou qualquer outro corpo de água salina costeiro, é diluído significativamente com água doce derivada de drenagem terrestre, e pode sustentar espécies biológicas eurialinas a partir de qualquer parte do seu ciclo de vida ou na sua totalidade”.

A característica principal dos estuários é a mistura de água salgada e água doce. Todas as águas naturais contêm uma determinada quantidade de sais dissolvidos que diferem na sua concentração. As águas doces apresentam sais na ordem das centenas de miligramas por litro, e as águas do mar na ordem das gramas por litro. Os principais iões presentes em águas naturais são  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ , sendo a composição da água do mar constante, e a da água dos rios variável e dependendo da composição das rochas da bacia de drenagem e de inputs devido a actividades agrícolas (Bianchi, 2007).

Os sedimentos estuarinos recebem  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$  trazidos pela água do mar, enquanto que a composição dos sedimentos vindos dos rios dependerá das características

da bacia hidrográfica (substrato do leito, características químicas e mineralógicas dos solos drenados, da contaminação dos sedimentos com origem em efluentes industriais, urbanos e agrícolas).

De um modo geral os fluxos fluviais transportam  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , compostos orgânicos,  $\text{CO}_3^{2-}$ , Ca, Na, Fe, Mn, e outros elementos químicos em quantidades variáveis (Mendonça, 2011).

Nas margens dos estuários desenvolve-se o sapal, o ecossistema adaptado à flutuação do nível da água e à salinidade variável, colonizado por vegetação halófitas (Adam, 1990; Costa, 2001).

As marés e a energia das ondas influenciam fortemente a introdução e a dispersão de sedimentos, que dão origem aos sedimentos/solos dos sapais, quer seja pelo carreamento de sedimentos provenientes da plataforma continental, pelo arrastamento de sedimentos de origem fluvial, pela erosão das próprias margens do estuário ou até pela alteração de agregados orgânicos produzidos no local. São também responsáveis pela rede de drenagem do sapal (Mendonça, 2011).

Pela acção das marés, os sapais são inundados durante a maré alta e emersos durante a maré baixa, o que aliado ao baixo hidrodinamismo favorece a acumulação de sedimentos e a formação de filmes biológicos formados por algas, bactérias e diatomáceas na superfície dos sedimentos, enriquecendo-os em nutrientes que irão alimentar as primeiras plantas que possam aí germinar (Sousa, 2006; Mendonça, 2011).

As plantas pioneiras são pequenas ervas constituintes dos prados marinhos, que criam zonas de atrito atenuando o impacto das ondas, diminuindo a erosão e permitindo a acumulação de mais sedimentos. Consequentemente é criada uma elevação do terreno que torna possível a germinação de sementes de plantas vasculares superiores que ao longo do tempo se adaptaram às condições intertidais e à salinidade elevada (Mendonça, 2011).

Nos sapais de Portugal continental a espécie *Spartina marítima* (Curtis) Fernald. é pioneira e é capaz de se estabelecer em terrenos de cota bastante baixa, aguentando longos períodos de anaerobiose dificilmente suportáveis por outras plantas. À medida que a cota aumenta, estabelecem-se espécies como *Limonium vulgare* Miller., *Sarcocornia perennis* (Miller) A.J. Scott subsp. *perennis*, *Puccinellia* spp., *Sarcocornia fruticosa* (L.) A. J. Scott. e *Halimione portulacoides* (L.) Aellen (Costa, 2001).

Caçador (1994) identificou a presença de outra espécie pioneira em sapais do estuário do Tejo, *Scirpus maritimus* L., que é substituída por *Arthrocnemum fruticosum* (L.) Moq. e *Halimione portulacoides* no sentido da cota crescente. Nos locais mais elevados domina a espécie *Phragmites communis* (Cav.) Trin ex Steud.. A composição florística varia de sapal para sapal numa lista extensa de espécies para além das mencionadas.

De acordo com Silva (2000) as adaptações das halófitas à salinidade consistem em alterações como a suculência, a excreção salina e a acumulação de solutos orgânicos no citoplasma. O desenvolvimento de aerênquima contraria os efeitos provocados pelo encharcamento.

Os sapais têm o seu limite superior onde a influência salina está de tal modo reduzida que os halófitos ou estão ausentes ou a sua presença é mínima e ocasional (Reboredo, 1988).

A produtividade primária dos sapais é muito elevada, para a qual a vegetação halófito dá um grande contributo (Sousa *et al.*, 2010). Os sapais oferecem alimento, abrigo e condições para a reprodução de aves migratórias, espécies piscícolas e conquícolas, tornando-se zonas preferenciais de pesca e apanha de bivalves assim como zona de repovoamento das áreas costeiras (Sousa, 2006).

Pelas suas características biogeográficas, os estuários representam pólos de atracção para o estabelecimento da população humana e do desenvolvimento da agricultura, pesca, navegação e actividades industriais, entre outras actividades. Estas actividades geradoras de resíduos introduzem poluentes, orgânicos e inorgânicos, em largas quantidades nos ecossistemas, representando fortes pressões sobre os recursos naturais e desafiam a sua capacidade de depuração e regeneração.

A disponibilidade dos contaminantes para o biota será determinada pelas condições físico-químicas do meio estuarino.

## **2.2. Factores que influenciam o comportamento de metais e metalóides no meio estuarino e a sua biodisponibilidade**

Os sedimentos estuarinos são reconhecidos por representarem simultaneamente um sumidouro e uma fonte de poluição de metais e metalóides para o meio aquático (Weis e Weis, 2004; Noegrohati, 2005). Em sedimentos contaminados, a determinação das concentrações totais dos elementos químicos potencialmente tóxicos por si só, não fornece a informação suficiente para avaliar os riscos ambientais uma vez que não dão qualquer indicação sobre a sua mobilidade, reactividade ou biodisponibilidade (Du Laing *et al.*, 2009). O seu comportamento é determinado pelas formas que assumem, podendo apresentar-se como elementos químicos em solução, na forma iónica e como complexos orgânicos e inorgânicos; elementos químicos em formas permutáveis; elementos químicos precipitados na forma de compostos inorgânicos, incluindo sulfuretos insolúveis; elementos químicos complexados com substâncias húmicas de alta massa molecular; elementos químicos adsorvidos ou oclusos em óxidos ou hidróxidos (formando co-precipitados); elementos químicos fazendo parte da estrutura cristalina de minerais primários (Gambrell, 1994). Assim, o seu destino depende de processos químicos tais como a adsorção/dessorção, precipitação/dissolução, co-precipitação, complexação/descomplexação, sendo a adsorção/dessorção um dos mais importantes (Noegrohati, 2005; Du Laing *et al.*, 2009). Os processos químicos responsáveis pela imobilização de metais e metalóides estão esquematizados na figura 1.



**Figura 1. Processos responsáveis pela imobilização de metais e metalóides (adaptado de Adriano *et al*, 2004)**

As principais características dos solos e sedimentos que governam os processos de adsorção e dessorção são a capacidade de troca catiónica (CTC), a concentração e tipo de fases sólidas da fracção argila (<0,002 mm), em particular dos minerais argilosos e de óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn, a concentração de matéria orgânica, o pH, o potencial redox e a salinidade (Alloway, 1990; Riba *et al.*, 2003; Kabata-Pendias, 2004; Shaheen *et al.*, 2013).

### **2.2.1. Adsorção**

A adsorção é o processo que corresponde à perda de um soluto de uma solução aquosa para a superfície dos colóides do solo/sedimento, ligando-se através de vários mecanismos tais como a troca catiónica, troca aniónica, co-adsorção, troca de ligando, quelatação e adsorção específica (Alloway, 1990; Varennes, 2003; Shaheen *et al.*, 2013).

#### **2.2.1.1. Troca catiónica**

A troca catiónica que ocorre entre a solução do solo e os seus colóides é o principal processo de adsorção (Kabata-Pendias, 2011). Na origem da troca catiónica está a formação de ligações electrostáticas entre os colóides do solo que possuem cargas negativas permanentes e variáveis, com catiões hidratados (Varennes, 2003). A maioria dos elementos químicos (excepto os metalóides As, Sb e Se e os metais Mo e Cr (VI) e Cr (V)) existem na solução do solo na forma catiónica (Alloway, 1990). A atracção eléctrica entre os catiões e a superfície das fases sólidas leva ao aumento da concentração de catiões na superfície dos colóides que vai diminuindo com a distância à solução, formando-se uma dupla camada eléctrica, em que a primeira camada corresponde às cargas negativas do colóide e a segunda é formada pelos catiões existentes na solução do solo/sedimento adjacentes à partícula. Dentro da solução os catiões podem movimentar-se por difusão formando-se uma camada difusa, cuja

espessura depende dos íons presentes e da sua concentração. A espessura será tanto menor quanto maior for a concentração na solução. As cargas negativas das fases sólidas dividem-se em dois tipos: cargas permanentes ou independentes do pH da solução aquosa e que se devem às substituições isomórficas de cátions nas camadas 2:1 dos minerais argilosos; e as cargas variáveis ou fundamentalmente dependentes do pH da solução aquosa e que ocorrem em todas as fases sólidas, incluindo nos silicatos, nos óxidos, hidróxidos ou oxi-hidróxidos e na matéria orgânica existentes nas substâncias húmicas e hidróxidos (Varenes, 2003; Abreu, 2009).

A troca catiónica é o processo de troca entre os cátions adsorvidos à superfície dos colóides e os existentes na solução do solo, e os íons envolvidos chamam-se íons permutáveis. Os cátions adsorvidos ficam em equilíbrio com os existentes na solução do solo.

A troca catiónica é reversível, controlada pela difusão, estequiometria e existe uma selectividade de íons dependendo do adsorvente. A força de adsorção depende da densidade de carga do colóide e da carga e diâmetro do catião. Quanto maior a carga do ião, maior a sua capacidade de substituição e quanto maior o seu diâmetro menor a sua capacidade de substituição, mantendo tudo o resto constante. Os cátions bivalentes são adsorvidos mais fortemente que os monovalentes, podendo ser ordenados por ordem decrescente:  $Al^{3+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^+ = NH_4^+ > Na^+$ . Assim os cátions de menor carga estarão mais representados na solução do solo (Alloway, 1990; Varenes, 2003).

A troca catiónica influencia a disponibilidade e a retenção de nutrientes para as plantas, assim como cátions metálicos potencialmente tóxicos para o biota.

O conjunto de colóides orgânicos e inorgânicos responsáveis pela adsorção de íons permutáveis constitui o complexo de troca de um solo. A capacidade de troca catiónica de um solo mede a totalidade de cátions que um solo pode adsorver ou trocar a determinado valor de pH, sendo maior em solos alcalinos (Varenes, 2003).

A adsorção em colóides orgânicos é dependente do pH. A matéria orgânica contribui muito para a CTC devido à sua capacidade de adsorver elementos na forma catiónica a partir de pH 5 (Alloway, 1990).

### **2.2.1.2. Troca Aniónica**

A troca aniónica é um processo semelhante à troca catiónica, mas neste caso os aniões são adsorvidos nas zonas dos colóides com cargas positivas, principalmente na caulinite, nos óxidos e hidróxidos de Fe e Al e nas alofanas. A capacidade de troca aniónica depende da concentração e natureza das fases sólidas e do pH da solução aquosa. Em regra, as cargas positivas diminuem com o aumento do pH mas sempre em função do tipo de fases sólidas (Varenes, 2003).

### 2.2.1.3. Co-adsorção

A co-adsorção envolve a formação de ligações químicas entre aniões e os catiões adsorvidos no complexo de troca (Varenes, 2003).

### 2.2.1.4. Troca de ligando

Este processo envolve substituição dos ligandos das superfícies (os grupos hidróxilo) pelos catiões metálicos e a maioria dos aniões, com a formação de ligações covalentes principalmente à superfície dos hidróxidos de Al e dos óxidos e hidróxidos de Fe. Os novos ligandos passam a integrar a superfície do colóide e a influenciar o seu comportamento. Os iões  $\text{Cl}^-$  e  $\text{NO}_3^-$  não participam nestas reacções, sendo adsorvidos apenas por ligação electrostática. Os iões  $\text{PO}_4^{3-}$  apresentam grande tendência para trocarem com os grupos hidróxilo, podendo também substituir iões  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  por esta ordem. Os catiões  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  geralmente não participam neste tipo de reacção ao contrário do Cu, Zn, Ni, Mn e Co. A adsorção de catiões resulta na libertação de  $\text{H}^+$  e a adsorção de aniões na libertação de iões  $\text{OH}^-$ , o que significa que a primeira é favorecida a pH elevado e a segunda a pH baixo (Varenes, 2003).

### 2.2.1.5. Quelatação

Quando a adsorção envolve a formação de duas ou mais ligações covalentes entre os catiões ou aniões e os colóides do solo o processo que ocorre é a quelatação. Os ácidos orgânicos também podem formar quelatos por ligação a colóides inorgânicos. Compostos húmicos com grupos funcionais tais como hidróxilo, fenólico e carboxílico formam quelatos com iões metálicos, principalmente com o  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ . Os iões  $\text{PO}_4^{3-}$  e  $\text{MoO}_4^{2-}$  também podem formar quelatos com ácidos orgânicos. A mobilidade dos quelatos depende do tamanho do ligando, do pH do solo, da presença de sais, do grau de ionização dos grupos funcionais e do seu grau de saturação. A capacidade de ligação dos metais ao grupo funcional dos ácidos orgânicos, medida pela estabilidade do complexo, influencia a sua mobilidade. Os catiões existentes no solo competem entre si para formar quelatos, ganhando o catião que formar um complexo mais estável. Geralmente os iões trivalentes tais como o  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  são mais estáveis do que os iões bivalentes que apresentam a seguinte ordem crescente de estabilidade:  $\text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Mn}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$ . Para valores de pH mais elevados os complexos são mais estáveis, logo menos móveis (Varenes, 2003).

## 2.2.2. Complexação

Os metais e metalóides podem formar complexos tanto orgânicos como inorgânicos com uma variedade de compostos presentes nos solos (Adriano *et al.*, 2004). Com o aumento do pH, os grupos funcionais carboxilo, fenólico, alcoóis e carbonilo da matéria orgânica dissociam-se, daí o aumento da capacidade dos ligandos estabelecerem ligações com os metais e metalóides. Estas interacções depen-

dem do pH e da força iônica, das espécies de metais e metalóides existentes, dos cátions dominantes e dos ligandos orgânicos e inorgânicos presentes na solução do solo (Bolan *et al.*, 2014).

A capacidade dos cátions metálicos para a formação de complexos orgânicos segue a ordem:  $\text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$  (Adriano *et al.*, 2004).

### **2.2.3. Precipitação**

A precipitação aparenta ser o processo predominante na imobilização de metais em solos alcalinos e na presença de aniões como o  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  e  $\text{OH}^-$ , especialmente quando a sua concentração é elevada (Adriano *et al.*, 2004).

### **2.2.4. Colóides minerais do solo**

A fração argila corresponde ao conjunto de partículas de diâmetro inferior a 0,002 mm e é constituída principalmente por minerais secundários resultantes da meteorização de minerais primários provenientes da rocha-mãe. Influencia grandemente as características físicas e químicas dos solos. A sua contribuição para as propriedades químicas do solo resulta das suas propriedades coloidais que se começam a manifestar em partículas de diâmetro cerca de 0,001 mm (Botelho da Costa, 1973).

Os minerais secundários que mais ocorrem são os minerais de argila (filossilicatos), silicatos não cristalinos ou de fraca cristalinidade, óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn (cristalinos ou não cristalinos ou ainda de fraca cristalinidade), carbonatos, fosfatos e sulfatos (Kabata-Pendias, 2004; Botelho da Costa, 1973).

#### **2.2.2.1. Minerais argilosos**

Os minerais argilosos são silicatos de Al hidratados, ou silicatos de alumínio com Mg ou Fe substituindo total ou parcialmente o Al, pertencendo ao grupo dos filossilicatos (Botelho da Costa, 1973; Varennes 2003; Abreu, 2009). As substituições na estrutura cristalina dos minerais argilosos de iões por outros de tamanho idêntico, diferindo na carga por uma unidade, são chamadas substituições isomorfas e dão origem a cargas intrínsecas, permanentes ou constantes que podem ser positivas ou negativas. Nos minerais de argila do grupo dos filossilicatos 2:1 a carga global permanente é negativa. Para além das cargas intrínsecas, possuem cargas variáveis ou dependentes do pH (Varennes, 2003).

A superfície específica das fases sólidas carregada negativamente no global, está na origem de uma das propriedades químicas mais importantes do solo, a capacidade de troca catiónica (Kabata-Pendias, 2004).

### 2.3.1.2. Óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn

Os óxidos e hidróxidos de Fe e Al, no estado cristalino, de fraca cristalinidade ou não cristalino ocorrem nos solos/sedimentos formando por vezes agregados que interactuam ou não com outras fases sólidas, podendo formar nódulos ou concreções. São produtos da meteorização de minerais primários, e possuem um comportamento diferente dos minerais de argila (filossilicatos). As cargas variáveis na superfície dos óxidos possibilitam, principalmente, a adsorção de aniões, sendo esta forte para  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$  e  $\text{SeO}_3^{2-}$  e favorecida para valores de pH inferiores ao seu ponto de carga zero, atingindo valores máximos para pH 8 (Kabata-Pendias, 2011; Abreu, 2009).

A sua superfície específica, particularmente elevada nas fases não cristalinas ou de fraca cristalinidade, e a sua natureza anfotérica são responsáveis pela sua capacidade de imobilizar nos solos uma variedade de elementos químicos contaminantes, por adsorção específica (formação de complexos de esfera interna) ou co-precipitação (Bolan *et al.*, 2014). Aliás, os óxidos/hidróxidos de Al, Fe e Mn são os principais constituintes do solo envolvidos nas reacções de adsorção específica (Alloway, 1990).

Os óxidos de Fe não cristalinos apresentam uma superfície específica muito superior aos óxidos cristalinos. A goethite ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) apresenta superfície específica entre  $41\text{-}81 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , enquanto que os geles não cristalinos de Fe apresentam superfície específica entre  $305\text{-}412 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (Kabata-Pendias, 2004).

A superfície dos hidróxidos de Fe pode ser muito importante na retenção do As, por exemplo. A sua superfície carregada positivamente, para valores de pH inferiores ao seu ponto de carga zero leva à adsorção de aniões. Os óxidos de Mn possuem elevada capacidade de adsorção para o Pb, Cu, Co, Cd e Zn (Bolan *et al.*, 2014) pelo facto do seu ponto de carga zero ser muito baixo e apresentarem por isso carga negativa dominante.

### 2.3.1.3. Carbonatos, fosfatos, sulfatos e cloretos

A presença de carbonatos reduz, geralmente, a disponibilidade dos metais e provoca o aumento do pH. Os metais podem co-precipitar com carbonatos sendo incorporados na sua estrutura, ou serem adsorvidos por óxidos de Fe e Mn precipitados sobre os carbonatos. Os elementos com maior capacidade para reagir com os carbonatos são o Co, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, U e Zn (Kabata-Pendias, 2011; Shaheen, 2013).

As formas cristalinas de fosfato mineral têm uma ocorrência natural reduzida. Vários elementos vestigiais tais como o Ba, Bi, Cu, Li, Mn, Pb, U e Zn podem ser incorporados por substituição do Ca, juntamente com o  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  em fosfatos hidratados (Kabata-Pendias, 2004).

A precipitação de metais com fosfatos e carbonatos é considerada um dos mecanismos de imobilização de metais e metalóides tais como o Cu, o Pb e o Zn, especialmente se estiverem presentes em concentrações elevadas (Bolan *et al.*, 2014).

Os sulfatos podem ter origem na água, especialmente em estuários, ou podem ser libertados durante a decomposição de matéria orgânica. Em condições anaeróbicas, os sulfatos são reduzidos a

sulfuretos. Se o meio sedimentar se tornar supersaturado em sulfuretos, a mobilidade e a disponibilidade dos metais pode ser significativamente reduzida pela formação de precipitados de sulfuretos metálicos, os quais são muito insolúveis (Du Laing *et al.*, 2009).

Quando os sedimentos são drenados, e passam a condições aeróbias, os sulfuretos metálicos oxidam-se originando sulfatos mais solúveis (Kabata-Pendias, 2011).

Os cloretos estão presentes na água do mar, e formam complexos muito solúveis com o Cd, Cu, Hg e Zn, aumentando a sua mobilidade nos sedimentos (Bourg, 1988).

Nos sistemas estuarinos, o aumento da salinidade promove a dessorção do Cd dos sedimentos sem que haja o aumento de  $\text{Cd}^{2+}$  em solução, pois este forma cloro complexos, menos tóxicos do que a forma iónica livre (Du Laing *et al.*, 2009).

Segundo Riba *et al.* (2003), a salinidade tem particular destaque na partição dos contaminantes entre as fases sólida e líquida, ao contrário do que se passa em corpos de água doce onde o pH é o factor determinante. A salinidade afecta altamente a especiação de todos os metais (Pb, Cu, Cd, Zn) especialmente o Cd e o Pb.

A mobilidade dos metais do sedimento para a água quando a salinidade varia depende da dessorção devido à crescente complexação com aniões da água do mar ( $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ ) e/ou crescente competição pelos sítios específicos de adsorção com os catiões da água do mar ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ) (Chapman e Wang, 2000).

### **2.3.2. Colóides orgânicos do solo**

A matéria orgânica inclui na sua composição organismos do solo, material de origem vegetal e animal em decomposição e pelo húmus, o conjunto de moléculas orgânicas resultantes dessa decomposição e outras sintetizadas por organismos do solo.

Devido à sua natureza coloidal, o húmus exerce uma grande influência nas propriedades químicas do solo. Apresenta elevada superfície específica e carga global negativa, contribuindo para a CTC do solo, interage com os minerais de argila, ficando adsorvido à sua superfície. Aumenta a capacidade de retenção de água e nutrientes incluindo o K, Ca e Mg. Contribui para o poder tampão nos solos e forma quelatos com vários metais como Fe, Cu, Zn sendo capaz de os disponibilizar para as plantas, assim como pode retirar, pelo mesmo processo, da solução do solo catiões tóxicos para as plantas (Varenes, 2003). Tem a capacidade de adsorver fortemente o Cu, Cr, o Hg e o Pb (Kabata-Pendias, 2011; Du Laing *et al.*, 2009).

Os ácidos carboxílicos de baixa a média massa molecular, aminoácidos e ácidos fúlvicos podem formar complexos solúveis com metais (Du Laing *et al.*, 2009), ao contrário da matéria húmica de alta massa molecular que forma complexos estáveis, removendo-os da solução do solo (Guo *et al.*, 1997). Esta estabilidade aumenta com o aumento do pH (Shaheen *et al.*, 2007) que é explicada com a dissociação dos grupos funcionais da matéria orgânica (carboxilo, álcool, fenólico e carbonilo) aumentando

a sua capacidade para reter os cátions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , por esta ordem (Adriano *et al.*, 2004).

### 2.3.3. pH e potencial redox

A mobilidade dos metais que ocorrem como cátions hidratados geralmente aumenta com a diminuição do pH (Alloway, 1990). Este parâmetro influencia o grau de hidrólise dos cátions, a formação de pares iónicos, os carbonatos e fosfatos bem como a carga das superfícies dos óxidos de Fe e Al e dos rebordos dos minerais argilosos (Shaheen *et al.*, 2013). De facto, o aumento da concentração em  $\text{H}^+$  leva à substituição dos cátions metálicos adsorvidos nos colóides, aumentando a sua concentração em solução (Alloway, 1990). Em solos ácidos ( $\text{pH} < 6,5$ ) vários elementos tais como o Zn, Mn, Cu, Fe, Co e B são facilmente lixiviados, enquanto que em solos alcalinos os mesmos elementos formam complexos estáveis. Outros elementos como o Mo e Se são mobilizáveis em solos alcalinos mas móveis em solos ácidos. O pH do solo é afectado por alterações no potencial redox que ocorrem em solos alagados periodicamente. Condições redutoras geralmente provocam um aumento no pH e a oxidação geralmente diminui-o (Varenes, 2003).

O potencial redox de um solo mede o seu estado de oxidação. Em solos arejados os microrganismos utilizam o oxigénio como receptor final dos electrões durante a oxidação, ou seja, durante a mineralização de matéria orgânica. À medida que o nível de oxigénio no solo diminui, pelo alagamento do solo, o pouco oxigénio existente é rapidamente consumido por microrganismos, pela mesofauna e pelas raízes das plantas. Na falta de oxigénio os microrganismos heterotróficos anaeróbicos têm de utilizar outras substâncias como receptores de electrões. Como as reacções de oxidação redução têm de estar associadas, ou seja, para que uma substância seja oxidada outra tem de ser reduzida, a oxidação de matéria orgânica em condições de anaerobiose só ocorre quando outros compostos que não o oxigénio são reduzidos (Varenes, 2003).

