

INSTITUTO POLITÉCNICO DE BEJA

Escola Superior Agrária

Mestrado em Engenharia do Ambiente

Avaliação do desempenho de leitos flutuantes de macrófitas (*Vetiveria zizanioides* e *Phragmites australis*) na remoção de metais pesados da água da Ribeira de Água Forte (Aljustrel, Sul de Portugal)

David Santos Gago

Beja

2019



INSTITUTO POLITÉCNICO DE BEJA



Escola Superior Agrária

Mestrado em Engenharia do Ambiente

Avaliação do desempenho de leitos flutuantes de macrófitas (*Vetiveria zizanioides* e *Phragmites australis*) na remoção de metais pesados da água da Ribeira de Água Forte (Aljustrel, Sul de Portugal)

Dissertação apresentada à Escola Superior Agrária de Beja para cumprimento dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente

Elaborado por:

David Santos Gago

Orientado por:

Doutora Maria Teresa Borralho Marques dos Carvalhos

Doutora Maria Adelaide Araújo de Almeida

Beja

2019

PREFÁCIO

Esta dissertação é apresentada como cumprimento parcial dos requisitos para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, inclui os resultados referentes ao trabalho experimental desenvolvido durante da dissertação Mestrado, que decorreu no período de dezembro de 2018 a junho de 2019, realizado no Instituto Politécnico de Beja.

A dissertação intitula-se de “Avaliação do desempenho de leitos flutuantes de macrófitas (*Vetiveria zizanioides* e *Phragmites australis*) na remoção de metais pesados da água da Ribeira de Água Forte (Aljustrel, Sul de Portugal)” e enquadra-se no âmbito do projeto GreenEcoRoxo. Este projeto é liderado pela Associação de Beneficiário do Roxo (ABROXO), tendo como entidade parceira o Instituto Politécnico de Beja (IPBeja-ESA).

A realização experimental deste trabalho foi possível com o apoio do programa Portugal2020. Este programa é um acordo de parceria entre Portugal e a Comissão Europeia, que reúne a atuação dos 5 Fundos Europeus Estruturais e de Investimento - FEDER, Fundo de Coesão, FSE, FEADER e FEAMP - no qual se definem os princípios de programação que consagram a política de desenvolvimento económico, social e territorial para promover, em Portugal, entre 2014 e 2020.



AGRADECIMENTOS

Dedico este trabalho aos meus Pais que Amo Incondicionalmente e a quem devo tudo o que Sou, Agradeço-lhes todo o Amor, Dedicção, Compreensão, Preocupação e Incentivo Sempre presente na minha Vida.

À Professora Doutora Maria Teresa Borralho Marques dos Carvalhos, orientadora deste trabalho, por me ter aceite como mestrando pelo apoio e orientação prestada no decurso da realização do mesmo, assim como pelas sugestões e críticas efetuadas, baseadas em largos anos de experiência. Quero ainda agradecer a sua Amizade e compreensão nos momentos menos bons.

À Professora Doutora Maria Adelaide Araújo de Almeida, agradeço a sua orientação científica, partilha de conhecimentos e todo o apoio e ajuda.

Ao projeto GreenEcoRoxo - Utilização de leitos flutuantes para melhoria da qualidade de massas de água superficial – Grupos Operacionais/PDR2020-101-030895, sem o qual não teria sido possível realizar o presente trabalho.

Um muito obrigado também a toda a equipa do Laboratório da Escola Superior Agrária, nomeadamente à Dr.ª Ivone, Eng.ª Maria José Imaginário, Eng.ª Isabel e Dona Mariana, por toda a amizade e ajuda prestada na execução das análises efetuadas.

Aos meus tios e prima pelo apoio e pela força transmitida que contribuíram significativamente para o término desta etapa.

Não posso deixar de agradecer aos meus colegas da Escola Superior Agrária pela amizade sincera, apoio e ajuda durante a realização deste estudo.

A Deus, por ser a base da minha fé, fortaleza e esperança em todos os momentos da minha vida.