As principais reacções que ocorrem nos solos e nos sedimentos incluem a desnitrificação, ou seja a redução do ião  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{N}_2\text{O}$  e  $\text{N}_2$ ; a redução de  $\text{MnO}_2$  a  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  a  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  a  $\text{H}_2\text{S}$ ; e a metanogénese. Enquanto existir ião  $\text{NO}_3^-$  o potencial redox mantém-se estável a 220-280 mV, e só após ter sido consumido na totalidade é que o potencial redox volta a diminuir, os compostos de Mn começam a ser reduzidos por outros microorganismos e assim sucessivamente. Quando o ião  $\text{SO}_4^{2-}$  começa a ser reduzido, já se atingiram valores de potencial redox negativos (Varenes, 2003; Du Laing *et al.*, 2009). Muitas reacções de oxidação-redução são reversíveis, excepto para os iões  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$ , em que os produtos da reacção se perdem para a atmosfera (Varenes, 2003).

A intensidade dos processos de redução no solo pode ser caracterizada pelo potencial de oxidação-redução ( $E_h$ ), que é a medida da disponibilidade dos electrões e permite prever a estabilidade e a disponibilidade de vários metais nos sedimentos. Por exemplo, o  $\text{Cr}^{6+}$  é reduzido a  $\text{Cr}^{3+}$ , menos tóxico do que o anterior. No entanto a mudança da valência devido a mudanças no valor de  $E_h$  não é observada para todos os metais, incluindo o Cd e o Zn (Du Laing *et al.*, 2009).

A mobilidade dos metais pode ser afectada significativamente pelas mudanças de  $E_h$  que podem provocar alterações na capacidade dos metais se ligarem a substâncias húmicas, na formação de sulfuretos metálicos insolúveis ou oxidação de sulfuretos e em alterações nos óxidos e hidróxidos de Fe e Mn (Du Laing *et al.*, 2009).

O pH e a disponibilidade de nutrientes para as plantas sofrem alterações após o alagamento, sendo que o pH tende para a neutralidade. O pH de um solo ácido sobe devido ao consumo de  $H^+$  durante as reacções de redução. A redução de Fe e Mn levando à formação de espécies disponíveis para as plantas pode provocar toxicidade. A presença de grandes quantidades de iões  $Fe^{2+}$  e  $Mn^{2+}$  leva à sua permuta com os iões  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  e  $K^+$  no complexo de troca para a solução do solo. Quando existem grandes quantidades de Fe, a redução do ião  $SO_4^{2-}$  pode não chegar a acontecer, mas quando os teores de Fe são baixos ou em condições de alagamento, o potencial redox baixa e nestas condições ocorre a redução do ião  $SO_4^{2-}$ . A redução deste, com formação de  $H_2S$  reduz a disponibilidade de Fe, Zn e Cu com a formação de sulfuretos insolúveis e precipitação do Cd (Varenes, 2003).

Em sedimentos sujeitos a marés as reacções de oxidação-redução são extremamente importantes. Com base nas reacções redox é possível dividir os sedimentos em três camadas (Salomons *et al.*, 1987):

- Uma camada superficial arejada, em que a existência de fases sólidas grosseiras permite a oxigenação do sedimento sendo o potencial redox elevado. Geralmente é rica em óxidos de Fe que lhes dão uma cor castanha-alaranjada;

- Uma zona de descontinuidade redox caracterizada por uma diminuição de oxigénio e do potencial redox devido à decomposição da matéria orgânica;

- Uma zona anóxica, em profundidade, que como o nome indica é caracterizada pela ausência total de oxigénio e valores negativos de potencial redox. É uma zona rica em nitritos e sulfuretos devido à redução de nitratos e sulfatos.

Ricos em matéria orgânica e comunidades microbianas, o ambiente dos sedimentos estuarinos é sobretudo influenciado pelos processos de decomposição da primeira. A respiração das raízes das plantas de sapal também assume aqui um papel importante, pela criação de uma rede de bioporos, com o desenvolvimento do seu sistema radicular, para a qual organismos bentónicos também oferecem um contributo (Mendonça, 2011).

As plantas de sapal são capazes de oxidar os sedimentos, tornando alguns metais biodisponíveis, através da introdução de oxigénio e da libertação de exsudados orgânicos pelas raízes (Caçador, 1994; Weis e Weis, 2004; Reboreda e Caçador, 2007a). Com efeito, Caçador *et al.* (2000) provou que a presença de vegetação nos sapais afecta a disponibilidade de elementos químicos nos sedimentos.

A difusão de  $O_2$  pelas raízes através do aerênquima num sedimento redutor cria zonas oxidantes, e devido ao gradiente redox formado, o Fe e o Mn migram e precipitam em redor das raízes, formando estruturas sedimentares cilíndricas chamadas rizoconcreções. O abaixamento do pH pela actividade radicular poderá mobilizar metais dos seus locais de ligação no sedimento para a rizoconcreção. Como os

metais têm forte capacidade para estabelecerem ligações com os óxidos e hidróxidos de Fe poderão ficar aí adsorvidos ou co-precipitados (Caçador, 1994). Esta autora determinou a presença de Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn em rizoconcreções em plantas de sapal e sugere que as plantas capazes de as formar estarão de certo modo defendidas devido à adsorção e imobilização de metais pesados, quando as concentrações destes são muito elevadas nos sedimentos.

### 2.3. Comportamento geoquímico de alguns elementos químicos.

- Alumínio

O alumínio é libertado por meteorização dos minerais primários. A sua mobilidade depende principalmente do pH. Para valores de pH entre 5 e 9, ocorre como complexo neutro  $[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^0$  que não é móvel. Este complexo polimeriza-se facilmente dando origem a fases sólidas cristalinas ou não, consoante as condições do meio onde se formam. Fora deste intervalo o Al forma complexos móveis: para  $\text{pH} < 5$  forma os complexos catiónicos  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  e  $[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$  e acima de  $\text{pH} 9$  forma o complexo aniónico  $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})]^-$  (Abreu, 2009).

- Arsénio

Os principais factores que controlam a mobilidade do As em solução aquosa são o potencial redox e o pH. O arsénio é adsorvido nos minerais argilosos, nos óxidos de Fe e Mn, hidróxidos de Al, em compostos com P e Ca e na matéria orgânica. Em condições ácidas o As forma essencialmente compostos com o Al e o Fe, e em solos alcalinos predominam os compostos com o Ca (Kabata-Pendias, 2011).

Alguns iões, como  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{Cl}^-$  têm capacidade para mobilizar o As nos solos (Violante *et al.*, 2008 *in* Kabata-Pendias 2011).

Os estados de oxidação do As são -3, 0, +3 e +5. O  $\text{As}^{3+}$  é mais móvel e mais tóxico do que o  $\text{As}^{5+}$  e juntamente com o  $\text{As}^0$  representam as formas características de ambientes redutores (Kabata-Pendias, 2011).

Guo *et al.* (1997) estudaram a influência do potencial redox no comportamento do As em sedimentos estuarinos e os seus resultados mostram que à medida que o Eh desce até atingir 0 mV, o As(V) é reduzido a As(III). No intervalo entre 0 a -100 mV, o As associa-se às fases sólidas, principalmente aos óxidos de Fe e Mn, à matéria orgânica e aos carbonatos, sendo removido da solução quase na totalidade. Abaixo de -100 mV, o As adsorvido nos óxidos de Fe e Mn é mobilizado devido à redução destes óxidos a formas solúveis. Aqueles autores não observaram a formação de sulfuretos de As com a diminuição do potencial redox.

- Cádmiio

A mobilidade do Cd no solo diminui com o aumento do pH, a quantidade de colóides capazes de adsorver e o teor de matéria orgânica (Varenes, 2003). A disponibilidade do Cd é maior em solos ácidos do que em solos alcalinos devido à formação de complexos solúveis com  $\text{Cl}^-$  disponíveis para as plantas (Adriano, 1986; Varenes, 2003). Lores e Pennock (1998) referem a dessorção do Cd a partir das fases sólidas em meios estuarinos devido à competição dos iões  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{K}^+$  provenientes da água do mar.

Guo *et al.* (1997) determinaram experimentalmente que em condições oxidantes, a disponibilidade do Cd é média, encontrando-se associado a óxidos de Fe (III) e Mn (IV), carbonatos e na solução aquosa. Com a diminuição do potencial redox a mobilidade do Cd torna-se muito baixa ligando-se principalmente aos carbonatos, e em menor grau a sulfuretos e à matéria orgânica.

- Cobre

Nos solos a retenção do Cu depende da textura, da capacidade de troca catiónica, do teor de matéria orgânica, do pH, da concentração de carbonatos e de óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn. A adsorção do Cu aumenta com o aumento do pH atingindo-se a capacidade máxima em solos neutros e ligeiramente alcalinos, sendo a sua mobilidade mínima entre pH 7 e 8 (Adriano, 1986; Kabata-Pendias 2011). Nestas condições é fortemente adsorvido nos carbonatos e nos óxidos de Fe e de Al. Possui uma capacidade muito elevada para reagir com a matéria orgânica, e é sobretudo na forma de quelatos orgânicos que está disponível para as plantas, que não são afectados pela reacção do solo, ao contrário do que acontece com os óxidos (Varenes, 2003).

- Crómio

A especiação do Cr depende principalmente do potencial redox e do pH. Os estados de oxidação mais frequentes e estáveis no ambiente são o  $\text{Cr}^{3+}$  e o  $\text{Cr}^{6+}$ . Dentro dos intervalos de valores de pH mais comuns nos solos (5,5 – 9) o  $\text{Cr}^{3+}$  forma complexos hidroxycatiónicos, e a sua mobilidade é reduzida pois é fortemente adsorvido nos minerais argilosos, nos óxidos de Fe e na matéria orgânica. Para o mesmo intervalo de valores pH o  $\text{Cr}^{6+}$  forma espécies aniónicas muito biodisponíveis e potencialmente móveis (Abreu, 2009; Kabata-Pendias, 2011).

Em ambientes alagados a mobilidade do Cr diminui devido à redução de  $\text{Cr}^{6+}$  a  $\text{Cr}^{3+}$  e à ligação deste principalmente à matéria orgânica de alta massa molecular após a solubilização dos óxidos de Fe e Mn (Guo *et al.*, 1997).

- Ferro

Apesar da abundância de Fe nos solos, presente na estrutura dos óxidos, oxi-hidróxidos, carbonatos e sulfuretos e ainda em alguns minerais argilosos 2:1, o seu teor em solução aquosa é normal-

mente muito baixo devido à baixa solubilidade destes compostos. Os principais factores que governam o estado do Fe no solo são o pH e o potencial redox. A precipitação do Fe é favorecida em solos alcalinos e a sua concentração na solução do solo atinge um mínimo para valores de pH entre 7,4 e 8,5. No entanto, em solos alagados o Fe é reduzido resultando em maior solubilidade dos compostos contendo Fe (Varenes, 2003).

Condições de oxidação e alcalinidade promovem a precipitação do Fe enquanto que condições redutoras e ácidas promovem a sua mobilização (Kabata-Pendias 2011).

O ferro apresenta grande capacidade para estabelecer ligações com ligandos orgânicos, formando quelatos solúveis de Fe (III) em solos bem arejados (Varenes, 2003).

Guo *et al.* (1997) verificaram que em condições redutoras, o Fe(III) nos óxidos é reduzido a Fe (II) via microbiana provavelmente durante a decomposição da matéria orgânica. Para valores de Eh entre 0 e -130 mV, ocorreu, segundo aqueles autores, a remoção do Fe em solução que foi atribuída principalmente à formação de FeS e de compostos orgânicos insolúveis e à ligação com carbonatos.

- Manganês

Nos solos, os principais factores que governam o comportamento do Mn são o pH e o potencial redox (Kabata-Pendias, 2011). O manganês forma várias espécies aniónicas e catiónicas que são potencialmente móveis. Em solos bem drenados a sua mobilidade aumenta com a diminuição do pH. No entanto, devido à sua capacidade para formar complexos aniónicos e complexos orgânicos, a sua mobilidade pode aumentar em solos alcalinos (Kabata-Pendias, 2011).

Condições oxidantes podem reduzir a disponibilidade do Mn e dos micronutrientes a ele associados, enquanto que condições redutoras podem elevar as concentrações disponíveis destes elementos podendo induzir toxicidade. Em solos alagados com pH > 6 ou solos bem drenados com pH < 5,5 a sua mobilidade aumenta (Kabata-Pendias, 2011). Em condições redutoras o Mn pode ser imobilizado no complexo de troca do solo, nos carbonatos, na matéria orgânica e pela formação de sulfuretos de Mn (Guo *et al.*, 1997).

- Molibdénio

O molibdénio é adsorvido nos óxidos e hidróxidos de Fe e Al e nos minerais argilosos, e a adsorção diminui com o aumento do pH (Varenes, 2003). Em solos ácidos (pH < 5,5) com baixos teores de Mo, e especialmente aqueles ricos em óxidos de Fe, a disponibilidade do Mo é muito baixa (Kabata-Pendias, 2011).

A associação do Mo com a matéria orgânica também limita a sua disponibilidade, limitando a sua adsorção nos óxidos e hidróxidos de Fe e Al, mas funciona como um reservatório de Mo que vai sendo disponibilizado à medida que a matéria orgânica é mineralizada (Varenes, 2003; Kabata-Pendias 2011). Em geral, o Mo é pouco móvel em solos ácidos e muito móvel em solos alcalinos. Para valores de pH > 6 existe na forma aniónica e pode ser imobilizado pela matéria orgânica, incluído na

estrutura de carbonatos e nos hidróxidos de Fe, Al e Mn, podendo também associar-se aos cátions  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  e  $Ca^{2+}$  (Kabata-Pendias, 2011).

- Níquel

A concentração de Ni na solução do solo é geralmente muito baixa, estando presente em formas iónicas, quelatado a moléculas orgânicas de baixa massa molecular, adsorvido nos óxidos de Fe, Al e Mn, e incluído na estrutura de carbonatos. Em sedimentos apresentando condições redutoras precipita com sulfuretos. Geralmente a sua mobilidade diminui com o aumento do pH (Varenes, 2003; Kabata-Pendias 2011).

A maioria dos compostos de Ni é relativamente solúvel a pH inferior a 6,5 mas insolúvel a pH superior a 6,7. A mobilidade do Ni é média sob condições de oxidação, elevada em ambiente ácido, muito baixa em ambiente neutro a alcalino e redutor (Reimann e Caritat, 1998).

Sulfatos e ácidos orgânicos reduzem a adsorção de Ni. De facto, em solos ricos em matéria orgânica a sua mobilidade aumenta. A matéria orgânica tem a capacidade de mobilizar o Ni dos carbonatos e dos óxidos, e reduzir a adsorção nos minerais argilosos (Kabata-Pendias, 2011).

- Chumbo

Nos solos, o Pb encontra-se associado aos minerais argilosos, carbonatos, fosfatos, óxidos de Mn, hidróxidos de Fe e Al, e à matéria orgânica. A sua mobilidade pode aumentar com a diminuição do pH e com a formação de complexos com matéria orgânica solúveis. O aumento do pH leva à sua precipitação como hidróxidos, fosfatos, carbonatos e à formação de complexos com a matéria orgânica de elevada massa molecular mais estáveis (Kabata-Pendias, 2004).

A mobilidade do Pb é baixa sob condições de oxidação, em meio ácido e neutro a alcalino, sendo muito baixa em ambiente redutor (Reimann e Caritat, 1998).

- Urânio

A mobilidade do U diminui com o aumento do pH e pode ser limitada pela formação de precipitados pouco solúveis como os fosfatos e óxidos e pela adsorção nos minerais argilosos e na matéria orgânica (Alloway, 1990).

- Vanádio

As características geoquímicas do V estão fortemente dependentes do seu estado de oxidação e do pH do meio. Em solos neutros e alcalinos o V encontra-se pouco disponível, em formas aniónicas associado principalmente aos óxidos e hidróxidos de Fe, à matéria orgânica e aos minerais argilosos. Em solos ácidos predomina a sua forma catiónica que se encontra complexada com ácidos orgânicos, estando disponível para as plantas (Kabata-Pendias, 2004).

- Zinco

A mobilidade do Zn é elevada sob condições de oxidação em meio ácido e muito baixa em ambiente neutro a alcalino e redutor (Reimann e Caritat, 1998).

Com o aumento do pH do solo aumenta a precipitação do Zn e aumenta a adsorção nos óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn. Em solos derivados de calcários o Zn precipita na forma de hidróxido e é adsorvido quimicamente e ocluído pelos carbonatos. A sua disponibilidade pode aumentar na presença de matéria orgânica por formar complexos solúveis ou diminuir por formar quelatos sendo retirado da solução aquosa (Varenes, 2003).

Em solos alagados, o Zn adsorvido nos oxi-hidróxidos de Fe e Mn é libertado devido à redução destes elementos e solubilização dos óxidos. Contudo, é também precipitado na forma de sulfureto de Zn e de carbonato de Zn em consequência da redução do S e da riqueza do ião  $\text{HCO}_3^-$  (Varenes, 2003). Pode também ser removido da solução aquosa ao associar-se à matéria orgânica (Guo *et al.*, 1997).

## 2.4. As técnicas de remediação

Em locais presumidamente contaminados, é necessário saber se efectivamente existe contaminação e quais os riscos e perigos associados a essa contaminação, quais os sistemas que podem ser afectados e de que modo, e que acções se podem tomar para controlar ou mitigar esses efeitos.

Para tal, é fundamental fazer a caracterização do local, das fontes de contaminação, dos potenciais contaminantes, das características físico-químicas do meio contaminado (solos, sedimentos, águas ou ar) e em consequência desse conhecimento delinear as melhores técnicas para remediação.

Tanto em solos como em sedimentos, a determinação das concentrações totais de metais e metalóides não é suficiente para se efectuar uma análise de risco, pelo que o conhecimento da sua biodisponibilidade para o biota e a sua especiação são fundamentais (Mulligan *et al.*, 2001; Adriano *et al.*, 2004). As condições físicas, químicas, mineralógicas e biológicas do local determinam a disponibilidade dos elementos químicos e a presença de espécies prejudiciais aos organismos vivos e, consequentemente, a escolha das técnicas de remediação a adoptar caso seja necessário.

O conhecimento acerca das técnicas de remediação de sedimentos é, comparativamente às dos solos, bastante mais escasso. Devido às elevadas percentagens de argila, limo e matéria orgânica nos sedimentos, as técnicas usadas em solos podem não apresentar a mesma eficácia (Mulligan *et al.*, 2001). De seguida apresentam-se as principais técnicas conhecidas para a remediação de sedimentos.

### 2.4.1. Técnicas de remediação *ex-situ*

A aplicação de técnicas *ex-situ* obriga à dragagem de sedimentos e à sua colocação em reactores onde serão tratados. A remoção dos sedimentos provoca a sua resuspensão na coluna de água e a des-sorção de elementos químicos levando à sua dispersão, e este efeito é apontado como uma desvantagem relativamente às técnicas de remediação *in-situ*. Posteriormente, são depositados em reactores adequados, capazes de impedir perdas de sedimentos contaminados, de lixiviados e de compostos voláteis que se possam formar. Na escolha da técnica mais adequada ao tipo de contaminação a realização de estudos de especiação por extracção sequencial pode ser uma ferramenta útil (Mulligan *et al.*, 2001).

Seguidamente apresentam-se algumas técnicas que se podem utilizar em condições *ex-situ* de acordo com Mulligan *et al.*, (2001) e Peng *et al.*, (2009):

- Processos de separação física: servem para remover colóides por centrifugação, floculação, flutuação, extracção magnética e sedimentação. Concentram os contaminantes em volumes menores.

- Armazenamento em contentores adequados revestidos de geotêxtil ou outro material sintético que impeça perdas de efluentes.

- Lavagem com uma solução extractante, apropriada para metais associados a óxidos, hidróxidos e carbonatos. É possível remover Hg, Pb, Cd, Cu, Ni e Cr e recuperá-los através de processos electro-químicos se a fracção orgânica dos sedimentos for quase inexistente. Os metais também podem ser removidos da solução extractante por precipitação (excepto para sulfuretos metálicos) ou troca iónica. Existem extractantes biodegradáveis.

- Extracção térmica em fornos rotativos a 800 °C, para a remoção de Hg, As e Cd. Requer o tratamento de efluentes gasosos e líquidos.

- Bioremediação com bactérias sulfato-redutoras *Thiobacillus* sp. em condições aeróbias, pH baixo (pH 4) e temperaturas entre 15 e 55 °C.

- Remoção electrocinética, envolve a passagem de corrente eléctrica de baixa intensidade entre um cátodo e um ânodo introduzidos no sedimento, promovendo a migração de aniões para o cátodo e cатиões para o ânodo que terão depois de ser extraídos por outros métodos como precipitação e co-precipitação, complexação com resinas, entre outros. Este método remove metais nas formas iónicas em solução e associados a óxidos, hidróxidos e carbonatos. Na Europa tem sido usada para remover

Cu, Ni, Pb, As, Cd, Cr e Ni. Os elementos grosseiros do sedimento e resíduos de elevadas dimensões interferem no processo.

- Solidificação/estabilização. O objectivo é a redução da mobilidade dos metais pela adição de um agente que solidifica e imobiliza os metais. É uma técnica destrutiva.

- Vitrificação: consiste na inserção de eléctrodos gerando uma corrente eléctrica que provoca o aumento de temperatura até 3000 °C. Durante o arrefecimento os sedimentos solidificam. É aplicável para uma grande variedade de metais, mas durante o processo formam-se gases tóxicos e a humidade dos sedimentos dificulta o processo aumentando os custos.

- Redução química: envolve a percolação de reagentes orgânicos e inorgânicos que reduzem os elementos ao seu estado de valência mais baixo e formam complexos organometálicos estáveis.

- Extração por ultrassons: baseia-se no uso de ultrassons para provocar a cavitação, levando a um aumento de temperatura de cerca de 5000 °C, pressões de 50,66 MPa, sendo suficiente para fundir os metais. Consegue-se remover os metais das partículas a que estão adsorvidos mas não é uma técnica eficiente na fracção < 2 mm.

- Imobilização por aplicação de correctivos que pretendem reduzir a disponibilidade dos metais.

- Lavagem: consiste na passagem de água limpa pelo sedimento, removendo os contaminantes. Para melhorar a eficiência do processo podem adicionar-se à água de lavagem ácidos (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou HNO<sub>3</sub>), agentes quelantes (EDTA, DTPA, e EDDS) ou surfactantes. Estes aditivos promovem a solubilização, dispersão e dessorção dos contaminantes a partir dos sedimentos. Devido à força das ligações químicas esta técnica não se aplica às fracções mais finas dos sedimentos, sendo indicada para areias e elementos grosseiros. Removem-se apenas os metais que formam ligações electrostáticas com óxidos, hidróxidos e carbonatos.

Os inconvenientes destas técnicas são os custos relativamente elevados comparativamente às técnicas *in-situ* e a ressuspensão de contaminantes para a coluna de água provocada pela remoção dos sedimentos. Outro problema são os efluentes e os resíduos gerados que necessitam de um tratamento adequado, pois nesses casos verifica-se apenas a transferência dos contaminantes das fases sólidas para uma ou mais soluções aquosas ou outros materiais.

## 2.4.2. Técnicas de remediação *in-situ*

As técnicas *in-situ* apresentam a vantagem de terem custos inferiores às técnicas *ex-situ*, para além de não modificarem as condições hidrológicas do local (Peng *et al.*, 2009).

Estes autores descrevem as seguintes técnicas, que consideram ser as mais promissoras técnicas *in-situ*:

- A aplicação de correctivos: consiste na incorporação de materiais com uma capacidade de adsorção muito elevada, de modo a diminuir a mobilidade e biodisponibilidade dos contaminantes. O uso de minerais tais como a apatite, por exemplo, por ser capaz de imobilizar vários elementos químicos (Pb, Mn, Co, Cu, Cd, Zn, Mg, Ba, U e Th) nos sedimentos. Através da incorporação de areia (sand cap) pretende-se diminuir o contacto entre a água e o sedimento contaminado, formando entre eles uma barreira física composta por sedimento não contaminado, areia ou gravilha. O sedimento não contaminado poderá formar compostos mais estáveis com os contaminantes disponíveis no sedimento contaminado. A camada adicionada deverá ter cerca de 50 cm de espessura. Não imobiliza os contaminantes, apenas diminui a sua taxa de transferência no sedimento (Peng *et al.*, 2009).

- A fitoremediação consiste na extracção e sequestro de contaminantes pelas plantas, e é vista como uma alternativa ecológica às técnicas destrutivas de sedimento actualmente utilizadas. É muito utilizada na remediação de solos evidenciando excelentes resultados em ribeiras, lagos e zonas húmidas. Actualmente esta técnica apresenta bons resultados na imobilização de Zn, Fe, Mn e Cd nos sedimentos (Peng *et al.*, 2009).

De acordo com Ghosh e Singh (2005) a fitoremediação pode ser dividida em cinco processos: rizofiltração, fotoestabilização, fitoextração, fitovolatilização e fitotransformação.

A fitotransformação aplica-se apenas a contaminantes orgânicos que são metabolizados e incorporados pelas plantas.

A fitovolatilização baseia-se no uso de plantas capazes de transformar contaminantes nas suas formas voláteis libertando-as para a atmosfera. No caso do Hg traduz-se numa grande desvantagem devido ao seu tempo de residência muito reduzido na atmosfera, precipitando e assim disseminando-se a partir daquele local.

A fitoextração é uma boa abordagem na remoção de contaminação dos solos sem que haja a destruição da sua estrutura e fertilidade. Utilizam-se preferencialmente espécies hiperacumuladoras, que extraem grandes quantidades de metais através das suas raízes, translocando-os para a sua parte aérea. Preferem-se plantas que produzam muita biomassa por esse motivo.

A rizofiltração consiste no uso de plantas terrestres e aquáticas para absorver, concentrar e precipitar contaminantes de meios aquáticos. É indicada para o tratamento de efluentes contendo Pb, Cd, Cu, Ni, Zn e Cr. Esta técnica pode ser também utilizada *ex-situ*.

A fitoestabilização utiliza plantas para converter metais e metalóides em formas menos móveis, sem que haja a sua remoção dos solos contaminados. O seu objectivo não é remover os contaminantes

metálicos de um local, mas sim estabilizá-los e reduzir o risco para a saúde humana e para o ambiente. Isto evita os tratamentos dos resíduos perigosos decorrentes da remoção das plantas contaminadas, constituindo uma vantagem sobre a fitoextração (Abreu *et al.*, 2008; Abreu *et al.*, 2010).

Esta técnica pode ser utilizada na remediação de solos, sedimentos e lodos, dependendo da capacidade das raízes para influenciar e limitar a mobilidade e a biodisponibilidade dos contaminantes. Outro conceito importante nesta técnica é a promoção de estabilidade do solo e a prevenção da erosão, reduzindo a dispersão dos contaminantes e a recuperação paisagística e aumento da biodiversidade (Abreu *et al.*, 2008; Ghosh e Singh, 2005).

## 3. Caso de estudo. O vazadouro da ex-Siderurgia nacional

### 3.1. Localização geográfica

O local de estudo fica situado na margem esquerda do Rio Coina, um afluente do Rio Tejo, no interior do parque industrial de Paio Pires, Aldeia de Paio Pires, Concelho de Seixal, e corresponde a um dos vazadouros da Ex-Siderurgia Nacional. Está sinalizado na figura 1 como “Vazadouro”.

Este local anteriormente era um braço do rio Coina, que foi aterrado com resíduos provenientes da Ex-Siderurgia Nacional e outras indústrias do parque industrial. O aterro possui uma ligação ao rio, sofrendo a acção de marés, que terão moldado o vazadouro dando-lhe o aspecto de uma lagoa.

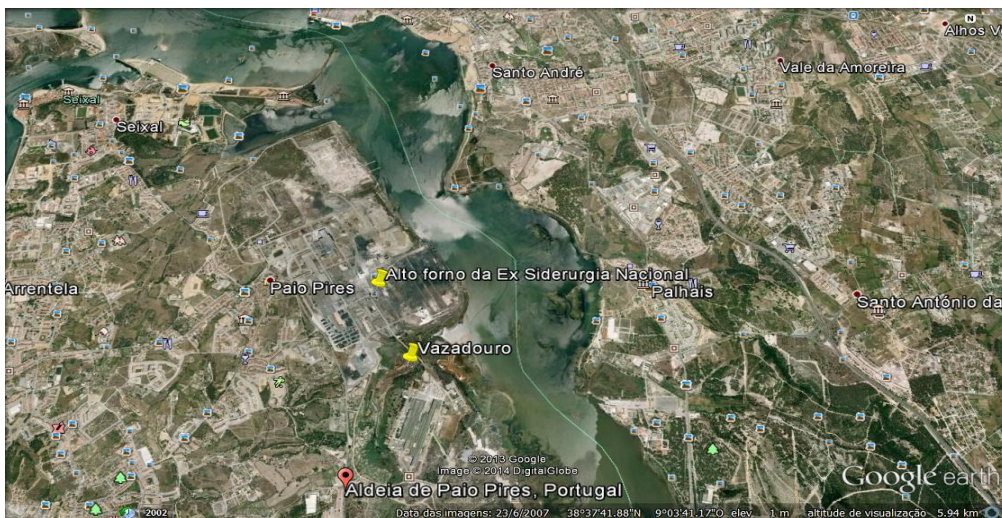


Figura 2. Localização do local de estudo

### 3.2. A Ex-Siderurgia Nacional

A Siderurgia Nacional foi constituída em 23 de Dezembro de 1954 como sociedade anónima de responsabilidade privada para montagem e exploração de uma fábrica siderúrgica integrada, e iniciou a sua actividade a 24 de Agosto de 1961 (Rollo, 2005).

As fábricas siderúrgicas integradas caracterizam-se por adquirirem as matérias-primas no estado bruto, executarem todas as fases do processo industrial e venderem os produtos de aço acabados. Simplicadamente, a produção inicia-se com a recepção das matérias-primas: o minério de Fe e neste caso, carvão e materiais fundentes como o calcário.

Os minérios de Fe que foram utilizados na Siderurgia Nacional para o fabrico do aço tinham várias origens: minérios nacionais (Minas de Moncorvo, Orada e Cercal) e internacionais (Angola, Brasil, Canadá, Libéria, etc.). Utilizaram-se também cinzas de pirite provenientes da indústria CUF, situada no Barreiro (Rollo, 2005).

O minério de Moncorvo era composto principalmente por hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) ocorrendo acessoriamente magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), limonite ( $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), sericite, apatite ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3$

(F,OH,Cl)) e lazulite ((Mg, Fe<sup>2+</sup>)Al<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>) (Santos, 1965). O minério de Orada continha magnetite, pirite (FeS<sub>2</sub>), pirrotite (FeS), calcopirite (CuFeS<sub>2</sub>), forsterite (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), diópsido (CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>), anfíbolos e granadas (Salgueiro, 2011), e o minério de Cercal era fundamentalmente constituído por óxidos de Fe (hematite e limonite) mais ou menos manganíferos (Almeida e Barros, 1946).

Para além de minérios de Fe, utilizaram também cinzas de pirites, um subproduto da fábrica de fertilizantes CUF, situada no Barreiro, que por sua vez teve origem nas minas do Lousal. O minério do Lousal era constituído pelos seguintes elementos e respectivas concentrações (Abreu *et al.*, 2008): 390 g Fe kg<sup>-1</sup>; 7 g Cu kg<sup>-1</sup>; 8 g Pb kg<sup>-1</sup>; 14 g Zn kg<sup>-1</sup>; 0.8 g Co kg<sup>-1</sup>; 0.1 g Ni kg<sup>-1</sup>; 450 g S kg<sup>-1</sup>; 4 g As kg<sup>-1</sup>; 0.3 g Sb kg<sup>-1</sup>; 0.5 g Mn kg<sup>-1</sup>; 2 g Sn kg<sup>-1</sup>; 0.1 g Cr kg<sup>-1</sup>; 0.2 g BaO kg<sup>-1</sup>; 35 mg Ag kg<sup>-1</sup>; 1 mg Au kg<sup>-1</sup>.

A Siderurgia Nacional seria privatizada em 1995 e a 30 de Julho de 1993 foi aprovado pelo Governo Português o Plano Estratégico de Reestruturação Global da Siderurgia Nacional (PERG), que se caracterizava por um conjunto de intervenções nas vertentes organizacional, financeira, tecnológica, ambiente e social (Decreto-Lei nº 69/97). Este plano previa a substituição do alto-forno por um forno eléctrico de arco no início de 1996, o que só aconteceu em 2001 devido à decisão do Governo Português de privatizar imediatamente as empresas fabris, o que não estava previsto no plano inicial de reestruturação, e à abordagem adoptada pelas autoridades de deixar a decisão final de investimento para os novos accionistas privados.

### 3.3. Resíduos gerados

De acordo com o Relatório do Estado do Ambiente (2007), durante os 40 anos de vida útil do alto-forno da Ex-Siderurgia Nacional produziram-se 1,4 Tg de resíduos encontrando-se ainda cerca de 21 Mg de resíduos depositados em solos. Os resíduos são constituídos por poeiras e lamas metálicas de Fe, Zn e Mn na sua forma elementar e oxidada, sílica e alumina, carbono orgânico, amianto, borras de nafta, enxofre e óxidos de cálcio. A sua classificação segundo a Lista Europeia de Resíduos é a seguinte: inertes 84%; não perigosos 11%; perigosos 5%. Estes resíduos estão depositados em terrenos da Siderurgia Nacional – Empresa de Serviços SNES e Urbindústria (empresas que gerem os terrenos da antiga Siderurgia Nacional), em armazéns, e na Lagoa da Palmeira, numa área total de 696 025 m<sup>2</sup>. Os resíduos depositados na Lagoa da Palmeira são considerados perigosos. Além do enorme volume de solos contaminados com compostos e elementos orgânicos e inorgânicos, nomeadamente Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Hg e As, também as águas subterrâneas diagnosticadas e cujo nível freático se encontrava à data entre 1 e 7 metros estão contaminadas. Para além dos resíduos depositados pela Ex-Siderurgia Nacional, outras indústrias depositaram quantidades elevadas de Sn, utilizado no fabrico da folha-de-flandres e Cr, usado no processo de passivação.

Não existem registos das quantidades e da composição dos resíduos depositados no vazadouro.

## 4. Materiais e Métodos

### 4.1. Materiais

Os materiais utilizados neste estudo foram essencialmente sedimentos, plantas e água do rio Coina, colhidos com o objectivo da realização de um ensaio de fitoestabilização (sedimentos e água), um ensaio de lixiviação (sedimentos e água) e o estudo biogeoquímico (sedimentos e plantas) do local de estudo que daqui em diante será chamado de “lagoa”.

#### 4.1.1. Sedimentos

Foram colhidas cinco amostras de sedimentos, durante a maré baixa, nos locais assinalados na figura 1, do anexo A. Em Fevereiro de 2013 colheram-se as amostras S4 e S5 constituídas pela camada superficial de sedimento até aproximadamente 20 cm de profundidade, com cerca de 300 kg e 20 kg, respectivamente. A amostra S4 foi colhida no interior da lagoa junto ao ponto de entrada da água do rio, como ilustra a figura 3. A amostra S5 foi colhida na margem do rio Coina, no exterior da lagoa (figura 4).



**Figura 3. Aspecto do sedimento S4 colhido na parte interior da lagoa**

O sedimento S4 destinava-se aos ensaios de fitoestabilização e de lixiviação, enquanto o sedimento S5 seria utilizado só nos ensaios de lixiviação.

Em Abril do mesmo ano, com o objectivo de se fazer um estudo biogeoquímico desta área colheram-se as amostras S1, S2 e S3, uma perto da margem da lagoa ou seja mais a montante, uma perto do ponto de entrada de água e a terceira num local entre estes dois, respectivamente. Estes sedimentos (cerca de 3 kg cada) envolviam as raízes de três espécies de plantas, cuja colheita se descreve no ponto seguinte.



Figura 4. Aspecto do sedimento S5 colhido na parte exterior da lagoa

#### 4.2.2. Plantas

Para o estudo biogeoquímico da lagoa colheram-se as três espécies de plantas espontâneas que eram visivelmente mais abundantes. Foram identificadas como *Aster tripolium* subsp. *pannonicus* (Jacq.) Soó (figura 5), *Halimione portulacoides* (L.) Aellen (figura 6) e *Sarcocornia perennis* (Miller) A.J. Scott (figura 7).



Figura 5. *Aster tripolium* subsp. *pannonicus*

Figura 6. *Halimione portulacoides*

A espécie *Aster tripolium* subsp. *Pannonicus* pertence à família *Compositae*, e é uma planta vivaz, herbácea, erecta ou ascendente ramosa desde a base, com caules avermelhados. As suas folhas são alternas, inteiras, lanceoladas, carnudas, as folhas proximais têm pecíolo comprido, as folhas distais são sésseis e com base larga. As suas inflorescências são capítulos. As flores marginais são femininas, com lígula lilacínea. As flores do disco são tubulosas, hermafroditas e amarelas. Os frutos são cipselas oblongas, as marginais mais curtas e espessas que as do disco. A floração ocorre entre Agosto e Outubro. O seu habitat é a orla marítima e zonas alagadas sob influência marítima como o sapal (Biorede1).

A espécie *Halimione portulacoides* (L.) Aellen, pertence à família *Chenopodiaceae*, é um cametófito lenhoso que pode atingir até 1,5 m de altura, perene, prostrado-farináceo, monóico. As suas folhas são opostas, lanceoladas a obovadas, inteiras e carnudas com pecíolo claro. Os caules são radicantes, prostrados ou erecto patentes, não articulados. As inflorescências são em cimeira paniculiforme e as flores são unissexuais, as masculinas têm cinco segmentos, perianto e cinco estames, sem apêndices, as femininas não têm perianto mas sim duas bractéolas persistentes e dois estigmas. O fruto é um aquénio sésil com bractéolas frutíferas, com um apêndice triangular no ápice. A sua floração dá-se entre Agosto e Novembro. Desenvolve-se no litoral e no sapal (Silva, 2000; Biorede2).



Figura 7. *Sarcocornia perennis*

A espécie *Sarcocornia perennis* (Miller) A.J. Scott pertence também à família *Chenopodiaceae* e é caracterizada como um cametófito lenhoso, com caules ramificados, ramos prostrado-ascendentes que crescem até 20 cm de altura. As suas folhas encontram-se reduzidas a uma escama aguda, de bordo hialino. Possui inflorescências articuladas e espiciforme, laterais ou terminais, formada por três flores na axila de cada bráctea. Brácteas opostas, soldadas, similares às folhas, constituindo a parte fértil. A flor central é ligeiramente maior que as laterais, com perianto carnudo, formado pela fusão de quatro tépalas. O seu fruto é um aquénio incluso no perianto frutífero. Produz sementes pardas com pêlos curvos e curvados. A floração dá-se entre Agosto a Novembro. Desenvolve-se no sapal e na margem das salinas (Silva, 2000; Biorede3).

Colheram-se três amostras compostas de cada espécie, com cerca de 10 indivíduos diferentes, em cada local de amostragem (S1, S2 e S3). As plantas foram imediatamente separadas em parte aérea e raiz para evitar a translocação de elementos.

Para a realização do ensaio de fitoestabilização utilizaram-se as espécies *Tamarix africana* Poir., *Salix salviifolia* Brot. e *Flueggea tinctoria* (L.) G.L. Webster, que foram cedidas pelo Viveiro Florestal do ISA. As plantas usadas resultaram da propagação por estaca de pés-mãe provenientes de

zonas não contaminadas: *S. salviifolia* da Bacia do Zêrere e as restantes da área da praia do Ribatejo em Constância. Antes do transplante estavam plantadas em substrato vegetal da marca Ecoveg misturado com vermiculite na proporção 3:1.

A espécie *Salix salviifolia*, também conhecida por salgueiro-branco, pertence à família *Salicaceae* e é um arbusto com crescimento até 6 m de altura. O seu tronco tem a casca cinzenta com pequenos sulcos longitudinais, perneadas levantadas e raminhos nodosos, pubescentes ou desprovidos de pêlos. As suas folhas são linear-lanceoladas a oblongas, acinzentadas e com as margens revolutas, tomentosas em ambas as páginas mas com pêlos mais densos na página inferior, assim como no pecíolo, que é ladeado por duas estípulas. As inflorescências são amentilhos., as flores masculinas têm dois estames livres ou ligeiramente aderentes na base e filamentos pubescentes, as femininas têm um pistilo pubescente e pedicelado. O fruto é uma cápsula tomentosa, a sua floração ocorre entre Janeiro e Março e dá fruto entre Fevereiro e Abril. É uma planta ripícola que se desenvolve nas margens dos cursos de água (Biorede 4).

A *Flueggea tinctoria* é um arbusto espinhoso de folha caduca, muito ramificado desde a base, que pode ter até 2 m de altura. Os ramos são de cor vermelho escuro e as folhas são alternas, simples, obovadas, obtusas ou emarginadas e glabras. É um arbusto dióico, as suas flores esverdeadas, solitárias ou agrupadas em fascículos, as flores masculinas são erecto-patentes e as femininas são pêndulas. A sua floração dá-se de Janeiro a Abril. Os seus frutos são cápsulas com três lóbulos. Desenvolve-se em leitos e barrancos secos, prefere solos de reacção ácida, bem drenados (Aránzazu e Arizpe, 2009).

A *Tamarix africana*, ou tamargueira, é um arbusto muito ramificado com folhas pequenas, escamiformes com limbo agudo, e com glândulas secretoras de sal que pertence à família das *Tamaricaceae*. Pode alcançar os 3 metros de altura e é frequente ultrapassarem os 100 anos de idade. A floração ocorre na primavera e no verão. Distribui-se geograficamente na Europa Ocidental, na bacia mediterrânica e em Marrocos. Em Portugal distribui-se a sul do rio Tejo, e a norte do país perto de cursos de água e no litoral (Biorede5).

As tamargueiras são espécies próprias de climas áridos e semi áridos, preferem climas quentes mas suportam relativamente bem o frio, requerem humidade no solo temporariamente. Encontram-se em ribeiras com diferentes regimes hídricos, distribuindo-se os indivíduos isoladamente ou em formações contínuas em função da disponibilidade da água, que pode ser salobra e salgada. É uma espécie de crescimento rápido tolerante aos ventos marítimos (Florestarnet1).

A capacidade da tamargueira para tolerar meios salinos deve-se à sua capacidade de excretar sais através das glândulas próprias para o efeito que existem nas suas folhas. A excreção de sais pelas glândulas salinas é considerada um mecanismo importante na contribuição da resistência das halófitas à salinidade. A sua principal função é excretar o excesso de iões indutores de *stress* que foram absorvidos pela planta (Manousaki *et al.*, 2008).

### 4.2.3. Água do Rio

Colheram-se quatro amostras com cerca de 100 L cada de água no Rio Coina, em Fevereiro (1AR), Março (2AR), Abril (3AR) e Maio (4AR), na maré vazante. As figuras 8 e 9 ilustram o local da colheita. As amostras destinaram-se à rega no ensaio de fitoestabilização (1AR a 4AR) e ao ensaio de lixiviação (1AR).



Figura 8. Local de colheita da água para rega e ensaios de lixiviação

## 4.2. Métodos

### 4.2.1. Caracterização dos materiais colhidos na lagoa

#### 4.2.1.1. Sedimentos

As amostras de sedimentos colhidas (S1, S2, S3 e S4) foram, cada uma delas, bem homogeneizadas e mantidas dentro de sacos de plásticos fechados para tentar manter-se a humidade que os sedimentos tinham no momento da colheita.

Fizeram-se duas sub-amostras de cada sedimento destinadas à sua caracterização: uma foi conservada a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  de modo a fixar as características do sedimento o mais próximo das condições de colheita; a segunda sub-amostra foi seca ao ar e crivada ( $<2\text{ mm}$ ). Não se identificaram elementos grosseiros, a segunda sub-amostra passou pelo crivo na totalidade.

O manuseamento e o tratamento da amostra S5 revelou-se bastante difícil. Este sedimento exalava um forte odor semelhante ao do alcatrão. Após um mês na tentativa de secar ao ar, não se obteve uma amostra seca que permitisse a sua crivagem. O seu manuseamento transmitia um óleo preto, muito aderente às mãos e a qualquer tipo de superfície e a sua lavagem só era possível com solventes (supergel). Centrifugou-se este sedimento para extrair-se a água de poro, e no filtro de papel que se usou para filtrar o sobrenadante ficava óleo (Figura 11). Para comparação apresenta-se também o filtro onde se filtrou o sobrenadante do sedimento S4.



**Figura 9.** Extração de água de poro dos sedimentos e o papel de filtro usado para filtrar a água. À esquerda óleo negro no papel de filtro do sedimento S5 e à direita o papel de filtro de cor clara do sedimento S4.

Como não foi possível crivar o sedimento S5, este não foi caracterizada para além do pH e da condutividade eléctrica (CE).

Para os restantes sedimentos, com a sub-amostra seca (fracção  $< 2\text{ mm}$ ) caracterizaram-se os parâmetros: pH e CE em água (1:2,5 *m/V*) por potenciometria (Póvoas e Barral, 1992), carbono orgâ-

nico (determinação por via seca com detecção do CO<sub>2</sub> por IV), P e K extraíveis pelo método de Égner-Riehm (1960), nitrogénio (nítrico e amoniacal) por espectrofotometria de absorção molecular no auto-analisador de fluxo segmentado, Skalar, precedido por digestão ácida em Micro Kjeldhal no caso do nitrogénio amoniacal; determinaram-se as concentrações totais de 50 elementos por ICP-MS e INAA após digestão com quatro ácidos, nos Laboratórios Actlabs (Activation Laboratories, 2014a).

Nas sub-amostras dos sedimentos S1, S2, S3 e S4 conservadas a -20 °C determinou-se o Fe presente nos óxidos de Fe não cristalinos pelo método de Schwertmann (1964) e nos óxidos de Fe totais, isto é, cristalinos e não cristalinos pelos métodos de De Endredy (1963) e Mehra e Jackson (1960), o Mn nos óxidos de Mn pelo método de (Chao, 1972) e fez-se a extração da fracção disponível dos elementos pelo método Rhizo (Feng *et al.*, 2005). A solução aquosa extractante do método Rhizo é composta pela mistura de ácidos acético, láctico, cítrico, málico e fórmico, e a composição e a concentração desta solução (10 mmol L<sup>-1</sup>) pretendem simular o ambiente da rizoesfera.

Extraiu-se água de poro do sedimento S4 por centrifugação. A água de poro é aquela que está directamente disponível nos sedimentos para ser absorvida pelas plantas e, eventualmente, ser transferida para a água do rio.

Nas soluções aquosas das duas extracções anteriores determinou-se a concentração dos elementos químicos (50 elementos) por ICP-MS nos Laboratórios Actlabs (Activation Laboratories, 2014b).

#### 4.2.1.2. Plantas do sapal

As plantas colhidas na lagoa, separadas em parte aérea e raíz, foram lavadas em água da torneira muito abundante, passadas por água desionizada, e as raízes foram introduzidas num banho assistido por ultrasons para remover resíduos alaranjados indicadores da presença de precipitados de Fe, ilustrados na figura 10.

Depois de retirado o excesso de água, as amostras foram pesadas, secas na estufa a 40 °C até peso constante e moídas. Foram caracterizadas através de análise multi-elementar para 50 elementos por ICP-MS nos laboratórios Actlabs (Activation Laboratories, 2014c).



Figura 10. Precipitados de óxidos de ferro nas raízes de *Aster tripolium*

#### **4.2.1.3. Água do rio Coina**

Fizeram-se amostras compósitas representativas de cada colheita de água, 1AR, 2AR, 3AR e 4AR, tendo-se medido o pH e a CE antes e após a sua filtração numa unidade de filtração miliporo. Das amostras filtradas separaram-se duas sub-amostras de 500 e 50 ml em recipientes de plástico. As amostras de 50 ml foram acidificadas com algumas gotas de ácido nítrico até se atingir  $\text{pH} < 2$  e destinaram-se à análise química multielementar nos laboratórios Actlabs (Activation Laboratories, 2014b). A sub-amostra não acidificada destinou-se à análise de aniões. As sub-amostras foram conservadas no frio à temperatura entre 5 a 10 °C. As amostras 1AR e 4AR foram analisadas no laboratório de química inorgânica da Universidade de Aveiro para  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  por titulação ácido base e  $\text{Cl}^-$  por potenciometria. Uma análise preliminar colorimétrica indicou a ausência de fosfatos.

#### **4.2.1.4. Substrato vegetal das plantas para transplante**

O substrato vegetal Ecoveg foi seco em estufa a 40 °C, moído, e analisado para 50 elementos por ICP-MS nos laboratórios Actlabs (Activation Laboratories, 2014a).

### **4.2.2. Ensaio experimentais**

Os ensaios que se descrevem seguidamente foram realizados no Horto de Química Agrícola Boaventura de Azevedo situado no Instituto Superior de Agronomia.

#### **4.2.2.1. Ensaio de lixiviação**

Construíram-se oito reactores a partir de garrafas de plástico de 1,5 L, às quais se cortou o fundo. No gargalo colocou-se algodão e gaze, para se evitar perdas de sedimento ao longo do ensaio. Os reactores foram colocados em suportes, fechados na parte inferior com a respectiva rolha e com um recipiente colocado na parte inferior como colector de eventuais perdas de líquido. Cada reactor foi preenchido com 1,6 kg de sedimento húmido (aproximadamente o mesmo grau de humidade aquando da colheita), ficando quatro reactores com sedimento S4 e quatro reactores com sedimento S5 (quatro repetições) (Figura 11). Mantiveram-se tapados a fim de manter, tanto quanto possível, as condições de humidade que o sedimento apresentava no campo. Em cada reactor adicionaram-se, na parte superior do sedimento, 200 ml da água 1AR que se deixaram percolar através do sedimento durante 24 h, sendo recolhidos os lixiviados em recipientes individuais. Este ensaio de lixiviação foi repetido cinco vezes ao longo do tempo: nos tempos zero, 14, 28, 49 e 77 dias. Assim, para cada ensaio de lixiviação resultou um grupo de quatro amostras para cada sedimento. A cada grupo de amostras foi dada a designação A, B, C, D e E, respectivamente para os tempos referidos. Entre ensaios as amostras foram conservadas sempre húmidas.