RESUMO

A área envolvente da sub-bacia da Ribeira do Roxo (bacia hidrográfica do Rio Sado), dispõe de troços completamente estéreis, pondo em causa a produtividade das atividades agrícolas aí praticadas. Tal, poderá ser devido, para além de outros fatores, à afluência da Ribeira de Água Forte, que apresenta características de Drenagem Mineira Ácida (DMA). Considera-se, assim, pertinente a resolução deste problema, recorrendo a soluções eficazes e ambientalmente sustentáveis.

O objetivo deste estudo foi testar a eficiência de remoção de metais pesados da água da Ribeira de Água Forte utilizando a tecnologia de Leitos Flutuantes (LFs) de macrófitas (*Vetiveria zizanioides* e *Phragmites australis*), em instalação piloto, monitorizando e avaliando a qualidade da água e o desempenho das mesmas.

Foram construídos dois leitos, cada um contendo um tipo de macrófita e água proveniente da Ribeira de Água Forte, monitorizando-se a sua evolução durante 6 meses.

Obtiveram-se taxas médias de remoção dos metais pesados na água do LF da *Vetiveria zizanioides* e do LF da *Phragmites australis*, de Fe=40%; Zn=25%; Cu=15%; Mn=14% e Fe=27%; Zn=17%; Mn=16%; Cu=6%; respetivamente.

A ordem de acumulação de metais pesados na biomassa total da *Vetiveria zizanioides* foi de Fe>Zn>Cu>Mn e na *Phragmites australis* foi de Fe>Zn>Mn>Cu.

O crescimento da *Vetiveria zizanioides* e *Phragmites australis* na biomassa foliar foi de $7,1 \pm 0,3$ cm/mês e $2,5 \pm 0,0$ cm/mês e na biomassa radicular $3,8 \pm 0,1$ cm/mês e $4,1 \pm 0,2$ cm/mês, respetivamente.

O crescimento das macrófitas evidenciaram capacidade de sobrevivência neste tipo de meio sem a ocorrência de dano severo na sua morfologia externa e anatómica, embora com alguma inibição do crescimento.

Os resultados sugerem que a tecnologia de leitos flutuantes pode ser uma alternativa ambientalmente sustentável, permitindo a remoção de metais pesados a longo prazo.

Palavras-chave: Leitos flutuantes; Metais Pesados; *Phragmites australis*; *Vetiveria zizanioides*.

ABSTRACT

The surrounding area of the Roxo stream sub-basin (river basin of the Sado River) has completely sterile sections, jeopardizing the productivity of the agricultural activities practiced there. This may be due, in addition to other factors, to the inflow of the Água Forte stream, which has characteristics of Acid Mining Drainage (AMD). It is therefore considered appropriate to solve this problem using effective and environmentally sustainable solutions.

The objective of this study was to test the efficiency of heavy metal removal from the water of Água Forte stream using macrophyte floating bed (LFs) technology (*Vetiveria zizanioides* and *Phragmites australis*) in a pilot installation, monitoring and evaluating water quality and their performance.

Two beds were built, each containing a type of macrophyte and water from Água Forte stream and monitoring its evolution during 6 months.

Average rates of heavy metal removal in water were obtained from LF of *Vetiveria zizanioides* and LF of *Phragmites australis*, Fe = 40%; Zn = 25%; Cu = 15%; Mn = 14% and Fe = 27%; Zn = 17%; Mn = 16%; Cu = 6%; respectively.

The order of accumulation of heavy metals in the total biomass of *Vetiveria zizanioides* was Fe > Zn > Cu > Mn and *Phragmites australis* was Fe > Zn > Mn > Cu.

The growth of *Vetiveria zizanioides* and *Phragmites australis* in leaf biomass was 7.1 ± 0.3 cm / month and 2.5 ± 0.0 cm / month and in root biomass 3.8 ± 0.1 cm / month and 4.1 ± 0.2 cm / month, respectively. The growth of macrophytes showed survival capacity in this type of medium without severe damage to its external and anatomical morphology, although with some inhibition of growth.

The results suggest that floating bed technology may be an environmentally sustainable alternative, allowing long-term heavy metal removal.

Keywords: Floating beds; Heavy metals; *Phragmites australis*; *Vetiveria zizanioides*.