Figura 11. Disposição dos reactores usados no ensaio de lixiviação

Ao fim de 49 dias as amostras do sedimento S5 deixaram de drenar e terminou-se a experiência para este sedimento.

O volume dos lixiviados recolhidos foi medido e em seguida os lixiviados foram filtrados em filtro miliporo ( $< 45 \mu\text{m}$ ) em sistema de vácuo. No filtrado mediu-se o pH e a CE. Separaram-se 50 ml de cada amostra, que se acidificaram com algumas gotas de ácido nítrico até se atingir  $\text{pH} < 2$ . Todas as amostras foram refrigeradas entre 5 a  $10 \text{ }^\circ\text{C}$ .

As amostras dos grupos A, C, D e E foram analisadas no laboratório de química inorgânica da Universidade de Aveiro para a quantificação de carbonatos e sulfatos por titulação ácido-base e cloretos por potenciometria. As amostras acidificadas foram analisadas por ICP-MS para 50 elementos nos laboratórios Actlabs (Activation Laboratories, 2014b). Devido a restrições orçamentais foi necessário excluir um grupo das análises. Excluiu-se o grupo B por não apresentar diferenças significativas com os grupos C e D para a condutividade eléctrica (os critérios de exclusão seriam diferenças estatisticamente significativas para um ou ambos os parâmetros medidos até à data, pH e CE).

#### 4.2.2.2. Ensaio de fitoestabilização

O ensaio de fitoestabilização teve início a 15 de Fevereiro de 2012 e durou 97 dias. Para este ensaio utilizou-se o sedimento S4, água para a irrigação 1AR, 2AR, 3AR e 4AR, 37 exemplares de *Tamarix africana*, 53 de *Salix salviifolia* e 53 de *Flueggea tinctoria*. Fizeram-se quatro grupos com quatro repetições cada, um grupo de controlo e um grupo para cada espécie. Cada grupo consistia em quatro vasos com cinco plantas em cada vaso, excepto o grupo controlo 1 que permaneceu sem plantas. Fez-se também um segundo grupo de controlo (controlo 2) com 20 exemplares de *T. africana* que permaneceram no seu substrato de origem, num tabuleiro de sementeira (alvéolos com  $160 \text{ cm}^3$ ) que foi regado diariamente com 200-500 ml de água desionizada. Preencheu-se cada vaso com aproximadamente 16 kg de sedimento. Os vasos utilizados possuíam uma abertura no fundo e por esse motivo foi introduzida uma rede de plástico antes de se colocar o sedimento para prevenir perdas e para permitir a entrada de água. Os vasos foram colocados sobre tabuleiros com água colhida no rio Coia até

2,5- 4,5 cm de altura durante todo o ensaio, para tentar reproduzir as condições dos sedimentos na lagoa. As plantas foram retiradas do substrato vegetal, lavadas com água da torneira, seguida de uma passagem por água desionizada, e foram introduzidas no sedimento, nos vasos respectivos. A figura 12 ilustra os vasos com plantas, dentro dos tabuleiros com água, no início do ensaio.



**Figura 12. Início do ensaio de fitoestabilização. Os quatro vasos situados à frente correspondem ao grupo *Tamarix africana* e o grupo *Flueggea tinctoria* está situado ao fundo.**

Nos vinte dias iniciais do ensaio regou-se cada vaso com 130 ml de água do rio, mas ao fim de oito dias do início da experiência as espécies *S. salviifolia* e *F. tinctoria* começaram a secar. Foram substituídas, mas desta vez lavaram-se as raízes com menos intensidade, deixando-se vestígios de substrato vegetal nas raízes para permitir uma melhor adaptação das plantas ao sedimento. Ao fim de oito dias as novas plantas não se adaptaram e secaram. Para tentar perceber a causa da morte das plantas, averiguou-se o efeito da água de rega colhida no rio Coina sobre as três espécies. Regaram-se alguns exemplares de reserva, plantados numa mistura de substrato vegetal com vermiculite em tabuleiros de sementeira, com a água 2AR. As plantas não mostraram, aparentemente, sinais de *stress* devido à salinidade e não secaram. Utilizaram-se estas plantas para substituir aquelas que tinham secado nos vasos com sedimento, mas ao fim de oito dias morreram. Prosseguiu-se a experiência apenas com *T. africana*, a única espécie que se adaptou ao sedimento. Mesmo assim, foi necessário substituir dois exemplares que secaram ao fim de 10 dias de ensaio.

A partir dos 20 dias de ensaio até aos 60 dias regaram-se os vasos com *T. africana* e os vasos do controlo 1 com 500 ml de água do rio e a partir daí até ao final do ensaio regaram-se com 750 ml de água, sempre com água colhida no rio Coina.

Ao fim de 97 dias deu-se por terminado o ensaio e colheram-se as plantas, incluindo as raízes, dos vasos com sedimento e as do grupo de controlo 2.

Separou-se a parte aérea da raíz, lavando-se ambas as partes em água da torneira abundante, seguida de uma passagem final por água desionizada. Foi retirado o excesso de água das plantas, depois foram pesadas e secas em estufa a 40°C até massa constante. Foram novamente pesadas, moídas e analisadas por ICP-MS nos laboratórios Actlabs (Activation Laboratories, 2014c) para 50 elementos. Removeu-se uma camada de sedimento até à profundidade atingida pelas raízes das plantas (cerca de 20 cm) em cada um dos vasos. No grupo de controlo 1 removeu-se a camada superior de sedimento até à mesma profundidade. Depois de se homogeneizar cada amostra, extraiu-se de cada uma delas água de poro por centrifugação, que foram igualmente analisadas nos laboratórios Actlabs por ICP-MS para os mesmos elementos (Activation Laboratories, 2014b).

#### 4.2.2.3. Excreções salinas nas folhas de *T. africana*

Plantaram-se cinco exemplares de *T. africana* num vaso com sedimento S4 que se regaram diariamente com 250 ml de água 1AR durante 47 dias. No final deste período cortou-se a parte aérea com o objectivo de quantificar os elementos químicos presentes nos sais formados à superfície das folhas (Figura 13). Lavaram-se as amostras das folhas nos ramos e raminhos numa solução de HNO<sub>3</sub> a 0,01%, filtrou-se a solução resultante para um balão volumétrico de 250 ml e preencheu-se com a solução de lavagem. As amostras foram analisadas por ICP-MS para 50 elementos nos laboratórios Actlabs (Actlabs Laboratories, 2014b).



Figura 13. Sais formados na superfície das folhas de *Tamarix africana*

#### 4.2.3. Análise estatística dos dados

A análise estatística dos dados foi efectuada através do *software* Statistix 10 e da folha de cálculo Excel, consistindo nos descritivos básicos e sempre que aplicável na análise de variância (ANOVA) seguida do teste de Tukey (HSD) a um nível de significância de 5%.

## 5. Resultados e Discussão

### 5.1. Estudo biogeoquímico do sapal

O estudo biogeoquímico do sapal foi feito do seguinte modo: analisaram-se três espécies de plantas halófitas e o respectivo rizosedimento provenientes de três locais de amostragem no interior da lagoa, para se avaliar o grau de contaminação dos sedimentos e o papel destas espécies na fitoestabilização do local contaminado.

#### 5.1.1. Sedimentos

As análises realizadas aos sedimentos foram feitas com o objectivo de se determinar as concentrações dos elementos químicos neles presentes e que poderão ser nocivos para o biota (concentração total e na fracção disponível) e as características dos sedimentos que influenciam a transferência dos elementos químicos para a água e para as plantas que se desenvolvem no local de estudo.

##### 5.1.1.1. Características dos sedimentos

No quadro 1 estão apresentadas as características dos sedimentos colhidos na lagoa, embora o sedimento S4 assumira importância apenas nos ensaios de fitoestabilização e lixiviação. Para o estudo biogeoquímico do sapal importam os restantes, S1, S2 e S3, que correspondem aos três locais de amostragem onde foram também colhidas plantas.

**Quadro 1. Caracterização dos sedimentos – pH (H<sub>2</sub>O); condutividade eléctrica (CE); carbono orgânico (C<sub>org</sub>); fósforo extraível (P); potássio extraível (K); nitrogénio amoniacal (N-NH<sub>4</sub>); nitrogénio nítrico (N-NO<sub>3</sub>); ferro nos óxidos de ferro não cristalinos (Fe (NC)) e totais (Fe (T1); Fe (T2)); manganês nos óxidos de manganês (Mn)**

Sedimentos	CE	C <sub>org</sub>	P	K	N-NH <sub>4</sub>	N-NO <sub>3</sub>	Fe (NC)	Fe (T1*)	Fe (T2*)	Mn	
	pH	dS m <sup>-1</sup>	g kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	g kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	g kg <sup>-1</sup>	g kg <sup>-1</sup>	g kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>
S1	7,1	11,7	160	80	1,2	28	8,9	145,4	133,7	147,8	134,4
S2	6,8	7,2	265,1	98,8	1,1	7,8	0,4	65,5	101,6	77,2	12,7
S3	7	8,5	248	78,1	1	7	0,4	98,7	124,6	67,4	24,9
S4	7,2	18,5	147,8	62,8	1,2	11	0,3	167,5	169,4	209	52,7

\*T1 e T2 referem-se às metodologias De Endredy (1963) e Mehra e Jackson (1960), respectivamente.

Os valores de pH dos sedimentos permitem classificá-los como neutros (Varenes, 2003). A água do estuário traz consigo quantidades elevadas de Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> e K<sup>+</sup>, que exercem um efeito tampão face ao aumento do pH (Du Laing, 2009).

Em planícies aluviais, a acumulação de metais e a ocorrência dos processos que afectam a mobilidade e disponibilidade dos metais são determinados pela sua topografia (Du Laing, 2009). Este facto pode explicar as variações de alguns dos parâmetros avaliados, tais como a condutividade eléctrica (CE) e o carbono orgânico (C<sub>org</sub>). Embora não exista grande variação entre as cotas dos locais de

amostragem, comparando os locais S1 e S2, deduz-se no local que o primeiro terá uma duração de alagamento inferior à do segundo. Isto pode explicar os valores da CE, pois entre marés, a evaporação da superfície pode levar à acumulação de sais. Solos com  $CE > 3,2 \text{ dS m}^{-1}$  num extracto de solo em água 1:2 são classificados como muito fortemente salinos (LQARS, 2000). Nos sedimentos a CE foi determinada em água na proporção 1:2,5, mas ainda assim, os valores determinados são muito superiores.

Nos solos em geral, concentrações de carbono orgânico total (COT)  $> 60 \text{ g kg}^{-1}$  colocam-nos na classe de COT muito alto (LQARS, 2000). As concentrações de  $C_{\text{org}}$  nos sedimentos são muito superiores, o que se deverá à reduzida mineralização da matéria orgânica naquele que é um ecossistema com produtividade muito elevada (Sousa *et al.*, 2010). De facto, os valores mais elevados encontram-se no local que está quase permanentemente alagado.

As concentrações de P e K extraíveis colocam os sedimentos, quando comparados com os solos, na classe de fertilidade muito alta (LQARS, 2000), permitindo o desenvolvimento de vegetação, neste caso halófitas. O potássio terá origem principalmente na água do estuário, sendo adsorvido no complexo de troca dos minerais argilosos, e alguma parte poderá ter origem na mineralização da matéria orgânica. O fósforo poderá ter origem também na mineralização de resíduos orgânicos, bem como nos resíduos siderúrgicos, pois o fósforo está presente em minerais como a apatite e a lazulite, constituintes do minério proveniente das minas de Moncorvo, utilizado como matéria-prima no alto forno da Ex-Siderurgia Nacional.

Os valores de nitrogénio amoniacal são superiores aos de nitrogénio nítrico, o que é normal pois, citando Varennes (2003), “*O nitrogénio mineral presente nos solos diz respeito sobretudo ao ião amónio fixado nos minerais argilosos*”. O nitrogénio nítrico é extremamente móvel em água e não é susceptível de ser retido pelo complexo de adsorção do solo, nem reage com outros constituintes da solução do solo para dar origem a compostos insolúveis ou de solubilidade mais reduzida. Devido a esta mobilidade está sujeito a perdas por percolação (Dias, 1997). Pelo contrário o nitrogénio amoniacal é facilmente retido pelo complexo de adsorção do solo, sendo transformado em nitrato por bactérias nitrificantes, disponibilizando-os para as plantas.

A quantificação do Fe presente nos óxidos de Fe totais revelou-se difícil pelo método de De Endredy (1963) tendo por isso sido necessárias várias repetições e o recurso a outra metodologia (Mehra e Jackson, 1960). A concentração de Fe associado aos óxidos de Fe era de tal modo elevada nos sedimentos, que durante a sua extracção, a solução extractante (solução de ácido oxálico e oxalato de amónio a pH 3,2) ficou saturada, levando à precipitação do Fe na forma de oxalato de Fe (Figura 14). Para evitar esta situação foi necessário reduzir a massa de sedimento indicada na metodologia de 1,3 g para 0,25 g e repetir a extracção.



**Figura 14. Formação de precipitados de oxalato de ferro durante a extracção de óxidos do Fe dos óxidos de Fe totais, denunciada pela coloração amarelada no sedimento no fundo do tubo de centrífuga.**

O Fe presente nos sedimentos terá origem na fracção mineral dos sedimentos, integrando a estrutura dos silicatos, mas sobretudo nos resíduos siderúrgicos. A figura B do anexo I é ilustrativa da presença de óxidos de Fe na área, denunciada pela coloração laranja/avermelhada.

O ferro presente encontra-se associado principalmente à fracção não cristalina dos óxidos de Fe (entre 80 a 98% do Fe nos óxidos de Fe totais – fracção cristalina + fracção não cristalina), o que pode ter implicações na capacidade de imobilização de elementos químicos potencialmente contaminantes. Para além das cargas de natureza variável, os óxidos de Fe não cristalinos apresentam uma superfície específica superior à dos óxidos de Fe cristalinos (Kabata-Pendias, 2004).

Os óxidos de Mn estão presentes em menor quantidade mas podem ser importantes na imobilização de contaminantes (espécies catiónicas) devido à elevada superfície específica, a qual em função do tipo de óxido e da sua dimensão pode atingir valores relativamente altos (entre 32 a 300 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (Kabata-Pendias, 2004)).

### **5.1.1.2. Concentração dos elementos no sedimento total e na fracção disponível**

Quando se consideram os efeitos tóxicos possíveis dos metais no ecossistema de sapal, as suas formas químicas são mais importantes do que a sua quantidade total, pois aquelas são responsáveis pela sua biodisponibilidade para as plantas e a sua entrada na cadeia alimentar (Reboreda e Caçador, 2007b).

Da análise multi-elementar realizada aos sedimentos e às soluções aquosas da extracção Rhizzo resultaram as concentrações totais e disponíveis de alguns elementos, seleccionados de acordo com a sua concentração nos sedimentos, pelos seus efeitos negativos sobre o ambiente, e após uma comparação com os valores máximos recomendáveis segundo o Decreto-lei nº 118/2006 e com os valores ISQG (Interim Sediment Quality Guideline, que corresponde ao limiar abaixo do qual não são esperados efeitos biológicos adversos) e PEL (probable effect level, que define o nível acima do qual é esperado que os efeitos adversos ocorram frequentemente) segundo a legislação do Canadá (CCME, 1997), que se escolheu em virtude da falta de linhas de orientação nacionais que permitam a classificação deste sedimento em função das concentrações de metais e metalóides que apresenta, e ainda.

Calculou-se também o quociente da concentração disponível sobre a concentração total, expresso em percentagem para cada elemento para quantificar o potencial da sua mobilização. Os resultados estão apresentados no quadro 2.

**Quadro 2. Concentração (mg kg<sup>-1</sup> de matéria seca) total dos elementos químicos nos sedimentos S1, S2 e S3 e na respectiva fracção disponível, quociente disponíveis/totais (%)**

Elementos químicos	Total			Fracção disponível			Disponíveis/totais		
	S1	S2	S3	S1	S2	S3	S1	S2	S3
Al	59100	51500	52000	42	59,4	70,3	0,07	0,12	0,14
As	52,4	54,1	69,1	0,13	0,16	0,21	0,25	0,30	0,30
Cd	3,1	22,3	20,5	0,02	0,05	0,08	0,65	0,22	0,39
Cr	648	809	883	0,26	1,31	1,84	0,04	0,16	0,21
Cu	194	163	118	0,54	0,13	0,14	0,28	0,08	0,12
Fe	175000	121000	162000	505,4	379,1	416,4	0,29	0,31	0,26
Mn	1010	607	826	31	4,7	9,2	3,07	0,77	1,11
Mo	26	14	11	0,05	0,03	0,03	0,19	0,21	0,27
Ni	51	43	36	0,46	0,33	0,37	0,90	0,77	1,03
Pb	835	3410	4030	0,27	1,77	2,1	0,03	0,05	0,05
U	6,3	4,4	5,9	0,17	0,36	0,41	2,70	8,18	6,95
V	111	93	103	0,06	0,07	0,1	0,05	0,08	0,10
Zn	3060	4320	4350	24	70,6	88,7	0,78	1,63	2,04
Ca	5600	4600	4000	580,6	289,6	339,6	10,37	6,30	8,49
K	14500	12500	14200	433,5	344*	381,2	2,99	2,75	2,68
Mg	7900	6400	7100	586,2	344*	410,8	7,42	5,38	5,79
Na	9300	6900	7800	3251,5	1975,2	2433,4	34,96	28,63	31,20

\* Limite superior da gama analítica

De acordo com o decreto-lei n° 118/2006 os sedimentos excedem os valores limite de Cd (4 mg kg<sup>-1</sup>) excepto no sedimento S1, Pb (450 mg kg<sup>-1</sup>), Zn (450 mg kg<sup>-1</sup>) e Cr (300 mg kg<sup>-1</sup>). De acordo com a legislação do Canadá para sedimentos marinhos (CCME, 1997) os sedimentos apresentam igualmente concentrações de elementos acima das concentrações ISQG (Interim Sediment Quality Guideline, que corresponde ao nível abaixo do qual não são esperados efeitos biológicos adversos) e PEL (probable effect level, que define o nível acima do qual é esperado que os efeitos adversos ocorram frequentemente) para os elementos As (ISQG = 7,24 mg kg<sup>-1</sup> e PEL = 41,6 mg kg<sup>-1</sup>), Cd (ISQG = 0,7 mg kg<sup>-1</sup>; PEL = 4,2 mg kg<sup>-1</sup>), Cr (ISQG = 52,3 mg kg<sup>-1</sup>; PEL = 160 mg kg<sup>-1</sup>), Cu (ISQG = 18,7 mg kg<sup>-1</sup>; PEL = 108 mg kg<sup>-1</sup>), Pb (ISQG = 30,2 mg kg<sup>-1</sup>; PEL = 102 e Zn (ISQG = 124 mg kg<sup>-1</sup>; PEL = 271 mg kg<sup>-1</sup>). Consequentemente, os sedimentos estudados podem considerar-se contaminados.

Os elementos químicos que apresentam as concentrações mais elevadas nos sedimentos são (valores máximos): Fe (175 g kg<sup>-1</sup>), Al (59,1 g kg<sup>-1</sup>), K (14,5 g kg<sup>-1</sup>), Na (9,3 g kg<sup>-1</sup>), Mg (7,9 g kg<sup>-1</sup>), Ca (5,6 g Kg<sup>-1</sup>), Zn (4,35 g kg<sup>-1</sup>), Pb (4,03 g kg<sup>-1</sup>) Mn (1,01 g kg<sup>-1</sup>), e o Cr (0,88 g kg<sup>-1</sup>).

As diferenças entre as concentrações totais dos elementos nos sedimentos colhidos nos três locais de amostragem devem-se provavelmente à composição heterogénea dos sedimentos, pois a lagoa recebeu deposições de resíduos diferentes, provenientes de diferentes indústrias, em momentos diferentes, e por isso, com composição variada.

Os elementos mais disponíveis para as plantas são o Na ( $3,25 \text{ g kg}^{-1}$ ), seguido pelo Mg ( $582,6 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Ca ( $580,6 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Fe ( $505,4 \text{ mg kg}^{-1}$ ), K ( $433,5 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Zn ( $88,7 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Al ( $70,3 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e o Mn ( $31 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

Os valores do quociente concentração de elementos disponíveis/ concentração total revelam que a mobilidade dos contaminantes é relativamente baixa, situando-se na maior parte dos casos abaixo de 1%.

Na lagoa os contaminantes metálicos encontram-se imobilizados no sedimento e parecem estar relativamente pouco disponíveis para as plantas, muito provavelmente devido às elevadas concentrações de matéria orgânica e de óxidos de Fe não cristalino. Os óxidos de Mn (estes em concentração relativamente baixa, quadro 1) podem também ser responsáveis pela retenção dos elementos químicos.

De facto, as concentrações dos elementos químicos na fracção disponível, extraída com a solução Rhizzo, relativamente às concentrações totais dos mesmos elementos indica que estes estão pouco disponíveis para as plantas.

## **5.1.2. Plantas colhidas no sapal**

As análises realizadas às plantas permitem saber quais os elementos que são mais absorvidos pelas plantas, e em que compartimento são armazenadas dando uma indicação do seu papel na fitoestabilização do local de estudo.

### **5.1.2.1. Análise multi-elementar**

As concentrações de elementos químicos presentes nas raízes e na parte aérea das plantas colhidas na lagoa estão apresentadas no quadro 3.

**Quadro 3. Concentração (mg kg<sup>-1</sup> de massa seca) de alguns elementos químicos na parte aérea e na raiz das plantas do sapal.**

Elementos químicos	Parte aérea			Raiz		
	<i>A. tripolium</i>	<i>H. portulacoides</i>	<i>S. perennis</i>	<i>A. tripolium</i>	<i>H. portulacoides</i>	<i>S. perennis</i>
Al	450 ± 58 <sup>a</sup>	497 ± 409 <sup>a</sup>	436 ± 109 <sup>a</sup>	1195 ± 224 <sup>a</sup>	2433 ± 612 <sup>a</sup>	1325 ± 643 <sup>a</sup>
As	0,5 ± 0,1 <sup>a</sup>	0,6 ± 0,3 <sup>a</sup>	0,5 ± 0,1 <sup>a</sup>	8 ± 5 <sup>a</sup>	10 ± 4 <sup>a</sup>	5 ± 3 <sup>a</sup>
Ca	3505 ± 297 <sup>a</sup>	3821 ± 665 <sup>a</sup>	5198 ± 1539 <sup>a</sup>	3590 ± 512 <sup>a</sup>	4249 ± 1181 <sup>a</sup>	3674 ± 1789 <sup>a</sup>
Cd	0,3 ± 0,1 <sup>a</sup>	0,2 ± 0,1 <sup>a</sup>	0,1 ± 0,03 <sup>a</sup>	2 ± 1,6 <sup>a</sup>	5 ± 4,5 <sup>a</sup>	6 ± 7 <sup>a</sup>
Cr	2,4 ± 0,5 <sup>a</sup>	2,5 ± 1,9 <sup>a</sup>	2,3 ± 0,2 <sup>a</sup>	16 ± 8 <sup>a</sup>	25 ± 4 <sup>a</sup>	14 ± 8 <sup>a</sup>
Cu	8 ± 2 <sup>a</sup>	4 ± 1,3 <sup>b</sup>	6 ± 1,5 <sup>ab</sup>	30 ± 5 <sup>a</sup>	52 ± 12 <sup>a</sup>	49 ± 20 <sup>a</sup>
Fe	841 ± 114 <sup>a</sup>	949 ± 680 <sup>a</sup>	805 ± 147 <sup>a</sup>	13931 ± 7282 <sup>a</sup>	13595 ± 6115 <sup>a</sup>	6765 ± 3525 <sup>a</sup>
K *	3110 ± 604 <sup>a</sup>	2405 ± 333 <sup>a</sup>	2037 ± 460 <sup>a</sup>	2325 ± 478 <sup>a</sup>	1536 ± 235 <sup>ab</sup>	1320 ± 205 <sup>b</sup>
Li	2 ± 0,5 <sup>a</sup>	2 ± 0,9 <sup>a</sup>	1,7 ± 0,4 <sup>a</sup>	2,3 ± 0,2 <sup>a</sup>	4 ± 0,9 <sup>a</sup>	2,4 ± 1,1 <sup>a</sup>
Mg *	3109 ± 604 <sup>a</sup>	2405 ± 333 <sup>a</sup>	2037 ± 460 <sup>a</sup>	2325 ± 478 <sup>a</sup>	1536 ± 235 <sup>ab</sup>	1319 ± 205 <sup>b</sup>
Mn	25 ± 8 <sup>a</sup>	30 ± 6,5 <sup>a</sup>	34 ± 11 <sup>a</sup>	107 ± 55 <sup>a</sup>	68 ± 20 <sup>a</sup>	48 ± 17 <sup>a</sup>
Mo	0,7 ± 0,1 <sup>a</sup>	0,2 ± 0,1 <sup>b</sup>	0,2 ± 0,04 <sup>b</sup>	1,8 ± 0,1 <sup>a</sup>	1,3 ± 0,4 <sup>ab</sup>	0,9 ± 0,3 <sup>b</sup>
Na	73617 ± 17140 <sup>a</sup>	51506 ± 6539 <sup>a</sup>	42803 ± 12286 <sup>a</sup>	31338 ± 8739 <sup>a</sup>	9976 ± 217 <sup>b</sup>	12137 ± 116 <sup>b</sup>
Ni	1 ± 0,2 <sup>a</sup>	0,9 ± 0,4 <sup>a</sup>	1,1 ± 0,2 <sup>a</sup>	2,1 ± 0,4 <sup>a</sup>	3,5 ± 0,8 <sup>a</sup>	2,5 ± 0,8 <sup>a</sup>
Pb	7 ± 1,2 <sup>a</sup>	7 ± 2,3 <sup>a</sup>	5,4 ± 1,2 <sup>a</sup>	81 ± 51,0 <sup>a</sup>	312 ± 124 <sup>a</sup>	105,1 ± 104 <sup>a</sup>
U	0,06 ± 0,01 <sup>a</sup>	0,05 ± 0,02 <sup>a</sup>	0,09 ± 0,01 <sup>a</sup>	0,3 ± 0,04 <sup>a</sup>	0,4 ± 0,2 <sup>a</sup>	0,3 ± 0,1 <sup>a</sup>
V	1,1 ± 0,1 <sup>a</sup>	1,2 ± 0,8 <sup>a</sup>	1,3 ± 0,3 <sup>a</sup>	5,1 ± 1,2 <sup>a</sup>	8,8 ± 2,9 <sup>a</sup>	4,8 ± 2,4 <sup>a</sup>
Zn	85 ± 9 <sup>a</sup>	68 ± 17 <sup>ab</sup>	49 ± 1,6 <sup>b</sup>	455 ± 171 <sup>a</sup>	2137 ± 851 <sup>a</sup>	1438 ± 924 <sup>a</sup>

Em cada coluna, média (n=3) ± desvio padrão. Letras iguais na mesma linha indicam que não existem diferenças significativas entre espécies (p < 0,05, Teste de Tukey HSD)

\*limite superior da gama analítica

Os elementos químicos mais abundantes nas plantas, tanto na parte aérea como na raiz são justamente aqueles que apresentam maior concentração na fracção disponível do solo, com excepção do Pb que é acumulado na raiz, apesar da sua baixa disponibilidade em comparação com outros elementos: Na, Fe, Ca, Mg, K, Al, Zn e Mn.