ACRÓNIMOS E SIGLAS

Afluyente- Água de entrada (Ribeira de Água Forte)

BAF- Barragem de Água Forte

BAI – Barragem de Água Industrial

BRS - Bactérias Redutoras de Sulfato

Cl_{a+b} - Clorofila total

Cl_a - Clorofila a

Cl_b - Clorofila b

CBO₅ - Carência Bioquímica de Oxigénio

CE – Condutividade Elétrica

CI- Cromatografia Iónica

CQO- Carência Química de Oxigénio

C_{x+c} - Carotenoides totais

DMA - Drenagem Mineira Ácida

DQA – Diretiva Quadro da Água

EAA- Espectrometria de Absorção Atómica

EAM- Espectrometria de Absorção Molecular

Efluente 1- Água do Leito Flutuante com *Phragmites australis*

Efluente 2- Água do Leito Flutuante com *Vetiveria zizanioides*

FBC – Fator de Bioconcentração

FC- Fotometria de Chama

FPI- Faixa Piritosa Ibérica

FT – Fator de Translocação

IPBeja - Instituto Politécnico de Beja

IPMA - Instituto Português do Mar e Atmosfera

LFs – Leitos Flutuantes

MS - Matéria Seca

Nkj – Azoto kjeldhal

OD – Oxigénio Dissolvido

Eh – Potencial redox

SNIRH - Sistema Nacional de Informação de Recursos Hídricos

SST – Sólidos Suspensos Totais

SDT – Sólidos Dissolvidos Totais

T_{ar} - Temperatura do ar

T_w – Temperatura da água

VMA - Valores Máximos Admissíveis

VMR - Valores Máximos Recomendados

ZHA - Zonas Húmidas Artificiais

ÍNDICE GERAL

PREFÁCIO	I
AGRADECIMENTOS.....	III
RESUMO	V
ABSTRACT.....	VII
ACRÓNIMOS E SIGLAS	IX
ÍNDICE GERAL.....	XI
ÍNDICE DE FIGURAS.....	XV
ÍNDICE DE TABELAS.....	XIX

1. Introdução	1
1.1. Enquadramento e justificação do tema.....	1
1.2. Objetivos	3
1.3. Estrutura da dissertação.....	4
2. Revisão Bibliográfica.....	5
2.1. Qualidade das massas de água superficiais	5
2.2. Drenagem mineira ácida	6
2.3. Caracterização química da drenagem mineira ácida	8
2.3.1. Especiação dos compostos de enxofre	8
2.3.2. Especiação dos metais pesados	11
2.3.2.1. Zinco	12
2.3.2.2. Cobre.....	12
2.3.2.3. Ferro.....	13
2.3.2.4. Manganês	14
2.4. Principais impactos da drenagem mineira ácida	14
2.5. Prevenção e tratamentos da drenagem mineira ácida.....	15
2.6. Eco-reabilitação de rios.....	15
2.6.1. Fitorremediação.....	16
2.6.2. Leitos flutuantes de macrófitas	17
2.6.2.1. Macrófitas	18
2.6.2.1.1. <i>Vetiveria zizanioides</i>	19
2.6.2.1.2. <i>Phragmites australis</i>	20

2.6.3.	Nutrientes essenciais ao crescimento das plantas.....	20
2.6.4.	Processos de assimilação dos metais pesados pelas plantas.....	22
2.7.	Enquadramento legal da qualidade das águas superficiais.....	23
3.	Enquadramento da área em estudo	25
3.1.	Caracterização da área de Aljustrel	25
3.1.1.	Área Geográfica	25
3.1.2.	Climatologia	26
3.1.3.	Hidrologia.....	27
4.	Materiais e Métodos	29
4.1.	Construção da instalação piloto.....	29
4.1.1.	Jangada flutuante	29
4.1.2.	Amostragem da água da Ribeira de Água Forte.....	30
4.1.3.	Aclimatização e estabilização das macrófitas	30
4.2.	Monitorização geral do sistema.....	32
4.2.1.	Monitorização da resistência das jangadas flutuantes	32
4.2.2.	Monitorização da qualidade da água	32
4.2.3.	Monitorização do desempenho da <i>Vetiveria zizanioides</i> e da <i>Phragmites australis</i>	32
4.3.	Tratamento de dados	34
4.3.1.	Determinação da produção de biomassa	34
4.3.2.	Determinação da concentração de metais nas plantas	34
4.3.3.	Eficiência de remoção	35
4.3.4.	Fator de Bioconcentração e Fator de Translocação	35
4.3.5.	Relação de adsorção de sódio.....	35
4.4.	Tratamento estatístico dos resultados analíticos.....	35
5.	Resultados e Discussão	37
5.1.	Monitorização da resistência das jangadas flutuantes	37
5.2.	Monitorização da qualidade da água	37
5.2.1.	Influência da Temperatura da água e do ar.....	39
5.2.2.	Evolução do pH e potencial redox.....	40
5.2.3.	Evolução do Oxigénio Dissolvido e Condutividade Elétrica	41
5.2.4.	Macronutrientes e Micronutrientes presentes na água	43
5.2.4.1.	Compostos de Azoto	43

5.2.4.2.	Compostos de Fósforo	44
5.2.4.3.	Evolução do Potássio	45
5.2.4.4.	Evolução do Sódio, Magnésio e Cálcio	46
5.2.4.5.	Compostos de Enxofre	47
5.2.4.6.	Evolução do Boro e Cloretos	49
5.2.4.7.	Evolução dos Metais pesados	50
5.3.	Monitorização do desempenho da <i>Vetiveria zizanioides</i> e da <i>Phragmites australis</i>	54
5.3.1.	Avaliação do teor de humidade	54
5.3.2.	Macronutrientes principais contidos nas plantas.....	55
5.3.2.1.	Evolução do Azoto Kjeldhal	55
5.3.2.2.	Evolução do Fósforo	56
5.3.2.3.	Evolução do Potássio	57
5.3.3.	Macronutrientes secundários contidos nas plantas.....	58
5.3.3.1.	Evolução do Magnésio e Cálcio.....	58
5.3.3.2.	Evolução do Sódio	59
5.3.4.	Fitorremediação de metais pesados pelas macrófitas.....	60
5.3.5.	Fator de Bioconcentração e Fator de Translocação.....	64
5.3.6.	Taxa de crescimento e produção de biomassa	66
5.3.7.	Conteúdo de pigmentos fotossintéticos.....	67
6.	Conclusões e perspectivas futuras	71
7.	Referências Bibliográficas	73
	Anexos	88

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-Vista aérea da zona mineira de Aljustrel, com a respetiva Barragem de Água Forte (BAF) e Barragem de Água Industrial (BAI).....	1
Figura 2-Classificação do (a) estado químico e do (b) estado ecológico das massas de água superficiais em Portugal Continental.	6
Figura 3-Esquema simplificado do ciclo do enxofre em águas superficiais.	9
Figura 4- Especiação do enxofre em meio aquoso.....	10
Figura 5- Esquema representativo da distribuição de metais em águas naturais.	11
Figura 6-Classificação das diferentes formas de ferro presentes na água.	13
Figura 7- Esquema representativo dos componentes que intervêm na contaminação de águas superficiais e subterrâneas.....	14
Figura 8-Esquema típico de leitos flutuantes.	17
Figura 9- Tipos de macrófitas.	18
Figura 10- Vetiveria zizanioides.	19
Figura 11-Phragmites australis.....	20
Figura 12-Localização do Concelho de Aljustrel.....	25
Figura 13-Mina de Aljustrel.....	25
Figura 14-Temperatura e precipitação média anual na região de Aljustrel (normal climatológica 1974-2003).	26
Figura 15-(a) Mapa simplificado da Ribeira da Água Forte, com indicação da localização da barragem de água ácida mineira, das descargas das águas residuais tratadas e da lagoa de água ácida; (b) Bacia da Ribeira de Água Forte.	28
Figura 16- Reservatórios da instalação piloto.....	29
Figura 17- (a) Sistema de suporte (vista de cima) e (b) Sistema de flutuação (vista de baixo) da jangada flutuante utilizada.	30
Figura 18- (a) Local de amostragem e (b) Recolha da amostra de água na Ribeira de Água Forte.	30
Figura 19-Colocação na instalação piloto: (a) Jangada flutuante com a Phragmites australis e (b) Jangada flutuante com a Vetiveria zizanioides.	31
Figura 20- Esquema geral da instalação piloto (a) Leito 1 e (b) Leito 2.....	31
Figura 21- Medição da (a)Vetiveria zizanioides e (b) Phragmites australis.	33
Figura 22-Esquema do método de amostragem do leito flutuante.	33
Figura 23- Verificação do estado de degradação da jangada flutuante.....	37
Figura 24-Relação entre a variação da temperatura do ar máxima e mínima e a temperatura da água dos Afluentes, Efluentes 1 e Efluentes 2 (Média $\pm$ D.P: n=3).....	39
Figura 25-Evolução do pH e potencial redox (Eh) nos Afluentes, Efluentes 1 e Efluentes 2, durante o periodo de monitorização (Média $\pm$ D.P:n=3).	40
Figura 26-Evolução do oxigénio dissolvido (OD) e condutividade elétrica (CE) nos Afluentes, Efluentes 1 e Efluentes 2, durante o periodo de monitorização (Média $\pm$ D.P:n=3).....	41