Para a maioria dos elementos químicos, não existem diferenças significativas nas suas concentrações entre as três espécies.

Observa-se também que as concentrações de elementos químicos nas raízes das três espécies são superiores às concentrações dos mesmos elementos nas respectivas partes aéreas. Vários estudos realizados em sapais do estuário do Tejo (Caçador, 1994; Reboreda e Caçador, 2007b; Caetano *et al.*, 2008; Caçador *et al.*, 2009), cujos sedimentos apresentam contaminações variáveis de elementos químicos tais como As, Cd, Cr, Pb, entre outros, concluem que as espécies de sapal são capazes de absorver estes elementos e que as suas concentrações nas raízes são superiores às encontradas na parte aérea, ou seja retêm os elementos principalmente ao nível das raízes.

Um estudo realizado por Caetano *et al.* (2008) em sedimentos do sapal do Rosário, no estuário do Tejo, que apresentam concentrações totais superiores de Zn ( $\approx 6000 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Cu ( $\approx 360 \text{ mg kg}^{-1}$ ), e As ( $\approx 1200 \text{ mg kg}^{-1}$ ), mas também concentrações de Mn, Cr, Ni e Cd iguais ou inferiores às apresenta-

das no presente trabalho, conclui que a espécie *Sarcocornia fruticosa* exibe uma forte capacidade de absorver Zn, Cu, As e Cd dos sedimentos, retendo estes elementos principalmente na raiz. Estes autores determinaram concentrações de Mn, Zn, Cr, Ni e Cu na parte aérea de *S. fruticosa* inferiores ou equivalentes aos determinados em *S. perennis* colhidas na lagoa (quadro 3). Porém, nas raízes as concentrações de Zn (100-11017 mg kg<sup>-1</sup>), Ni (15-41 mg kg<sup>-1</sup>), Cu (141-355 mg kg<sup>-1</sup>), As (106-1202 mg kg<sup>-1</sup>) e Cd (8,6-38 mg kg<sup>-1</sup>) são muito superiores aos valores das concentrações dos mesmos elementos nas raízes de *S. perennis* analisadas no presente estudo. Embora pertençam ao mesmo género parece haver diferenças entre espécies relativamente ao seu comportamento em ambientes contaminados.

Num estudo referente a três sapais do estuário do Tejo, com diferentes níveis de contaminação, Caçador (1994) determinou concentrações de Cd, Cu, Pb e Zn na parte aérea e nas raízes de *H. portulacoides*. Esta espécie mostra um comportamento semelhante ao observado no presente trabalho, com concentrações de elementos químicos superiores na raiz, relativamente às concentrações dos mesmos elementos na parte aérea. Os valores das concentrações determinados por aquele autor na parte aérea e nas raízes das plantas analisadas são semelhantes aos determinados para a mesma espécie no presente trabalho, com excepção do Zn na raiz, cuja concentração é muito inferior (cerca de 3,5 vezes, quadro 3).

Para se avaliar a relação entre as concentrações de elementos químicos nas plantas e nos sedimentos, calcularam-se coeficientes de correlação, cujos resultados se apresentam no quadro 4.

Calcularam-se os coeficientes de correlação entre:

- As concentrações de elementos químicos na parte aérea e as concentrações totais de elementos químicos nos sedimentos;
- As concentrações de elementos químicos na parte aérea e na raiz das plantas e as concentrações de elementos químicos na fracção disponível.

**Quadro 4. Coeficientes de correlação (r) entre as concentrações de elementos químicos nas plantas (parte aérea e raíz) e as concentrações dos mesmos elementos nos sedimentos (totais e fracção disponível)**

Elementos químicos	r			
	Parte aérea e fracção total	Parte aérea e fracção disponível	Raíz e fracção total	Raíz e fracção disponível
Al	-0,746	-0,589	-0,996	-0,993
As	<b>0,839</b>	<b>0,922</b>	0,660	0,782
Ca	-0,979	-0,656	-0,428	-0,888
Cd	-0,913	-0,575	0,466	<b>0,854</b>
Cr	<b>0,820</b>	<b>0,833</b>	0,457	0,436
Cu	0,486	<b>0,920</b>	-0,993	-0,710
Fe	0,048	-0,476	-0,757	-0,986
K	-0,582	-0,952	-0,511	-0,922
Mg	-0,864	-0,952	-0,818	-0,922
Mn	-0,512	-0,814	-0,158	-0,541
Mo	-0,413	-0,055	-0,881	-0,993
Na	-0,906	-0,947	-0,610	-0,693
Ni	-0,791	-0,097	-0,574	-0,990
Pb	<b>0,935</b>	<b>0,930</b>	<b>0,974</b>	<b>0,970</b>
U	0,474	0,523	-0,476	<b>0,999</b>
V	-0,320	<b>0,995</b>	-0,858	0,695
Zn	0,161	0,129	0,773	-0,558

Os resultados da segunda coluna (concentração dos elementos na parte aérea e concentração total nos sedimentos) indicam correlações fortes positivas para os elementos As, Cr e Pb, correlações fortes negativas para os elementos Na, Mg, Ca, Ni e Cd e moderadamente negativa para o Al na fracção total dos sedimentos.

Entre as concentrações dos elementos químicos nas raízes e nos sedimentos obtiveram-se correlações positivas moderadamente fortes para o Zn e forte para o Pb, e correlações fortes negativas para os elementos Mg, Al, V, Fe, Cu e Mo, ou seja, de um modo geral o aumento das concentrações de elementos nas raízes não está relacionada com aumentos nas concentrações totais nos sedimentos.

Quanto às concentrações de elementos químicos nas raízes e na fracção disponível dos sedimentos há correlações fortemente positivas com o As, Cd, Pb e U, e correlações fortes negativas com o Mg, Al, K, Ca, Fe, Ni e Mo, e moderadamente forte com o Cu.

De um modo geral, pode-se afirmar que os elementos As, Cd, Cu, Cr, Pb, U, V e Zn, são absorvidos pelas plantas a favor de um gradiente de concentração, para estes sedimentos, seja na parte aérea ou na raíz, o que pode ser interessante do ponto de vista da remediação.

Aumentos nas concentrações dos restantes elementos, quer seja na concentração total ou na fracção disponível, aparentemente não se reflectem em aumentos nas concentrações nas plantas, dados os baixos coeficientes de correlação. As correlações negativas entre as concentrações de elementos

químicos na parte aérea e nas raízes e as concentrações dos mesmos elementos nos sedimentos e na fracção disponíveis poderão indicar que estas espécies possuem mecanismos de exclusão para aqueles elementos (Abreu *et al.*, 2012).

### **5.1.2.2. Coeficientes de transferência, translocação e bioconcentração**

Os coeficientes de transferência, translocação e bioconcentração são indicadores úteis na avaliação das plantas para participarem em programas de remediação. A avaliação da transferência de um elemento químico do solo ou sedimento para a planta pode ser feita através do cálculo do coeficiente transferência ( $TF = [\text{elemento na planta}] / [\text{total do elemento no sedimento}]$ ). Este coeficiente representa a capacidade de uma espécie para acumular o elemento químico. A maioria das plantas apresenta um  $TF < 1$  para metais e metalóides. No entanto, algumas espécies são consideradas acumuladoras quando  $TF > 1$ . Este coeficiente também pode ser um indicador indirecto da fracção biodisponível no solo de um elemento. O coeficiente de translocação avalia a capacidade da planta para translocar os elementos da raíz para a parte aérea ( $TC = [\text{elemento na parte aérea}] / [\text{elemento na raíz}]$ ) e um valor de  $TC < 1$  indica que a espécie é adequada para a fitoestabilização. O coeficiente de bioconcentração (BC) reflecte a capacidade da planta para absorver o elemento da solução do solo quando ocorre na sua forma disponível (solúvel ou solúvel e trocável) determinada após a sua extração com uma solução apropriada e é calculado da seguinte forma:  $BC = [\text{elemento na planta}] / [\text{elemento na fracção disponível no sedimento}]$ . Quando se consideram elementos vestigiais, e na falta de sintomas de toxicidade, o BC representa o nível de tolerância da planta para um elemento potencialmente tóxico, sendo a planta considerada tolerante quando apresenta  $BC > 1$  (Abreu *et al.*, 2008; Abreu *et al.*, 2012).

No quadro 5 apresentam-se os valores obtidos para os três coeficientes nas espécies analisadas.

**Quadro 5. Coeficientes de transferência (TF), translocação (TC) e de bioconcentração (BF) para *A.tripolium*, *H.portulacoides* e *S.perennis*.**

Elementos químicos	Espécies								
	<i>A. tripolium</i>			<i>H. portulacoides</i>			<i>S. perennis</i>		
	TF	TC	BF	TF	TC	BF	TF	TC	BF
Al	0,01	0,38	8,1	0,01	0,2	8,2	0,01	0,38	7,8
As	0,01	0,09	3,2	0,01	0,06	3,3	0,01	0,15	3,3
Cd	0,06	0,22	11,7	0,04	0,07	8,9	0,02	0,05	4,2
Cr	0,003	0,18	3,6	0,003	0,11	3,2	0,003	0,21	3,7
Cu	0,05	0,28	41,7	0,03	0,07	22,6	0,04	0,15	30
Fe	0,01	0,08	2	0,01	0,08	2,2	0,01	0,15	1,9
Mn	0,03	0,28	3	0,04	0,47	3,4	0,05	0,71	4,6
Mo	0,05	0,39	19,1	0,01	0,15	5,2	0,02	0,3	6,4
Ni	0,02	0,47	2,6	0,02	0,27	2,4	0,02	0,48	2,7
Pb	0,004	0,11	9,5	0,004	0,02	9,5	0,003	0,11	7,1
U	0,01	0,21	0,3	0,01	0,12	0,2	0,02	0,35	0,3
V	0,01	0,23	16,5	0,01	0,14	15,7	0,01	0,32	18,5
W	0,01	0,17	4,7	0,01	0,15	3,8	0,01	0,25	4,3
Zn	0,02	0,2	2	0,02	0,04	1,4	0,01	0,05	1,1
Ca	0,763	<b>0,99</b>	9,6	0,83	<b>0,96</b>	10,2	<b>1,16</b>	<b>1,55</b>	14,8
K	0,23	<b>1,34</b>	8,2	0,173	<b>1,59</b>	6,3	0,15	<b>1,54</b>	5,4
Mg	0,44	<b>1,34</b>	7,5	0,34	<b>1,59</b>	5,6	0,29	<b>1,54</b>	4,9
Na	<b>9,517</b>	<b>2,38</b>	30,9	<b>6,5</b>	<b>5,17</b>	20,8	<b>5,58</b>	<b>3,53</b>	18,3

Os coeficientes de transferência são em geral inferiores à unidade para os metais e metalóides. As três espécies estudadas são, como seria de esperar, acumuladoras de Na.

Os coeficientes de translocação raiz-parte aérea são inferiores à unidade para todos os metais e metalóides potencialmente graves para as plantas concluindo-se que as espécies podem ser consideradas adequadas para a fitoestabilização dos sedimentos por não translocarem os elementos potencialmente tóxicos para a parte aérea. Os elementos maiores como o Ca, K e Mg são como seria de esperar translocados para a parte aérea.

Sousa *et al.* (2008) obteve valores superiores, para o mesmo coeficiente de translocação raiz-parte aérea ( $TC_{Zn}=0,47$ ;  $TC_{Pb}=0,41$ ;  $TC_{Cd}=0,43$ ;  $TC_{Ni}=0,43$ ;  $TC_{Cu}=0,35$ ) para a espécie *H. portulacoides* também colhida no estuário do Tejo, aos calculados para a mesma espécie colhida na lagoa em estudo, o que poderá estar relacionado com as maiores concentrações daqueles elementos nos sedimentos da lagoa. Porém, aqueles valores são também inferiores à unidade. De facto, outros estudos sobre halófitas indicam que estas plantas retêm contaminantes principalmente ao nível da raiz (Caçador, 1994; Reboreda e Caçador, 2007a; Caetano *et al.*, 2008; Cambrollé *et al.*, 2012).

As espécies avaliadas neste estudo mostram uma capacidade elevada para absorverem os elementos quando disponíveis no sedimento. Os valores de BC permitem classificá-las como tolerantes para todos os elementos, com excepção do U, cujo BC é inferior à unidade nas três espécies estudadas.

## 5.2. Ensaio de lixiviação

O ensaio de lixiviação foi realizado para avaliar a transferência de elementos químicos dos sedimentos para a água do rio Coina e deste para o Tejo aquando da baixa-mar. Tal como já exposto na secção materiais e métodos, usaram-se para o efeito quatro reactores contendo sedimento S4. Em cada reactor foi adicionada na parte superior deste 200 ml de água do rio que se deixou percolar durante 24h tendo-se recolhido os lixiviados resultantes em frascos de plástico (Figura 15).

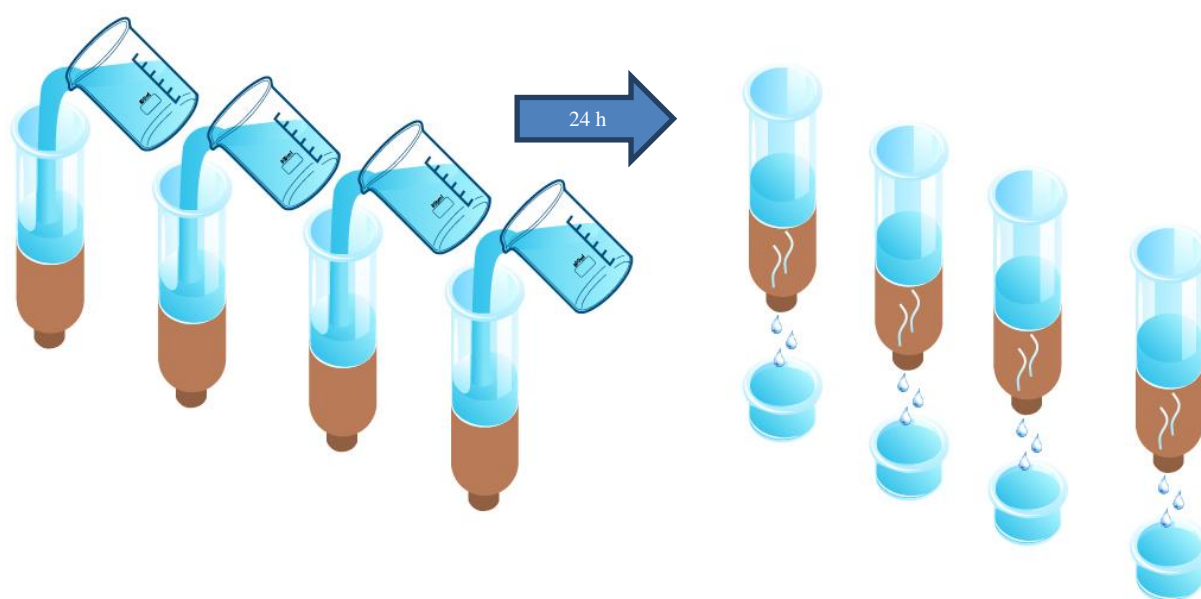


Figura 15. Representação esquemática do ensaio de lixiviação.

Apresenta-se de seguida a caracterização do sedimento, da água do rio e dos lixiviados obtidos.

### 5.2.1. Caracterização do sedimento S4

As características do sedimento S4 constam do quadro 1 (ponto 5.1.1.1.). Dados os seus valores de pH e condutividade eléctrica, este sedimento é classificado como neutro e fortemente salino, respectivamente (LQARS, 2000; Varennes, 2003).

Apresenta valores muito altos de carbono orgânico total, e fertilidade muito alta, dadas as concentrações de P e K extraíveis (LQARS, 2000).

A concentração de Fe nos óxidos de Fe é muito elevada e encontra-se principalmente associada aos óxidos de Fe não cristalinos, com possíveis consequências na imobilização de elementos químicos devido à sua elevada superfície específica e carga variável, a qual para o valor de pH do meio deverá

ser dominada pelas cargas positivas (PCZ  $\approx$  8) (Abreu, 2009). A concentração de óxidos de Mn embora não tão elevada poderá também exercer influência na imobilização de contaminantes.

### 5.2.1.1. Concentração total dos elementos químicos no sedimento e na fracção disponível

As concentrações totais de elementos químicos no sedimento e na fracção disponível do mesmo sedimento apresentam-se no quadro 6.

**Quadro 6. Concentração ( $\text{mg kg}^{-1}$  de sedimento) dos elementos químicos no sedimento S4 (total) e na água de poro (fracção disponível). Quociente (%) entre as concentrações na fracção disponível e na fracção total.**

Concentração dos elementos (mg/kg)	S 4		
	Total	Fracção disponível	Disponível/Total %
Al	49800	0,03	0,0001
As	65,5	0,0004	0,0006
Cd	5,4	0,0001	0,0026
Cr	598	0,007	0,0012
Cu	161	0,003	0,0017
Fe	190000	0,7	0,0004
Mn	803	0,2	0,025
Mo	25	0,002	0,0068
Ni	51	0,004	0,0082
Pb	909	0,0001	0,00002
U	5,7	0,001	0,0098
V	102	0,001	0,0014
Zn	2990	0,04	0,0013
Ca	6100	66	1,1
K	12200	39	0,3
Mg	7300	132	1,8
Na	12300	486	3,9

À semelhança dos restantes sedimentos analisados, os elementos químicos mais abundantes são o Fe, Al, Ca, Mg, Na, K, Pb, Mn, As e o Cr. De acordo com o decreto-lei 118/2006, as concentrações de Cd, Pb, Zn e Cr no sedimento S4 ultrapassam os valores limite de metais pesados nos solos com  $\text{pH} > 7$ , comparação esta que é feita (entre sedimentos e solos) apenas em virtude de não existir legislação para sedimentos em Portugal. Na falta de linhas de orientação nacionais que permitam a classificação deste sedimento em função das concentrações de metais e metalóides que apresenta, fez-se a comparação com os valores constantes na legislação do Canadá (Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life (CCME, 1997)), as concentrações de As, Cd, Cr, Cu, Pb e Zn no sedimento S4 estão acima dos valores PEL e ISQG.

A fracção disponível dos elementos químicos foi avaliada na água de poro obtida por centrifugação do sedimento S4. Os elementos químicos disponíveis mais abundantes são o Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn, Al e Zn. As concentrações de elementos químicos potencialmente tóxicos para o biota na fracção

disponível são em geral muito baixas, representando menos de 0,03% das concentrações dos mesmos elementos na fracção total. À semelhança dos sedimentos S1, S2 e S3, as concentrações elevadas de matéria orgânica, de óxidos de Fe não cristalinos e óxidos de Mn no sedimento poderão ser responsáveis pela imobilização dos elementos químicos.

## 5.2.2. Caracterização da água do rio

A água colhida no rio Coina, que se introduziu nos reactores nos ensaios de lixiviação foi analisada para parâmetros usualmente utilizados na caracterização de águas em geral, e quanto à sua composição multielementar. Para além dos resultados fornecerem uma caracterização da amostra de água, permitem por comparação com os resultados obtidos nos lixiviados, que se apresentarão mais adiante, avaliar a transferência de contaminantes dos sedimentos para a água do rio.

### 5.2.2.1. Características da água 1AR

Das análises realizadas à amostra 1AR resultaram os valores apresentados no quadro 7.

**Quadro 7. Caracterização da água 1AR - pH, condutividade eléctrica (CE), carbonatos ( $\text{HCO}_3^-$ ), sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) e cloretos ( $\text{Cl}^-$ )**

Parâmetros	Resultados
pH	8,19
CE (dS/m)	28,6
$\text{HCO}_3^-$ (mg/L)	$181,4 \pm 2,9$
$\text{SO}_4^{2-}$ (g/L)	$1,23 \pm 0,02$
$\text{Cl}^-$ (mg/L)	$251,6 \pm 7,6$

De acordo com o Decreto-lei nº 236/98, Anexo XVI, considerando a qualidade da água destinada à rega, os valores da CE, concentração de sulfato e de cloreto excedem os valores máximos recomendados (VMR), que são respectivamente  $\text{VMR (CE)} = 1 \text{ dS m}^{-1}$ ;  $\text{VMR (SO}_4^{2-}) = 575 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{VMR (Cl}^-) = 70 \text{ mg L}^{-1}$ . Estes valores servem apenas de guias, uma vez que nos ensaios de lixiviação não se efectuaram regas. A água possui concentrações elevadas de hidrogenocarbonato, sulfato e cloreto, o que poderá ser considerado normal dada a proximidade com o estuário.

### 5.2.2.2. Análise multi-elementar

Os resultados da análise química multi-elementar da água 1 AR apresentam-se no quadro 8.

**Quadro 8. Concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de alguns elementos químicos na água 1AR**

Elementos químicos	Água 1AR
Al	0,2
As	0,003
Cd	0,001
Cr	0,05
Cu	0,02
Fe	1,000
Li	0,3
Mn	2,560
Mo	0,055
Ni	0,03
Pb	0,001
U	0,016
V	0,01
W	0,004
Zn	0,342
Ca	755
K	551
Mg	1750
Na	3500

Os elementos químicos mais abundantes são o Ca, o Mg, o Na e o K. As concentrações dos elementos potencialmente tóxicos são relativamente baixas, quando comparadas com as concentrações totais nos sedimentos, sendo os valores mais elevados os do Fe, Mn, Li, Al e Zn.

Segundo o Decreto-lei nº 236/98, Anexo XVI, que determina a qualidade das águas destinadas à rega, os valores de Mn e Mo encontram-se acima dos VMR. Porém, de acordo com a legislação do Canadá (Water quality guidelines for the protection of aquatic life - marine water (CCME, 1997)), o Cd excede os valores recomendados e o Mn e o U ultrapassam os valores recomendados para a água de rega (Water quality guidelines for the protection of agriculture (CCME, 1997)). Assim, as águas consideram-se contaminadas por estes elementos.

### 5.2.3. Caracterização dos lixiviados

Os ensaios de lixiviação foram efectuados cinco vezes, nos tempos zero, 14, 28, 49 e 77 dias, tendo-se designado os lixiviados recolhidos por A, B, C, D e E respectivamente.

#### 5.2.3.1. Características dos lixiviados

Os resultados da caracterização dos lixiviados apresentam-se no quadro 9.