Figura 27-Evolução do Nitrito (N-NO_2^-), Nitrato (N-NO_3^-), Azoto amoniacal (N-NH_4^+) e Azoto kjeldhal (Nkj) nos Afluentes, Efluentes 1 e Efluentes 2, durante o período de monitorização (Média $\pm$ D.P:n=3).	43
Figura 28-Evolução do Fósforo total (P_{total}) e ião Fosfato (PO_4^{3-}) nos Afluentes, Efluentes 1 e Efluentes 2, durante o período de monitorização (Média $\pm$ D.P:n=3).....	44
Figura 29-Evolução do ião Potássio (K^+) nos Afluentes, Efluentes 1 e Efluentes 2, durante o período de monitorização (Média $\pm$ D.P:n=3).....	45
Figura 30-Evolução do ião Sódio (Na^+), Magnésio (Mg^{2+}) e Cálcio (Ca^{2+}) nos Afluentes, Efluentes 1 e Efluentes 2, durante o período de monitorização (Média $\pm$ D.P: n=3).	46
Figura 31-Evolução do Sulfito (S-SO_3^{2-}), Sulfureto (S_2^-), Tiosulfato ($\text{S-S}_2\text{O}_3^{2-}$) e Sulfato (S-SO_4^{2-}) nos Afluentes, Efluentes 1 e Efluentes 2, durante o período de monitorização (Média $\pm$ D.P:n=3).	47
Figura 32-Evolução do ião Boro (B^{3+}) e do ião Cloreto (Cl^-) nos Afluentes, Efluentes 1 e Efluentes 2, durante o período de monitorização (Média $\pm$ D.P:n=3).....	49
Figura 33- Evolução dos teores de metais Manganês (Mn), Zinco (Zn), Cobre (Cu) e Ferro (Fe) nos Afluentes, Efluentes 1 e Efluentes 2, e respetiva eficiência de remoção, durante o período de monitorização (Média $\pm$ D.P:n=3).....	51
Figura 34-Evolução da percentagem de Humidade radicular e foliar: a) <i>Phragmites australis</i> e b) <i>Vetiveria zizanioides</i> (Média $\pm$ D.P:n=3).....	54
Figura 35- Evolução da acumulação de Azoto kjeldhal (Nkj) na <i>Vetiveria zizanioides</i> e na <i>Phragmites australis</i> : a) radicular e b) foliar (Média $\pm$ D.P:n=3).	55
Figura 36-Evolução da acumulação de Fósforo (P) na <i>Vetiveria zizanioides</i> e na <i>Phragmites australis</i> : a) radicular e b) foliar (Média $\pm$ D.P:n=3).	56
Figura 37-Evolução da acumulação do ião Potássio (K^+) na <i>Vetiveria zizanioides</i> e na <i>Phragmites australis</i> : a) radicular e b) foliar (Média $\pm$ D.P:n=3).	57
Figura 38-Evolução da acumulação do ião Magnésio (Mg^{2+}) e Cálcio (Ca^{2+}) na <i>Vetiveria zizanioides</i> e na <i>Phragmites australis</i> : a) radicular e b) foliar (Média $\pm$ D.P:n=3).....	58
Figura 39-Evolução da acumulação do ião Sódio (Na^+) na <i>Vetiveria zizanioides</i> e na <i>Phragmites australis</i> : a) radicular e b) foliar (Média $\pm$ D.P:n=3).	59
Figura 40- Capacidade de remoção mensal de metais Zn, Cu, Fe, Mn pela <i>Vetiveria zizanioides</i> e <i>Phragmites australis</i> , durante o período de monitorização (Média $\pm$ D.P:n=3).....	62
Figura 41-Influência de diferentes concentrações afluentes dos metais Zn, Cu, Fe e Mn na capacidade de acumulação pela <i>Phragmites australis</i> e <i>Vetiveria zizanioides</i> , durante o período de monitorização (Média $\pm$ D.P:n=3).....	63
Figura 42-Evolução do Fator de Bioconcentração (FBC) e Fator de Translocação (FT) na <i>Vetiveria zizanioides</i> para os elementos: Zn, Cu, Fe e Mn.	64
Figura 43- Evolução do Fator de Bioconcentração (FBC) e Fator de Translocação (FT) na <i>Phragmites australis</i> para os elementos: Zn, Cu, Fe e Mn.....	65
Figura 44-Taxa de crescimento médio da biomassa radicular e foliar da <i>Vetiveria zizanioides</i> e de <i>Phragmites australis</i> (Média $\pm$ D.P:n=3).	66