**Quadro 9. Características dos lixiviados - pH, condutividade eléctrica (CE), hidrogenocarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ), sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) e cloretos (Cl). Média aritmética e desvio padrão.**

Parâmetros	Lixiviados				
	A	B	C	D	E
pH	7,6 ± 0,07 <sup>c</sup>	7,9 ± 0,01 <sup>b</sup>	8,0 ± 0,05 <sup>a</sup>	8,0 ± 0,03 <sup>a</sup>	8,0 ± 0,08 <sup>ab</sup>
CE (dS m <sup>-1</sup> )	35,7 ± 1,6 <sup>bc</sup>	33,4 ± 0,8 <sup>cd</sup>	32,9 ± 0,3 <sup>d</sup>	36,1 ± 0,9 <sup>b</sup>	55,2 ± 1,6 <sup>a</sup>
$\text{HCO}_3^-$ (mg L <sup>-1</sup> )	624,3 ± 112,1 <sup>a</sup>	750,5 ± 47,1 <sup>a</sup>	798,7 ± 161,4 <sup>a</sup>	554,7 ± 149,8 <sup>a</sup>	890,3 ± 307,9 <sup>a</sup>
$\text{SO}_4^{2-}$ (g L <sup>-1</sup> )	2,0 ± 0,36 <sup>a</sup>	1,8 ± 0,03 <sup>a</sup>	1,7 ± 0,11 <sup>a</sup>	1,7 ± 0,23 <sup>a</sup>	1,5 ± 0,31 <sup>a</sup>
Cl (mg L <sup>-1</sup> )	255,1 ± 6,8 <sup>a</sup>	251,8 ± 8,6 <sup>a</sup>	250,1 ± 0,7 <sup>a</sup>	249,0 ± 15,1 <sup>a</sup>	254,8 ± 12,1 <sup>a</sup>

Em cada linha, letras iguais assinalam a ausência de diferenças significativas em cada grupo (p = 0,05, Teste de Tukey HSD)

Ao longo do tempo, os lixiviados apresentam diferenças estatisticamente significativas apenas para os parâmetros pH e condutividade eléctrica.

Os lixiviados apresentam valores de pH alcalinos, ligeiramente inferiores ao da água 1AR (pH=8,19) e superiores ao pH do sedimento S4 (pH=7,2).

A condutividade eléctrica é superior à da água 1AR, aumentando significativamente no grupo E. No entanto, este aumento não está correlacionado com nenhum dos restantes parâmetros do quadro 9.

Os lixiviados apresentam concentrações de hidrogenocarbonato e de sulfato muito superiores à água 1AR, o que pode indicar a sua libertação dos sedimentos, enquanto a concentração de cloretos não sofreu alterações face à sua concentração na água 1AR.

A variação da concentração do hidrogenocarbonato, sulfatos e cloretos está representada no na figura 16.

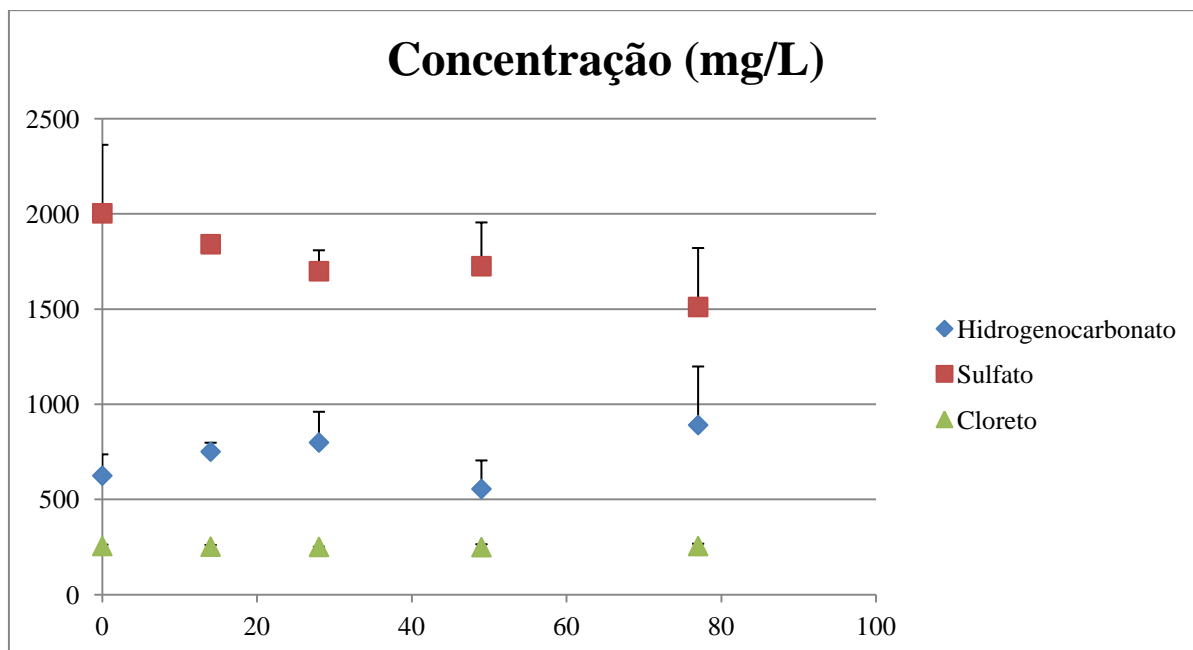


Figura 16. Variação da concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ ) dos aniões  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{Cl}^-$  ao longo da experiência, nos tempos 0, 14, 28, 49 e 77 dias

De acordo com a figura 16 as concentrações de hidrogenocarbonato e sulfatos nos lixiviados variam inversamente e esta afirmação é suportada por um coeficiente de correlação  $r = -0,74$  entre estes parâmetros. Ao longo dos ensaios de lixiviação, a concentração de hidrogenocarbonato tende a diminuir e a concentração de sulfatos tende a aumentar, com exceção do grupo D, ainda que as suas concentrações sejam superiores às existentes na água 1AR.

Isto significa que, apesar destas variações, os sedimentos estão a libertar hidrogenocarbonato e sulfato, e com eles poderão também disponibilizar elementos químicos para a água do rio.

As concentrações de  $\text{Cl}^-$  são semelhantes às apresentadas na água 1AR, o que se deve à elevada mobilidade deste ião.

### 5.2.3.2. Análise multi-elementar dos lixiviados

Com base em resultados dos testes ANOVA e Tukey HSD realizados aos parâmetros pH e CE de todos os grupos de lixiviados, concluiu-se que o grupo B apresentava menos diferenças entre os outros grupos e que foi excluído das análises posteriores (análise multi-elementar e determinação de aniões  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{Cl}^-$ ).

Da análise multi-elementar realizada aos grupos restantes, resultaram os valores apresentados no quadro 10.

**Quadro 10. Concentração de alguns elementos químicos nos lixiviados de percolação do sedimento S4, expressos em  $\mu\text{g}$  ou  $\text{mg}$  por  $\text{kg}$  de sedimento.**

Elementos químicos ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	Lixiviados			
	A	C	D	E
Al	$6,9 \pm 1,2^a$	$5,8 \pm 0,3^a$	$4,9 \pm 0,2^a$	$20 \pm 24^a$
As	$0,10 \pm 0,02^a$	$0,09 \pm 0,004^a$	$0,14 \pm 0,1^a$	$0,6 \pm 0,4^a$
Cd	$0,03 \pm 0,01^a$	$0,07 \pm 0,04^a$	$0,13 \pm 0,1^a$	$0,17 \pm 0,1^a$
Cr	$1,7 \pm 0,3^a$	$1,5 \pm 0,1^{ab}$	$1,2 \pm 0,1^b$	$1,6 \pm 0,2^{ab}$
Cu	$1,2 \pm 0,1^{ab}$	$0,90 \pm 0,3^b$	$0,6 \pm 0,1^b$	$1,6 \pm 0,5^a$
Fe	$371 \pm 467^a$	$64 \pm 23^a$	$44 \pm 2^a$	$77 \pm 10^a$
Mn	$664 \pm 43^a$	$103 \pm 52^b$	$45 \pm 31^b$	$103 \pm 5^b$
Mo	$12,8 \pm 1,2^a$	$14,6 \pm 1,7^a$	$15,7 \pm 4,2^a$	$24 \pm 11^a$
Ni	$4,7 \pm 1,1^b$	$4,2 \pm 0,4^b$	$4,1 \pm 0,3^b$	$9,3 \pm 1^a$
Pb	$0,03 \pm 0,01^a$	$0,03 \pm 0,001^a$	$0,02 \pm 0,001^a$	$0,4 \pm 0,3^a$
U	$3,4 \pm 0,3^a$	$1,6 \pm 0,5^b$	$1,5 \pm 0,7^b$	$2,8 \pm 0,7^{ab}$
V	$0,3 \pm 0,1^a$	$0,3 \pm 0,01^{ab}$	$0,2 \pm 0,01^b$	$0,3 \pm 0,04^{ab}$
W	$0,2 \pm 0,1^c$	$0,8 \pm 0,1^{ab}$	$0,5 \pm 0,2^{bc}$	$1,1 \pm 0,2^a$
Zn	$1,7 \pm 0,3^b$	$2,7 \pm 1,1^{ab}$	$3,5 \pm 2,5^{ab}$	$5,7 \pm 0,5^a$
( $\text{mg/kg}$ )				
Na *	$120 \pm 21^a$	$102 \pm 5^{ab}$	$85 \pm 4^{4b}$	$112 \pm 14^{ab}$
Mg *	$68,6 \pm 12^a$	$58,4 \pm 3^{ab}$	$48,7 \pm 2^{2b}$	$63,8 \pm 8^{ab}$
Ca *	$68,6 \pm 12^a$	$58,4 \pm 3^{ab}$	$48,7 \pm 2^{2b}$	$63,8 \pm 8^{ab}$
K *	$68,6 \pm 12^a$	$58,4 \pm 3^{ab}$	$48,7 \pm 2^{2b}$	$63,8 \pm 8^{ab}$

Na segunda linha do quadro, as letras A, C, D e E referem-se aos lixiviados de percolação do sedimento S4 colhidos em ensaios realizados nos tempos zero, 28, 49 e 77 dias.

Em cada linha, letras minúsculas iguais indicam que não existem diferenças significativas entre os valores assinalados ( $p < 0,05$ , Teste de Tukey HSD)

\*limite superior da gama analítica

Estatisticamente não se observaram diferenças significativas ao longo do tempo para as concentrações dos elementos Al, As, Cd, Fe, Mo, Pb. No entanto, observa-se um aumento de Al, Mo e Pb no grupo E (tempo 77 dias, correspondendo ao último ensaio), e o Fe apresenta um valor no grupo A (tempo zero, primeiro ensaio de lixiviação) muito superior aos outros grupos.

As variações entre grupos observadas poderão estar relacionadas com as variações no teor de humidade no sedimento entre grupos, que influenciaram o tempo necessário para drenar os 200 ml de água que foram adicionados em cada ensaio.

As concentrações dos elementos químicos nos lixiviados são relativamente baixas quando comparadas com as concentrações totais no sedimento S4. Calculou-se o quociente entre as concentrações presentes nos lixiviados, expressos em massa de sedimento, e as concentrações totais para se avaliar a capacidade de dispersão dos elementos químicos dos sedimentos pelo efeito da água do mar. Os resultados estão apresentados no quadro 11.

**Quadro 11. Razão entre as concentrações dos elementos químicos nos lixiviados expressos em massa de sedimento e no sedimento**

Elementos químicos	A	C	D	E
Al	1,40E-05	1,20E-05	1,00E-05	4,10E-05
As	1,57E-04	1,34E-04	2,12E-04	8,66E-04
Cd	6,35E-06	1,26E-05	2,49E-05	3,07E-05
Cr	2,87E-06	2,44E-06	2,04E-06	2,67E-06
Cu	7,73E-06	5,56E-06	3,82E-06	1,00E-05
Fe	1,95E-06	3,40E-07	2,30E-07	4,10E-07
Li	9,50E-04	7,60E-04	7,60E-04	7,90E-04
Mn	8,30E-04	1,30E-04	6,00E-05	1,30E-04
Mo	5,10E-04	5,80E-04	6,30E-04	9,60E-04
Ni	9,22E-05	8,25E-05	8,01E-05	1,82E-04
Pb	4,00E-08	3,00E-08	3,00E-08	4,70E-07
U	6,00E-04	2,90E-04	2,60E-04	5,00E-04
V	3,36E-06	2,86E-06	2,39E-06	3,13E-06
Zn	5,70E-07	9,00E-07	1,19E-06	1,92E-06
Ca	1,13E-02	9,57E-03	7,99E-03	1,05E-02
K	5,62E-03	4,79E-03	3,99E-03	5,23E-03
Mg	9,40E-03	8,00E-03	6,67E-03	8,73E-03
Na	9,76E-03	8,31E-03	6,93E-03	9,07E-03

Os valores das razões entre as concentrações dos elementos químicos presentes nos lixiviados e no sedimento S4 são muito baixas, o que sugere que a liberação dos elementos químicos a partir dos sedimentos é muito reduzida, pelo menos durante o tempo de realização do ensaio, quando se consideram as concentrações totais no sedimento S4. Para se poder avaliar melhor o efeito da água do rio na mobilização de elementos químicos dos sedimentos, uma experiência semelhante com uma duração maior poderia eventualmente apresentar resultados diferentes.

As concentrações volúmicas dos elementos químicos nos lixiviados constam do quadro A do Anexo II. No quadro 12 apresentam-se os valores da razão (em percentagem) entre as concentrações dos elementos nos lixiviados e na água IAR usada para o ensaio de lixiviação.

**Quadro 12. Razão (%) entre a concentração de alguns elementos químicos nos lixiviados e na água 1AR usada para o ensaio de lixiviação**

Elementos químicos	A	C	D	E
Al	10	10	10	33
As	10	10	19	63
Cd	10	23	57	53
Cr	10	10	10	10
Cu	18	16	13	26
Fe	95	22	18	24
Li	37	35	42	33
Mn	77	14	7	13
Mo	69	91	119	144
Ni	46	48	56	98
Pb	10	10	10	143
U	66	36	40	57
V	10	10	10	10
Zn	1,5	3	4	5
Ca*	26	26	26	26
K*	36	36	36	36
Mg*	11	11	11	11
Na*	10	10	10	10

\*Limite superior da gama analítica

Na primeira linha, as letras A, C, D e E correspondem aos lixiviados recolhidos no tempo zero, 28, 49 e 77 dias respectivamente.

As concentrações dos elementos nos lixiviados são inferiores às da água 1AR, excepto para o molibdénio nos grupos D e E, e do Pb no grupo E.

As concentrações de Ca, Mg, K e Na ultrapassaram o limite máximo de detecção do método analítico pelo que não é possível avaliar a sua variação ao longo do tempo.

Para os elementos potencialmente tóxicos pode-se concluir que a libertação destes elementos químicos do sedimento para a água de percolação foi reduzida e que os sedimentos tiveram ainda a capacidade para remover contaminantes trazidos pela água do rio.

No entanto, as concentrações destes elementos na água de poro do sedimento são superiores às concentrações dos mesmos elementos determinadas nos lixiviados excepto para o Mn no grupo A, o Mo e o U em todos os grupos e o Ni e o Pb no grupo D (quadro B, anexo II). Os ensaios de lixiviação pretendem simular aproximadamente a libertação de elementos químicos a partir dos sedimentos para a água, de forma muito simplificada, pois no local de amostragem as condições são muito diferentes. Não só a água do rio actua sobre os sedimentos, mas também a vegetação halófila. Com efeito, estudos realizados por Caçador (1994) demonstraram haver diferenças nas concentrações dos elementos entre sedimentos vegetalizados e não vegetalizados. Aquela autora efectuou estudos nos sapais de Corroios e do Rosário (estuário do Tejo) e observou que os sedimentos que apresentavam uma maior densidade

radicular eram mais oxidantes (Eh em geral positivo), mais ácidos (pH <7) e mais ricos em matéria orgânica do que os sedimentos não vegetalizados. Para além disto observou diferenças nas concentrações de Cd, Cu, Pb e Zn no sedimento e na fracção disponível, sendo as concentrações de elementos no sedimento superiores nos sedimentos vegetalizados, e as concentrações de elementos na fracção disponível (extração feita com ácido acético, ácido nítrico e DTPA) inferiores nos sedimentos vegetalizados.

Reboreda e Caçador (2007a) referem também que as alterações provocadas pela actividade radicular, nomeadamente a absorção de elementos químicos, a oxidação zona da rizosfera através do aerênquima e a formação de rizoconcreções nas raízes que actuam como barreira à entrada de elementos químicos nas plantas devido à precipitação daqueles elementos podem reduzir a disponibilidade de metais em sedimentos contaminados.

Deste modo, os resultados do ensaio de lixiviação devem ser encarados com as devidas cautelas pois podem eventualmente não corresponder à situação real pois as condições naturais da lagoa não foram inteiramente reproduzidas.

A água do estuário pode também modificar o comportamento dos elementos químicos por conter hidrogenocarbonato e sulfatos, que imobilizam os contaminantes pela formação de precipitados metálicos, bem como matéria orgânica de baixa a média massa molecular e cloretos com os quais os metais e os metalóides podem formar complexos. Os elementos Ca, Na, Mg e K que ocorrem na água do estuário em elevadas concentrações podem competir com os catiões metálicos adsorvidos no complexo de troca dos sedimentos, levando à sua dessorção. No ensaio de lixiviação usou-se água colhida na maré vazante. Talvez os resultados fossem diferentes se a água utilizada para este efeito fosse de maré enchente, por apresentar uma composição diferente. Para além da composição química da água, outro factor importante são as marés que provocam alterações cíclicas no potencial redox. Com o alagamento prolongado, o potencial redox diminui, levando à redução do Fe e do Mn, respectivamente nos óxidos de Fe e do Mn e à sua solubilização, libertando para a água os elementos adsorvidos na sua superfície, tais como Ni, Cr, Cu, Pb e U (Grybos *et al.*, 2007), Cd e Zn (Du Laing *et al.*, 2009). Estes elementos químicos podem, por sua vez associar-se à matéria orgânica formando quelatos, e ao hidrogenocarbonato precipitando.

Embora o comportamento dos contaminantes dependa também do pH, neste meio não há grandes variações neste parâmetro pois após o alagamento tende para a neutralidade (Varenes, 2003) e a concentração elevada de hidrogenocarbonato presente na água funciona como tampão impedindo descidas de pH (Paalman, 1994), o que também contribui para a imobilização de metais e metalóides nos sedimentos.

### 5.3. Ensaio de fitoestabilização

O ensaio de fitoestabilização foi realizado com o objectivo de se determinar o potencial de fitoestabilização de três espécies ribeirinhas, arbustivas e arbóreas: *S. salviifolia*, *F. tinctoria* e *T. africana*.

As plantas foram plantadas em vasos contendo o sedimento S4 e foram regadas com água do rio Coina. Fizeram-se dois grupos de controlo: um grupo com sedimento e sem plantas (controlo 1) e outro grupo com *T. africana* plantadas em substrato vegetal (controlo 2).

As espécies *S. salviifolia* e *F. tinctoria* não sobreviveram no sedimento contaminado, e por esse motivo fez-se apenas um grupo de controlo com planta e substrato vegetal (sem sedimento) para a espécie *T. africana*, a única espécie que se adaptou ao sedimento S4.

Analysaram-se as concentrações de elementos químicos na água de poro do sedimento S4, no início do ensaio.

No fim do ensaio, removeram-se as plantas dos vasos do grupo com *T. africana* que se separaram em parte aérea e raiz, e analisaram-se as concentrações de elementos químicos em ambas as partes. Procedeu-se da mesma maneira com as plantas do grupo de controlo 2, que estiveram a crescer no substrato vegetal.

Depois de colhidas as plantas dos vasos do grupo com *T. africana*, removeu-se uma camada de sedimento correspondendo à zona das raízes, e analisaram-se as concentrações de elementos químicos na água de poro destes sedimentos. Determinou-se igualmente as concentrações de elementos químicos presentes na água de poro do sedimento do grupo de controlo 1, que permaneceu sem plantas mas foi regado com água do rio durante todo o ensaio.

#### 5.3.1. Características do sedimento S4 e do substrato vegetal

Neste ensaio utilizou-se o mesmo sedimento que foi utilizado no ensaio de lixiviação, o sedimento S4, descrito no ponto 5.2. As suas características foram apresentadas no quadro 1 do ponto 5.1.1.1. e no quadro 7 do ponto 5.2.2.

Trata-se de um sedimento com pH neutro, fortemente salino (LQARS, 2000; Varennes, 2003), com valores muito altos de carbono orgânico total, apresentando fertilidade muito alta, avaliada através das concentrações de P e K extraíveis (LQARS, 2000). Apresenta também concentração de óxidos de Fe não cristalinos muito elevada.

Na fracção total do sedimento S4 os elementos mais abundantes são o Fe, Al, Ca, Mg, Na, K, Pb, Mn, As e o Cr., enquanto na água de poro os elementos mais abundantes são o Ca, Mg, Na, K, Fe, Al, Zn e Mn. As concentrações de elementos químicos potencialmente tóxicos para o biota na água de poro são em geral relativamente baixas, representando em geral menos de 0,03% das concentrações dos mesmos elementos na fracção total (quadro 6). Na imobilização dos elementos químicos nos

sedimentos as concentrações elevadas de matéria orgânica, de óxidos de Fe não cristalinos e óxidos de Mn no sedimento poderão desempenhar um papel determinante.

Como já foi referido anteriormente, este sedimento considera-se contaminado em As, Cd, Cr, Cu, Pb e Zn segundo a legislação do Canadá dadas as concentrações destes elementos na fracção total (quadro 7 do ponto 5.2.2.).

As concentrações totais de elementos químicos no substrato vegetal usado no grupo de controlo 2 (vasos com *T. africana* plantados em substrato vegetal) bem como as concentrações dos mesmos elementos na extracção Rhizzo apresentam-se no quadro 13.

**Quadro 13. Concentrações totais (em mg kg<sup>-1</sup> e µg kg<sup>-1</sup>) de elementos químicos no substrato vegetal Ecoveg + vermiculite e na extracção Rhizzo do mesmo. Razão da concentração dos elementos químicos na fracção disponível/total (%).**

Substrato vegetal Ecoveg + Vermiculite			
Elementos químicos	Total (mg/kg)	Rhizzo (µg/kg)	Disponível/Total (%)
Al	37700	56	0,0002
As	1,1	0,008	0,0007
Ca	13150	66	0,0005
Cd	0,3	0,001	0,0003
Cr	983	0,1	0,00001
Cu	24,5	0,05	0,0002
Fe	21200	25,1	0,0001
K	19750	39,5	0,0002
Mg	75100	24,5	0,00003
Mn	198	0,12	0,00006
Mo	1	0,002	0,0002
Na	7250	252	0,003
Ni	222	0,03	0,00001
Pb	6,5	0,04	0,0007
U	0,5	0,003	0,0006
V	21	0,03	0,0001
W	1	0,001	0,0001
Zn	32,5	0,14	0,0004

As concentrações totais de Ca, Cr, K, Mg e Ni presentes no substrato são superiores às concentrações dos mesmos elementos no sedimento S4, mas as concentrações dos elementos na fracção disponível são no geral muito inferiores. De acordo com a legislação do Canadá (Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health – agricultural use) este substrato está contaminado por Cr (concentração máxima recomendada de 64 mg kg<sup>-1</sup>).

### 5.3.2. Caracterização da água utilizadas na rega das plantas

Ao longo do ensaio, os vasos foram regados diariamente com água do rio Coina, com as amostras 1AR, 2AR, 3AR e 4AR, que foram colhidas em Fevereiro, Março, Abril e Maio, respectivamente. Devido a restrições orçamentais, as amostras 2AR e 3AR não foram analisadas para além do pH e da CE.

#### 5.3.2.1. Características da água

As características das amostras de água usadas para regar os vasos estão reunidas no quadro 14.

**Quadro 14. Características das amostras de água do rio: pH, condutividade eléctrica (CE), hidrogenocarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ), sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) e cloretos ( $\text{Cl}^-$ )**

Parâmetros	Amostras			
	1 AR	2 AR	3 AR	4 AR
pH	8,19	8,51	7,8	8,2
C.E. (dS/m)	28,6	10,05	20,5	43,4
$\text{HCO}_3^-$ (mg/L)	$181,4 \pm 2,9^b$	-	-	$244,1 \pm 24,4^a$
$\text{SO}_4^{2-}$ (g/L)	$1,23 \pm 0,02^a$	-	-	$0,88 \pm 0,04^b$
$\text{Cl}^-$ (mg/L)	$251,6 \pm 7,6^a$	-	-	$230,5 \pm 0^a$

Em cada linha, letras iguais indicam que não existem diferenças significativas entre os valores assinalados ( $p < 0,05$ , Teste de Tukey HSD)

De acordo com o Decreto-lei nº 236/98 os valores de pH para todas as águas encontram-se abaixo dos valores máximos admissíveis (VMA), e os de condutividade eléctrica, sulfato e cloreto encontram-se acima dos respectivos valores máximos recomendados (VMR). O rio Coina desagua num braço do Rio Tejo que se estende para sul do estuário do Tejo, e nele ocorre mistura com a água do mar, justificando a salinidade elevada das amostras colhidas, como já foi referido anteriormente no ponto 5.2.2.

#### 5.3.2.2. Análise química multielementar da água

Das análises químicas multi-elementares efectuadas a duas das amostras colhidas no rio Coina, as amostras 1AR e 4AR, resultaram os dados apresentados no quadro 15.

**Quadro 15. Concentração (mg L<sup>-1</sup>) de elementos químicos presentes nas amostras de água 1AR e 4AR**

Elementos químicos	Amostras de água do rio Coina	
	1AR	4AR
Al	0,2	0,2
As	0,003	0,003
Ca	755	931
Cd	0,001	0,03
Cr	0,05	0,05
Cu	0,02	0,05
Fe	1	1
K	551	416
Li	0,3	0,2
Mg	1750	1450
Mn	2,6	0,01
Mo	0,05	0,01
Na	3500	3500
Ni	0,03	0,03
Pb	0,001	0,001
U	0,02	0,0005
V	0,01	0,01
Zn	0,342	2,16

De acordo com o Decreto-lei nº 236/98, a água 1AR apresenta concentrações de Mn acima do VMR, de Mo acima de VMR e VMA e a água 4AR ultrapassa os VMR para o Cd, Mo e Zn.

Segundo a legislação do Canadá (Water quality guidelines for the protection of agriculture – irrigation (CCME, 1997)), a água 1AR encontra-se contaminada com U e ambas as águas estão contaminadas com Cd (Water quality guidelines for the protection of aquatic life – marine water (CCME, 1997)).

### **5.3.3. Concentração de elementos nas plantas**

Embora tenham sido utilizadas três espécies de plantas no ensaio de fitoestabilização, apenas a espécie *T. africana* sobreviveu até ao final, e por este motivo apenas estas plantas foram analisadas.

A figura 15 ilustra o aspecto das plantas no início do ensaio, após terem sido transplantadas do substrato vegetal para os vasos com sedimento S4.



Figura 17. Vasos com *Tamarix africana* plantadas em sedimento S4 no início do ensaio de fitoestabilização

As plantas permaneceram durante 97 dias no sedimento contaminado e foram regadas diariamente com água colhida no rio Coina. Terminado o ensaio, as plantas apresentavam o aspecto que se pode observar na figura 16.



Figura 18. Vasos com *Tamarix africana* no final do ensaio de fitoestabilização. Em cima, da esquerda para a direita estão os vasos 39 e 67. Em baixo no mesmo sentido estão os vasos 26 e 76.

Em cada vaso, cortou-se a parte aérea das plantas, removeram-se as raízes e os sedimentos da camada superior dos vasos, até se atingir cerca de 20 cm de profundidade. Procedeu-se da mesma forma no grupo de controlo 2 (*T. africana* plantada em substrato vegetal). A parte aérea e as raízes das plantas de ambos os grupos foram analisadas, e os resultados da análise apresentam-se no quadro 16.

**Quadro 16. Concentração (mg kg<sup>-1</sup>) de elementos químicos na parte aérea e na raiz de *T. africana* do ensaio de fitoestabilização, plantadas em substrato vegetal (controlo 2) e em sedimento contaminado (S4)**

Elementos químicos	Parte aérea		Raiz	
	Controlo2	S4	Controlo2	S4
Al	13,8 ± 1,2 <sup>a</sup>	12,2 ± 2,1 <sup>a</sup>	68,2 ± 8,5 <sup>a</sup>	142,4 ± 56,8 <sup>a</sup>
As	0,07 ± 0,0002 <sup>a</sup>	0,12 ± 0,08 <sup>a</sup>	0,08 ± 0,011 <sup>a</sup>	0,24 ± 0,08 <sup>a</sup>
Ca	9625 ± 230 <sup>a</sup>	5637 ± 580 <sup>b</sup>	2962 ± 14,7 <sup>a</sup>	2443 ± 306 <sup>b</sup>
Cd	0,13 ± 0,01 <sup>a</sup>	0,18 ± 0,04 <sup>a</sup>	0,18 ± 0,02 <sup>a</sup>	0,27 ± 0,11 <sup>a</sup>
Cr	0,22 ± 0,0006 <sup>a</sup>	0,3 ± 0,08 <sup>a</sup>	1,5 ± 0,23 <sup>a</sup>	4,1 ± 2,3 <sup>a</sup>
Cu	6,5 ± 0,37 <sup>a</sup>	6,8 ± 0,61 <sup>a</sup>	3,6 ± 0,28 <sup>b</sup>	5,4 ± 0,97 <sup>a</sup>
Fe	87,9 ± 22,2 <sup>a</sup>	75,7 ± 11,5 <sup>a</sup>	85,2 ± 13,2 <sup>b</sup>	408 ± 132 <sup>a</sup>
K*	1171 ± 3,2 <sup>a</sup>	1274 ± 38,6 <sup>a</sup>	363 ± 3,2 <sup>b</sup>	650 ± 59,9 <sup>a</sup>
Mg*	1171 ± 3,2 <sup>a</sup>	1274 ± 38,64 <sup>a</sup>	363 ± 3,2 <sup>b</sup>	650 ± 59,9 <sup>a</sup>
Mn	30,2 ± 2,61 <sup>a</sup>	14,9 ± 2,43 <sup>b</sup>	8 ± 0,22 <sup>a</sup>	6,8 ± 1,3 <sup>a</sup>
Mo	0,3 ± 0,02 <sup>b</sup>	0,8 ± 0,09 <sup>a</sup>	0,19 ± 0,002 <sup>a</sup>	0,45 ± 0,06 <sup>a</sup>
Na	5347 ± 99 <sup>b</sup>	15742 ± 1640 <sup>a</sup>	1767 ± 125,2 <sup>b</sup>	8067 ± 446,5 <sup>a</sup>
Ni	0,6 ± 0,07 <sup>a</sup>	0,5 ± 0,13 <sup>a</sup>	2,0 ± 0,108 <sup>a</sup>	2,8 ± 1,64 <sup>a</sup>
Pb	0,7 ± 0,04 <sup>a</sup>	0,4 ± 0,21 <sup>a</sup>	0,6 ± 0,005 <sup>b</sup>	3,6 ± 1,10 <sup>a</sup>
U	0,002 ± 0,0004 <sup>a</sup>	0,002 ± 0,002 <sup>a</sup>	0,01 ± 0,0003 <sup>b</sup>	0,1 ± 0,03 <sup>a</sup>
V	0,1 ± 0,03 <sup>a</sup>	0,08 ± 0,002 <sup>a</sup>	0,5 ± 0,02 <sup>a</sup>	0,4 ± 0,1 <sup>a</sup>
Zn	57 ± 1,5 <sup>a</sup>	116 ± 16,5 <sup>a</sup>	27,8 ± 0,36 <sup>b</sup>	91,5 ± 19 <sup>a</sup>

\*ultrapassa o limite máximo de deteção

O grupo de controlo 2 apresenta concentrações superiores aos do grupo de teste na raiz e na parte aérea de Ca. A concentração total de Ca é maior no substrato vegetal, mas a concentração deste elemento na fracção disponível é superior no sedimento. A maior disponibilidade deste elemento no sedimento pode explicar que a concentração de Ca seja menor nas plantas do grupo de teste, uma vez que o Ca é um dos elementos envolvidos no mecanismo de excreção salina de *T. africana* (Storey e Thomson, 1994). O estudo realizado por estes autores, que passou pela análise de raios-X ao conteúdo de glândulas salinas de *Tamarix aphylla*, revelou que o elemento mais abundante nos exsudados foi o Ca.

Kadukova e Kalogerakis (2007) investigaram o efeito da salinidade na acumulação e na translocação de Pb em *Tamarix smyrnensis* e Manousaki *et al.* (2008) realizaram um estudo semelhante mas com o Cd, e os seus resultados, em conjunto, sugerem que, o aumento da salinidade e da concentração do elemento no substrato onde as plantas cresceram leva ao aumento da acumulação e translocação daqueles elementos e da sua excreção pelas glândulas salinas, o que poderá explicar as concentrações maiores de Cu, Fe, K, Mg, Na, Pb, U e Zn nas raízes e de Mo e Na na parte aérea das plantas do grupo de teste (sedimento S4). Embora se tratem de elementos diferentes, os exsudados das glândulas salinas nas plantas do género *Tamarix* apresentam uma composição relativa semelhante à do solo (Storey e Thomson, 1994), e por este motivo supõe-se que a acumulação e translocação de elementos com o aumento da salinidade seja semelhante ao que foi observado para o Cd e para o Pb nos estudos já refe-

ridos. Não existem diferenças significativas entre a concentração de Cd na parte aérea das plantas do grupo de controlo2 e no grupo do sedimento S4, ou seja, entre o substrato não salino e o substrato salino, como se observou no estudo realizado por Manousaki *et al.* (2008) em que a salinidade influenciou a absorção de Cd pelas plantas, o que pode ser explicado pelas concentrações disponíveis muito baixas deste elemento em ambos os substratos analisados no presente trabalho. Para os restantes elementos não se observaram diferenças estatisticamente significativas, mas os resultados poderiam eventualmente ser diferentes, para alguns daqueles elementos, caso se prolongasse a duração do ensaio.

### 5.3.4. Coeficientes de translocação, transferência e de absorção biológica

Para se avaliar o potencial de fitoestabilização de *T. africana*, calcularam-se os coeficientes de translocação, transferência e de absorção biológica, para as plantas do grupo de controlo 2 (*T. africana* plantadas em substrato vegetal e regadas com água desionizada) e do grupo de teste (*T. africana* plantadas no sedimento S4 e regadas com água do rio Coina). Os resultados estão reunidos no quadro 17.

**Quadro 17. Coeficientes de translocação, transferência e de absorção biológica em *T. africana***

Elementos químicos	Coeficiente de translocação (TC)		Coeficiente de transferência solo-planta (TF)		Coeficiente de absorção biológica (BC)	
	Controlo2	S4	Controlo2	S4	Controlo2 (Rhizzo)	S4 (Água de poro)
Al	0,203	0,086	0,0004	0,00025	248	612
As	0,922	0,49	0,0665	0,0018	9155	401
Ca	<b>3,249</b>	<b>2,308</b>	0,7319	0,92	145529	66
Cd	0,696	0,668	0,4173	0,034	110919	86
Cr	0,15	0,073	0,0002	0,0005	2147	60
Cu	<b>1,772</b>	<b>1,268</b>	0,2645	0,042	139600	2,843
Fe	<b>1,031</b>	0,186	0,0041	0,0004	3497	760
K	<b>3,225</b>	<b>1,958</b>	0,0593	0,1	29687	34
Mg	<b>3,225</b>	<b>1,958</b>	0,0156	0,17	47768	10
Mn	<b>3,763</b>	<b>2,214</b>	0,1529	0,019	261570	1,982
Mo	<b>1,612</b>	<b>1,863</b>	0,3074	0,034	135889	844
Na	<b>3,026</b>	<b>1,951</b>	0,7375	<b>1,28</b>	21260	45
Ni	0,293	0,19	0,0026	0,011	20813	100
Pb	<b>1,118</b>	0,124	0,1115	0,00049	17435	759
U	0,293	0,022	0,0053	0,00039	873	89
V	0,215	0,184	0,0052	0,0008	4318	80
Zn	<b>2,036</b>	<b>1,266</b>	<b>1,7423</b>	0,039	404220	383

As plantas do grupo S4 translocaram da raiz para a parte aérea os elementos Ca, Cu, K, Mg, Mn, Mo, Na e Zn, sendo a planta considerada acumuladora ( $TC > 1$ ) destes elementos que são macro (Ca, K, Mg) e micronutrientes (Cu, Mn, Mo, Zn) para as plantas e portanto a sua concentração na par-

te aérea é justificada. O sódio é um elemento benéfico, mas sendo a *T. africana* uma espécie halófito, a concentração elevada deste elemento é também justificada.

A translocação de elementos químicos no interior da planta é maior no grupo de controlo, cujas concentrações totais dos elementos químicos são menores (excepto para o Cr e para o Ni).

As plantas que cresceram no sedimento S4 apresentam valores de TC <1 para todos os elementos potencialmente perigosos para o biota podendo ser, por isso considerada como uma espécie adequada para ser usada em programas de fitoestabilização neste sedimento.

Os valores do coeficiente de transferência (TF) de ambos os grupos indicam que a espécie não é acumuladora de metais e metalóides, à excepção do Zn no grupo de controlo<sup>2</sup> e do Na no grupo S4.

Os coeficientes de bioconcentração (BC) reflectem em primeiro lugar diferenças entre os métodos utilizados para quantificar os elementos disponíveis. As concentrações de elementos obtidas pela extracção Rhizzo são em geral superiores às determinadas na água de poro obtida por centrifugação. Em segundo lugar revelam a tolerância desta espécie a todos os elementos analisados, uma vez que BC nunca é menor do que a unidade.

### **5.3.5. Efeito das plantas nos sedimentos**

As concentrações dos elementos químicos na fracção disponível do sedimento S4 (presentes na água de poro) antes e após o ensaio de fitoestabilização, tanto no grupo com plantas como no grupo de controlo (sem plantas) estão reunidas no quadro 18.

**Quadro 18. Concentração de elementos químicos na água de poro do sedimento S4 (sem planta e com planta) no início e no final do ensaio**

Elementos químicos	Início		Fim	
	S4	Controlo1 (S4 sem planta)	Ensaio (S4 com planta)	
(µg/kg)				
Al	27,7	23 ± 0,45 <sup>a</sup>	20 ± 2,4 <sup>b</sup>	
As	0,42	0,35 ± 0,007 <sup>a</sup>	0,3 ± 0,035 <sup>b</sup>	
Cd	0,14	3,7 ± 1,4 <sup>a</sup>	2,1 ± 1,5 <sup>a</sup>	
Cr	6,9	5,8 ± 0,1 <sup>a</sup>	4,9 ± 0,6 <sup>b</sup>	
Cu	2,8	3,7 ± 1,2 <sup>a</sup>	2,4 ± 0,75 <sup>a</sup>	
Fe	701	129 ± 19,4 <sup>a</sup>	99,6 ± 11,8 <sup>b</sup>	
Mn	204	6,7 ± 7,8 <sup>a</sup>	7,6 ± 8,3 <sup>a</sup>	
Mo	1,7	1,3 ± 0,18 <sup>a</sup>	1 ± 0,12 <sup>b</sup>	
Ni	4,2	4 ± 0,48 <sup>a</sup>	5,4 ± 2,5 <sup>a</sup>	
Pb	0,14	0,7 ± 0,5 <sup>a</sup>	0,6 ± 0,97 <sup>a</sup>	
U	0,56	0,3 ± 0,15 <sup>a</sup>	0,02 ± 0,03 <sup>b</sup>	
V	1,4	1,2 ± 0,02 <sup>a</sup>	1 ± 0,12 <sup>b</sup>	
Zn	38,7	182 ± 17,2 <sup>a</sup>	302 ± 188,5 <sup>a</sup>	
(mg/kg)				
Ca	66,2	112 ± 4,8 <sup>a</sup>	86 ± 15,7 <sup>b</sup>	
K	39,3	53 ± 3,2 <sup>a</sup>	37 ± 4,4 <sup>b</sup>	
Mg	132	182 ± 13,3 <sup>a</sup>	132 ± 17,2 <sup>b</sup>	
Na	485,7	406 ± 7,8 <sup>a</sup>	349 ± 41,4 <sup>b</sup>	

As plantas tiveram um efeito positivo nas concentrações dos elementos disponíveis, ao reduzir as concentrações de Al, As, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, U, V, relativamente ao sedimento inicial (valores médios). Pelo contrário, a disponibilidade do Cd, Ni, Pb e Zn aumentou. Comparando as concentrações dos elementos disponíveis no grupo de controlo e no grupo com planta, no geral houve uma diminuição na concentração de todos os elementos excepto Mn, Ni, e Zn que não são estatisticamente diferentes.

O aumento da concentração de Zn e possivelmente de Cd na água de poro dos ensaios com planta e sem planta relativamente à do sedimento inicial poderá justificar-se através do enriquecimento pela água de rega, uma vez que aqueles elementos, em particular o Zn apresentam concentrações relativamente altas em ambas as águas de rega analisadas.

A capacidade de sobrevivência da espécie *Tamarix* em situações de excesso e escassez de água, a sua tolerância à salinidade, a sua capacidade de produção de biomassa, a vantagem da sua fácil propagação por via vegetativa e a sua capacidade de acumular metais nas suas raízes tornam-na adequada para ser usada na fitoestabilização dos sedimentos contaminados por metais e metalóides do sapal.

## 5.4. Sais formados nas folhas de *Tamarix africana*

Observou-se a formação de sais na superfície das folhas de *T. africana*. Com o objectivo de se conhecer a sua composição os sais foram removidos através de uma solução extractante, e esta foi analisada.

### 5.4.1. Análise multi-elementar

As concentrações de elementos químicos presentes nos sais excretados por *T.africana* são apresentadas no quadro 19.

**Quadro 19. Concentração (mg kg<sup>-1</sup> massa seca) de alguns elementos químicos nos sais excretados por *T.africana* e a razão (%) entre a concentração de elementos químicos nos sais e na parte aérea e nas raízes**

Elementos químicos	Sais	Razão [sais] / [parte aérea]	Razão [sais] / [raízes]
Al	63,5	<b>520%</b>	45%
As	0,074	62%	31%
Ca*	3705	66%	<b>152%</b>
Cd	0,34	<b>186%</b>	<b>126%</b>
Cr	0,09	30%	2%
Cu	4,1	60%	76%
Fe	78,4	<b>104%</b>	19%
K*	3705	<b>291%</b>	<b>570%</b>
Mg*	3705	<b>291%</b>	<b>570%</b>
Mn	29,1	<b>194%</b>	<b>429%</b>
Mo	0,3	36%	67%
Na*	6483	41%	80%
Ni	1,270	<b>236%</b>	45%
Pb	3,774	<b>851%</b>	<b>105%</b>
U	0,03	<b>1367%</b>	30%
V	0,02	25%	5%
Zn	40,5	35%	44%

\* Limite superior da gama analítica

As plantas libertam pelas folhas, em concentrações variáveis, os elementos que retiram do sedimento, essencialmente Ca, K, Mg e Na, Al, Fe, Mn e Zn que são justamente aqueles elementos mais disponíveis para as plantas nos sedimentos. Devido às concentrações de Ca, K, Mg e Na terem atingido o limite superior da gama analítica, não é possível saber se o Ca é o elemento mais abundante nos sais, como se verificou no estudo de Storey e Thomson (1994).

Relativamente à parte aérea, destaca-se a excreção do Al, Cd, Fe, Mn, Ni, Pb e U, apesar da concentração destes elementos não ser relativamente elevada neste órgão, tal como acontece com o As e o V por exemplo, que não são excretados na mesma proporção. Estes poderão eventualmente ser os elementos mais tóxicos para esta espécie, que por este motivo são excretados em maior quantidade.

Em termos de elementos potencialmente tóxicos apenas as concentrações de Cd, Mn e Pb nos sais são superiores às concentrações dos mesmos elementos nas raízes. Porém estes elementos não são aqueles que são excretados pela planta em maior quantidade.

Apesar dos sais conterem todos os elementos absorvidos pela planta, não existe uma relação linear entre as concentrações dos elementos nos sais e as concentrações dos mesmos elementos no sedimento e na água de poro.

Manousaki *et al.* (2008) relacionaram o aumento da salinidade do solo com o aumento da absorção de Cd por *Tamarix smyrnensis* e a excreção deste elemento químico pelas glândulas salinas das folhas. Os seus resultados permitem concluir que as glândulas salinas responsáveis pela excreção dos elementos químicos não são selectivas uma vez que os sais formados apresentam uma composição química relacionada com a composição química do solo tal como foi observado por Storey e Thomson (1994) e à semelhança do que se verificou no presente estudo. Manousaki *et al.* (2008) propõem que as concentrações baixas de Cd nas folhas se devem a um mecanismo de excreção que permite à planta resistir à toxicidade induzida por este elemento químico. Ainda, o facto do metal presente no solo ser absorvido pelas raízes, transportado para a parte aérea e daí para as folhas onde é excretado à superfície destas, implica que em condições normais o metal seja reciclado do solo para a planta e que voltará de novo à superfície do solo. Além disso, a libertação de metais pelas plantas pode aumentar a biodisponibilidade do metal no solo. Esta capacidade demonstrada pela planta pode ser útil para ser utilizada em programas de fitoextração. No entanto, e apesar da possibilidade de os elementos químicos podem voltar ao solo, Manousaki *et al.* (2008) apontam-na como espécie vantajosa para a sua utilização em programas de fitorremediação devido às suas características de produção de biomassa e por ser capaz de colonizar solos degradados. Os autores acima referidos, em ensaios conduzidos num solo artificialmente contaminado com Cd, determinaram em plantas de *Tamarix smyrnensis* concentrações máximas de Cd de 0,8 mg kg<sup>-1</sup> nos sais formados a partir dos exsudados das folhas, 3,5 mg kg<sup>-1</sup> nas folhas e 2,5 mg kg<sup>-1</sup> nas raízes, o que corresponde a cerca do dobro das concentrações obtidas no presente estudo.

Kadukova e Kalogerakis (2007) avaliaram o efeito da salinidade na acumulação e translocação de Pb em *Tamarix smyrnensis* e a presença deste elemento químico nos sais excretados pelas glândulas salinas. Porém, não detectaram aquele elemento, possivelmente devido à lavagem inadequada das folhas ou à humidade do ar que não permitiu a formação de cristais. Registaram sinais de toxicidade relacionados com a salinidade elevada (folhas secas na parte inferior da plantas) e observaram concentrações máximas 100 mg kg<sup>-1</sup> de Pb na raíz e 14,3 mg kg<sup>-1</sup> de Pb nas folhas, as quais são muito superiores aos observados em *T. africana* no presente estudo. Os mesmos autores observaram que, nas plantas, as raízes acumularam a maior parte do Pb e concluíram que as diferenças entre as concentrações nas raízes e na parte aérea são indicadoras de uma importante restrição no transporte interno de metais das raízes para as folhas. Sujeitando as plantas a níveis crescentes de salinidade e de Pb, verificaram que na presença de níveis baixos de salinidade o Pb fica retido sobretudo nas raízes, e à medida

que a salinidade aumenta, a translocação para a parte aérea é maior. Os seus resultados sugerem que a planta restringe fortemente a translocação do Pb das raízes para as folhas até ao ponto em que a salinidade do solo leva à excreção do Pb pelas glândulas salinas.

No presente estudo, a *T. africana* retém os elementos químicos potencialmente tóxicos principalmente ao nível das raízes, mas dada a salinidade do sedimento e da água do rio ocorre a translocação e excreção pelas glândulas salinas daqueles elementos químicos, embora em concentrações relativamente reduzidas. As plantas analisadas excretam principalmente Ca, Na, Mg e K, (Quadro 19). Os elementos Cd, Mn e Pb são os únicos metais que excedem as suas concentrações nas raízes, o que parece corroborar os resultados obtidos por Kadukova e Kalogerakis (2007) e Manousaki *et al.* (2008).

Para se poder avaliar o potencial de *T. africana* como espécie fitoestabilizadora de sedimentos estuarinos contaminados, propõe-se um estudo com base em ensaios semelhantes aos realizados neste sub-capítulo, mas mais prolongados no tempo, pois esta espécie pode atingir uma biomassa considerável, em comparação com as espécies que actualmente colonizam o sapal do rio Coina, podendo imobilizar nas raízes quantidades apreciáveis de contaminantes, e avaliar se apesar da excreção de elementos químicos pelas folhas a espécie é a escolha mais acertada para ser usada em programas de fitoestabilização.

## 6. Conclusão

Este trabalho foi desenvolvido com o objectivo de se propor uma solução para diminuir a transferência de elementos químicos potencialmente tóxicos dos sedimentos para a água do rio, diminuindo a disponibilidade destes elementos para o biota e também para o homem, pensando-se neste local como um dos focos de possível contaminação do estuário do Tejo.

Neste local a vegetação espontânea participa na imobilização de contaminantes e na prevenção da erosão e do carreamento de sedimentos para o rio através da sua rede radicular, mas dada a sua reduzida biomassa, escolheram-se para este estudo três espécies ribeirinhas, arbustivas e arbóreas que pudessem ser mais eficazes na fitoestabilização do local.

No vazadouro de onde se recolheram amostras de sedimento, água e plantas, onde durante mais de 40 anos foram depositados largas quantidades de resíduos industriais, existem concentrações muito elevadas de contaminantes metais e metalóides, considerando-se os sedimentos contaminados por As, Cd, Cr, Cu Pb, e Zn segundo a legislação do Canadá, a qual foi escolhida em virtude do vazio de legislação portuguesa referente a sedimentos e em particular a sedimentos marinhos.

Os sedimentos analisados caracterizam-se por terem concentrações elevadas de matéria orgânica, de óxidos de Fe principalmente em fases não cristalinas e moderadas de óxidos de Mn, que pela sua elevada capacidade de adsorção, e de formação de quelatos no caso da matéria orgânica, parecem ser os principais agentes de imobilização dos metais e metalóides.

A água do Rio Coia, por um lado traz consigo quantidades elevadas de Ca, Na, Mg e K, que podem competir com os metais pelos sítios de adsorção no complexo de troca dos sedimentos, assim como traz cloretos e matéria orgânica dissolvida, que reagem com os elementos químicos afectando a sua mobilidade. Por outro lado, ao conter concentrações elevadas de hidrogenocarbonato e sulfato, a água pode contribuir para a imobilização dos contaminantes através de reacções de precipitação.

As espécies halófitas *Aster tripolium*, *Halimione portulacoides* e *Sarcocornia perennis* contribuem para a imobilização de metais e metalóides absorvendo-os e acumulando-os nas raízes, sendo consideradas espécies fitoestabilizadoras e tolerantes aos elementos químicos considerados neste estudo.

Os resultados do ensaio de lixiviação confirmam que os elementos químicos se encontram imobilizados, em grande extensão, nas fases sólidas. Os sedimentos aparentam ter uma capacidade depurativa de contaminantes. No entanto, os ensaios de lixiviação não reproduzem na totalidade as condições físico-químicas do local de estudo. Não é possível afirmar que as marés não mobilizem e não disseminem a contaminação do local, uma vez que são responsáveis pela alteração de um dos factores que mais influência o comportamento dos elementos químicos, o potencial redox, duas vezes por dia, além disso podem ainda mobilizar material particulado pelo que a existência de vegetação é crucial para reter os sedimentos através das raízes, em particular se formarem uma rede apertada de raízes médias e finas.

A espécie *Tamarix africana* pode ser considerada com potencial para fitoestabilização, mas com algumas reservas. Não só revelou uma elevada translocação de elementos como o Cu, o Mn, o Mo e o Zn para a parte aérea como também é uma espécie que excreta os elementos químicos que absorve do sedimento, com destaque para o Fe, Al, Zn e Mn através de glândulas salinas localizadas nas folhas.

A excreção de sais actua como um mecanismo de desintoxicação da planta, e a lavagem destes sais para o solo poderá contribuir para o aumento da disponibilidade dos elementos químicos para o biota.

A *Tamarix africana* apresenta a vantagem sobre as halófitas *A. tripolium*, *H. portulacoides* e *S. perennis* de produzir uma biomassa muito superior. O desenvolvimento de um sistema radicular de maior dimensão, comparativamente a estas, poderá ser uma grande vantagem na estabilização da contaminação, apresentando-se como alternativa e especialmente uma candidata para ser usada na fitoestabilização de sedimentos contaminados com metais e metalóides.

## Bibliografia

- Abreu, M. M., 2009. Apontamentos da disciplina Ciências da Terra. Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa.
- Abreu, M. M., Batista, M. J., Magalhães, M. C. F., Matos, J. X., 2010. Acid Mine Drainage in the Portuguese Iberian Pyrite Belt. In Brock C. Robinson (Ed.), Mine drainage and Related problems. Nova Science Publishers, Inc. NY. Pp 71-118.
- Abreu, M. M., Tavares, M. T., Batista, M. J., 2008. Potential use of *Erica andevalensis* and *Erica australis* in phytoremediation of sulphide mine environments: São Domingos, Portugal. Journal of Geochemical Exploration, 96: 210-222.
- Abreu, M. M., Santos, E. S., Ferreira, M., Magalhães, M. C. F., 2012. *Cistus salviifolius* a promising species for mine wastes remediation. Journal of Geochemical Exploration, 113: 86-93.
- Activation Laboratories, 2014a. Activation Group Disponível em: <http://www.actlabs.com/page.aspx?page=506&app=226&cat1=549&tp=12&lk=no&menu=64&print=yes>
- Activation Laboratories, 2014b. Activation Group Disponível em: <http://www.actlabs.com/page.aspx?page=544&app=226&cat1=549&tp=12&lk=no&menu=64&print=yes>
- Activation Laboratories, 2014c. Activation Group Disponível em: <http://www.actlabs.com/page.aspx?page=535&app=226&cat1=549&tp=12&lk=no&menu=64&print=yes>
- Adam, P., 1993. Saltmarsh ecology. Cambridge University Press. 456 pp.
- Adriano, D. C., 1986. Trace elements in terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals. Springer-Verlag, New York, 533 pp.
- Adriano, D. C., Wenzel, W. W., Vangronsveld, J., Bolan, N. S., 2004. Role of assisted natural remediation in environmental cleanup. Geoderma 122: 121-142.
- Agência Portuguesa do Ambiente, 2008. Relatório do estado do ambiente 2007. Disponível em: <http://sniamb.apambiente.pt/docs/REA/rea2007.pdf>
- Alloway, B. J., 1995. Heavy metals in soils. Blackie Academic & Professional. 368 pp.
- Almeida, C. M. R., Mucha, A. P., Bordalo, A. A., Vasconcelos, M. T. S. D., 2008. Influence of a salt marsh plant (*Halimione portulacoides*) on the concentrations and potential mobility of metals in sediments. Science of the Total Environment, 403:188-195.
- Almeida, J., Barros, J. 1946. Jazigos de ferro e manganés. Mina da Serra de Tulhas. Direcção Geral de Minas e Serviços Geológicos.
- Aránzazu, M., Arizipe, D., 2009. Guia de propagação de árvores e arbustos ribeirinhos. Um contributo para o restauro de rios na região Mediterrânica. Ripidurable project, Sintra, 203 pp.
- Bianchi, T. S., 2007. Biogeochemistry of estuaries. New York: Oxford University Press, 706 pp.

- Biorede1, 2014. *Aster tripolium* subsp. *Pannonicus*. Disponível em: <http://www.biorede.pt/page.asp?id=1074>. Acesso em: 03/2014
- Biorede2, 2014. *Halimione portulacoides* (L.) Aellen. Disponível em: <http://www.biorede.pt/page.asp?id=930>. Acesso em : 03/2014
- Biorede3, 2014. *Sarcocornia perennis* (Miller) A.J. Scott. Disponível em: <http://www.biorede.pt/page.asp?id=934>. Acesso em: 03/2014.
- Biorede4, 2014. *Salix salviifolia* Brot.. Disponível em: <http://www.biorede.pt/page.asp?id=3453>. Acesso em: 03/2014.
- Biorede5, 2014. *Tamarix africana* Poiret. Disponível em: <http://www.biorede.pt/page.asp?id=1898>. Acesso em: 03/2014.
- Bolan, N., Kunhikrishnan, A., Thangarajan, R., Kumpiene, J., Park, J., Makino, T., Kirkham, M. B., Scheckel, K., 2014. Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils – To mobilize or to immobilize? *Journal of Hazardous Materials*, 266: 141-166.
- Botelho da Costa, J., 1973. Caracterização e constituição do solo. Editora Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa. 527 pp.
- Bourg, A. C. M., 1988. Metal in aquatic and terrestrial systems: Sorption, speciation, and mobilization, in Salomons, W., Forstner, U., eds., *Chemistry and biology of solid waste*: Berlin, Springer-Verlag, p. 3-32.
- Caçador, I., 1994. Acumulação e retenção de metais pesados nos sapais do estuário do Tejo. Tese de Doutoramento, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa. 144 pp.
- Caçador, I., Vale, C., Catarino, F., 2000. Seasonal variation of Zn, Pb, Cu and Cd concentrations in the root-sediment system of *Spartina maritima* and *Halimione portulacoides* from Tagus estuary salt marshes. *Marine Environmental Research*, 49: 279-290.
- Caçador, I., Caetano, M., Duarte, B., Vale, C., 2009. Stock and losses of trace metals from salt marsh plants. *Marine Environmental Research*, 67: 75-82.
- Caetano, M., Vale, C., Cesário, C., Fonseca, F., 2008. Evidence for preferential depths of metal retention in roots of salt marsh plants. *Science of the Total Environment*, 390: 466-474.
- Cambrollé, J., Mancilla-Leytón, J. M., Munoz-Vallés, S., Luque, T., Figueroa, M. E., 2010. Tolerance and accumulation of copper in the salt-marsh shrub *Halimione portulacoides*. *Marine Pollution Bulletin*, 64: 721-728.
- CCME — Canada Council of Ministers of the Environment, 1997. *Canadian Environmental Quality Guidelines for the protection of environmental and human health*. Winnipeg.
- Chao, T. T., 1972. Selective dissolution of manganese oxides from soils and sediments with acidified hydroxylamine hydrochloride. *Soil Science Society of America Journal*, 36: 764-768.
- Chapman, P. M., Wang, F., 2001. Assessing sediment contamination in estuaries. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20: 3–22.

- Comissão Europeia- CE , 2002. Relatório da Comissão- Controlo dos auxílios à siderurgia concedidos ao abrigo do artigo 95º do Tratado CECA, Décimo Sétimo Relatório, Maio de 2002. Disponível em <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:52002DC0248:PT:HTML>. Visualizado em: 07/2013
- Costa, J. C., 2001. Tipos de vegetação e adaptações das plantas do litoral de Portugal continental. In Moreira, M. E., Moura, A. C., Granja, H. M., Noronha, F. (ed.) Homenagem (in honorio) Professor Doutor Soares de Carvalho: 283-299. Braga. Universidade do Minho.
- Cunha, V., 2012. Redução do teor de contaminantes químicos em bivalves do estuário do Tejo. Dissertação de Mestrado. Universidade Técnica de Lisboa. Instituto Superior de Agronomia, Lisboa. 85 pp.
- Day, J. W., Hall, C. A. S., Kemp, W. M., Yanez-Arancibia, A., 1989 Estuarine Ecology. John Wiley & Sons, Inc., (eds). New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 558 pp.
- De Endredy, A. S., 1963. Estimation of free iron oxides in soils and clays by photolytic method. Clay Minerals Bulletin, 9: 209-217.
- Decreto-Lei n.º 69/97. Diário da República I Série-A, n.º 78 de 3 de Abril de 1997: 1494 a 1495.
- Decreto-Lei n.º 118/2006. Diário da República, I Série-A, n.º 118 de 21 de Junho de 2001: 4380-4388.
- Decreto-Lei n.º 236/98. Diário da República, I Série-A n.º 176 de 1 de Agosto de 1998: 3676-3722.
- Dias, J. C. S., 1997. Código de boas práticas agrícolas. Laboratório Químico-Agrícola Rebelo da Silva, Lisboa. 55 pp.
- Du Laing, G., Rinklebe, J., Vandecasteele, B., Meers, E., Tack, F. M. G., 2009. Trace metal behavior in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: a review. Science of the Total Environment, 407; 3972-3985.
- Egner, H., Riehm, H., Domingo, W. R., 1960. Studies on the chemical soil analysis as a basis for the assessment of the ground nutrient status of the soil. II. Chemical Extraction methods to Phosphorus and Potassium determination. Kungliga Lantbrukshögskolans Annaler 26: 199–215.
- Feng, M., Shan, X., Zhang, S., Wen, B., 2005. A comparison of the rhizosphere-based method with DTPA, EDTA, CaCl<sub>2</sub> and NaNO<sub>3</sub> extraction methods for prediction of bioavailability of metals in soil to barley. Environmental Pollution, 137: 231-240.
- Florestarnet1, 2014. Ficha da espécie Tamarix africana Poiret. Disponível em: <http://www.florestar.net/tamargueira/tamargueira.html>. Acesso em: 03/2014.
- Freire, P., Taborda, J., Andrade, C., 2006. Caracterização das praias estuarinas do Tejo. Em: APRH – Congresso da água. Vol. 8.
- Gambrell, R. P., 1994. Trace and toxic metals in wetlands – a review. Journal of Environmental Quality, 23: 883-891.
- Ghosh, M., Singh, S. P., 2005. A review on phytoremediation of heavy metals and utilization of it's by products. Asian Journal on Energy and Environment, 6 (4): 214-231.

- Grybos, M., Davranche, M., Gruau, G., Petitjean, P., 2007. Is trace metal release in wetland soils controlled by organic matter mobility or Fe-oxyhydroxides reduction? *Journal of Colloid and Interface Science*, 314: 490-501.
- Guo, T., DeLaune, R. D., Patrick Jr., W. H., 1997. The influence of sediment redox chemistry on chemically active forms of arsenic, cadmium, chromium and zinc in estuarine sediment. *Environment International*, 23 (3): 305-316.
- Kabata-Pendias A., 2011. Trace elements in soils and plants. 4<sup>th</sup> edition. CRC press. Boca Raton, FL. 505 pp.
- Kabata-Pendias, A., 2004. Soil-plant transfer of trace elements – an environmental issue. *Geoderma*, 122: 143-149.
- Kadukova, J., Kalogerakis, N., 2007. Lead accumulation from non-saline and saline environment by *Tamarix smyrnensis* Bunge. *European Journal of Soil Biology*, 43: 216-223.
- Lores, E. M., Pennock, J. R., 1998. The effect of salinity on binding of Cd, Cr, Cu and Zn to dissolved organic matter. *Chemosphere*, 37(5): 861-874
- LQARS, 2000. Manual de Fertilização das culturas. Laboratório Químico Agrícola Rebelo da Silva (Ed.), Lisboa.
- Manousaki, E., Kadunova, J., Papadantonakis, N., Kalogerakis, N., 2008. Phytoextraction and phytoexcretion of Cd by the leaves of *Tamarix smyrnensis* growing on contaminated non-saline and saline soils. *Environmental Research*, 106: 326-332.
- Mehra, O. P., Jackson, M. L. 1960. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clay Minerals Bulletin*, 7: 317-327.
- Mendonça, A., 2011. Matéria húmica de sapal: variações estruturais e complexação com o cobre. Tese de Doutoramento. Universidade de Aveiro, Departamento de Química. 250 pp.
- Mulligan, C. N., Yong, R. N., Gibbs, B. F., 2001. An evaluation of technologies for the heavy metal remediation of dredged sediments. *Journal of Hazardous Materials*, 85: 145-163
- Noegrohati, S., 2005. Sorption desorption characteristics of heavy metal and their availability from the sediment of Segara Anakan estuary. *Indonesian Journal of Chemistry* 5 (3): 236-244.
- Paalman, M. M., van der Weijden, C. H., Loch, J. P. G., 1994. Sorption of Cd on suspended matter under estuarine conditions: competition and complexation with major sea water ions. *Water, Air and Soil Pollution* 73: 49-60
- Peng, J., Song, Y., Yuan, P., Cui, X., Qiu, G., 2009. The remediation of heavy metals contaminated sediment. *Journal of Hazardous Materials*, 161: 633-640.
- Perillo, G., 1995. Definitions and geomorphology classification of estuaries. Chapter 2. *Geomorphology and sedimentology of Estuaries. Developments in Sedimentology*, 53: 17-47.
- Póvoas, I., Barral, M. F., 1992. Métodos de análise de solos. Comunicações do Instituto de Investigação Científica Tropical. Serie Ciências Agrárias, 10 Ministério do Planeamento e da Administração do Território, Secretaria de Estado da Ciência e Tecnologia, Lisboa. 61 pp.

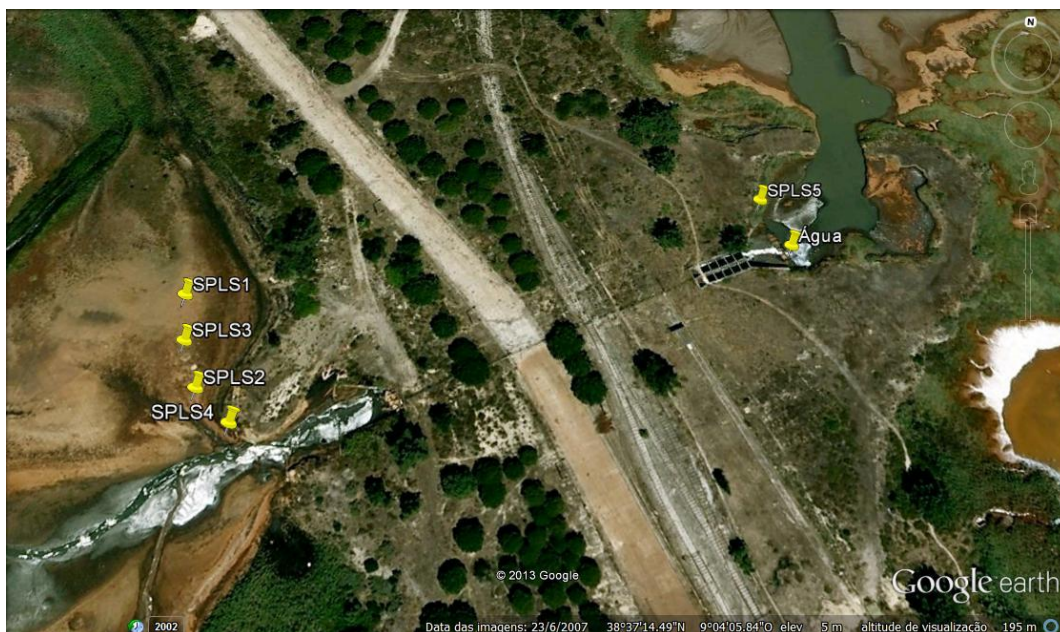
- Pritchard, D. W., 1967. What is an estuary: physical viewpoint. *In*: G. H. Lauff (editor), Estuaries. AAAS, Washington D.C. Pub 83: 3-5.
- Reboreda, R., Caçador, I., 2007a. Halophyte vegetation influences in salt marsh retention capacity for heavy metals. *Environmental Pollution* 146: 147-154.
- Reboreda, R., Caçador, I., 2007b. Copper, zinc and lead speciation in salt marsh sediments colonised by *Halimione portulacoides* and *Spartina maritima*. *Chemosphere*, 69: 1655-1661.
- Reboredo, F. H. S., 1988. Alguns aspectos sobre a acumulação de ferro, cobre e zinco por *Halimione portulacoides* (L.) Aellen. Tese de Doutoramento, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa. 165 pp.
- Reimann, C., Caritat, P. D., 1998. Chemical elements in the environment: factsheets for the geochemist and environmental scientist. Springer-Verlag. 398 pp.
- Riba, I., García-Luque, E., Blasco, J., DelValls, T. A., 2003. Bioavailability of heavy metals bound to estuarine sediments as a function of pH and salinity values. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 15 (4): 101-113.
- Rollo, M. F. 2005. Memórias da Siderurgia. Contribuições para a história da indústria siderúrgica em Portugal. Edição História, Lisboa. 198 pp.
- Salgueiro, R. 2011. Caracterização e génese das mineralizações de magnetite – sulfuretos em Monges (Santiago do Escoural, Montemor-o-Novo) e ensaio comparativo com as suas congéneres em Orada-Vale de Pães (Serpa – Vidigueira). Tese de Doutoramento. Departamento de Geologia. Faculdade de Ciências – Universidade de Lisboa. 524 pp.
- Salomons, W., Rooij, N. M., Kerdijk, H., Bril, J., 1987. Sediments as a source for contaminants? *Hydrobiologia*, 149: 13-30.
- Santos, J.L.G.1965. Ensaio com o minério de ferro de Moncorvo na Lurgi Gesellschaft fur chemie und huttenwesen m.b.H. (Frankfurt-Main). *Boletim de Minas*, 2(I): 3-17.
- Schwertmann, U., 1964. Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammoniumoxalat-Lösung. *Zeitschrift für Pflanzenernährung Düngung Bodenkunde*, 105 (3): 194-202.
- Shaheen, S. M., Tsadilas, C. D., Rinklebe, J., 2013. A review on the distribution coefficients of trace metals in soils: Influence of sorption system, elements characteristics, and soil colloidal properties. *Advances in Colloid and Interface Science* 201-202, 43-56.
- Silva, M., 2000. Aspectos morgológicos e ecofisiológicos de algumas halófitas do sapal da Ria de Aveiro. Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro. 191 pp.
- Sousa, A. I., Caçador, I., Lillebo, A. I., Pardal, M., A., 2008. Heavy metal accumulation in *Halimione portulacoides*: Intra- and extra-cellular metal binding sites. *Chemosphere*, 70: 850-857.
- Sousa, A., Lillebo, A., Pardal, M., Caçador, I., 2010. Productivity and nutrient cycling in salt marshes. Contribution to ecosystem health. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 87: 640-646.

- Sousa, M., 2006. Contribuição para a caracterização geoambiental dos sapais do estuário do Sado. Aplicação experimental no ensino de geologia. Tese de Doutoramento, Universidade Nova de Lisboa. 309 pp.
- Storey, R., Thomson, W. W., 1994. An X-ray microanalysis study of the salt glands and intracellular calcium crystals of *Tamarix*. *Annals of Botany*, 73: 307-313.
- Varenes, A., 2003. Produtividade dos solos e ambiente. Escolar Editora, Lisboa. 465 pp.
- Weis, J., Weis, P., 2004. Metal uptake, transport and release by wetland plants: implications for phytoremediation and restoration. *Environment International*, 30: 685-700.

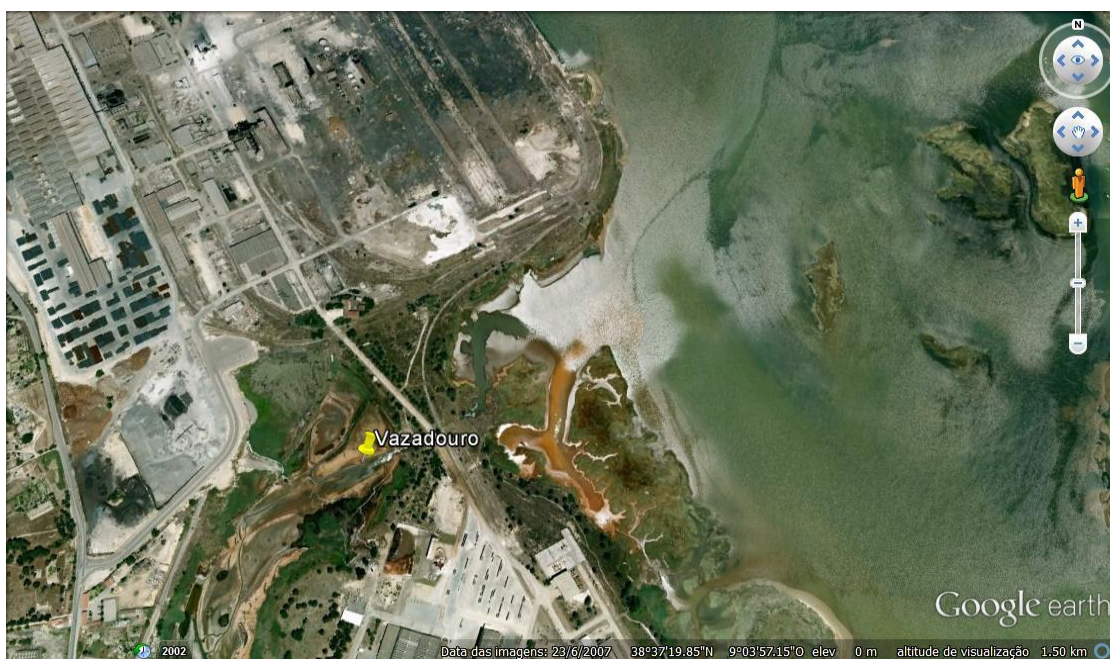
# Anexos

## Anexo I

### A. Locais de Amostragem dos Sedimentos, Águas e Plantas (Google Earth, 2013)



### B. Fotografia da área circundante ao vazadouro. A coloração avermelhada indica a presença de Fe em quantidades elevadas.



## Anexo II

Quadro A. Concentrações (mg L<sup>-1</sup>) de elementos químicos presentes nos lixiviados

Elementos químicos	A	C	D	E
Al	0,02	0,02	0,02	0,07
As	0,0003	0,0003	0,0006	0,002
Ca	200	200	200	200
Cd	0,0001	0,0002	0,0006	0,0005
Cr	0,005	0,005	0,005	0,005
Cu	0,004	0,003	0,003	0,005
Fe	0,95	0,2	0,2	0,2
K	200	200	200	200
Mg	200	200	200	200
Mn	2,0	0,3	0,2	0,3
Mo	0,04	0,05	0,07	0,08
Na	350	350	350	350
Ni	0,01	0,01	0,02	0,03
Pb	0,0001	0,0001	0,0001	0,001
U	0,01	0,006	0,006	0,009
V	0,001	0,001	0,001	0,001
Zn	0,005	0,009	0,01	0,02

Quadro B. Razão (%) entre as concentrações de elementos químicos na água de poro (AP) do sedimento S4 e nos lixiviados (A, C, D e E)

Elementos químicos	A/AP	C/AP	D/APL	E/APL
Al	10%	10%	10%	33%
As	10%	10%	19%	63%
Cd	10%	23%	57%	53%
Cr	10%	10%	10%	10%
Cu	18%	16%	13%	26%
Fe	19%	4%	4%	5%
Li	76%	71%	86%	68%
Mn	<b>133%</b>	24%	13%	22%
Mo	<b>307%</b>	<b>406%</b>	<b>530%</b>	<b>638%</b>
Ni	46%	48%	56%	<b>98%</b>
Pb	10%	10%	10%	<b>143%</b>
U	<b>254%</b>	<b>138%</b>	<b>154%</b>	<b>220%</b>
V	10%	10%	10%	10%
Zn	2%	3%	5%	7%