Figura 45-Conteúdo de pigmentos fotossintéticos: clorofila a (Cl_a), clorofila b (Cl_b), clorofila total (Cl_a+Cl_b) e carotenoides (C_x+C_c) totais nas folhas a) <i>Phragmites australis</i> e b) <i>Vetiveria zizanioides</i> (Média $\pm$ D.P:n=3).	68
Figura 46-Evolução da a) razão Cl_a/Cl_b e b) razão $(Cl_a+Cl_b)/(C_x+C_c)$ na <i>Vetiveria zizanioides</i> e na <i>Phragmites australis</i> (Média $\pm$ D.P:n=3).	69
Figura 47-Temperatura diária (RR), acumulada (ACUM) e normal mensal dos meses de janeiro a junho de 2019 para a região de Beja.	90
Figura 48-Precipitação diária (RR), acumulada (ACUM) e normal mensal dos meses de janeiro a junho de 2019 para a região de Beja	91

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1- Valores típicos de drenagem mineira ácida.	8
Tabela 2- Principais processos de especiação dos elementos metálicos em águas naturais.	12
Tabela 3-Processos de fitorremediação e mecanismos de remoção de poluentes.....	16
Tabela 4-Exemplos de leitos flutuantes (LFs) utilizados para tratamento de águas contaminadas, de acordo com a literatura.	17
Tabela 5-Exemplos de utilização de macrófitas emergentes para tratamento de águas contaminadas, de acordo com a literatura.	18
Tabela 6-Nutrientes associados ao desenvolvimento das plantas.	21
Tabela 7-Sintomas gerais de desnutrição ou supernutrição em plantas.	21
Tabela 8-Solução nutritiva utilizada para a aclimatização das macrófitas.....	30
Tabela 9- Cronograma do trabalho experimental nos leitos flutuantes (Cor verde indica o período experimental).	34
Tabela 10- Comparação da qualidade da água da Ribeira de Água Forte (média $\pm$ D.P, n=6), com o Anexo XVI do Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto e os limiares máximos para o estabelecimento do Bom Estado Ecológico em Rios.	38
Tabela 11-Comparação das concentrações médias dos metais nos Afluentes (Fe, Mn, Cu e Zn) (mg/L) e as respetivas eficiências média de remoção, nos Efluentes 1 (<i>Phragmites australis</i>) e Efluentes 2 (<i>Vetiveria zizanioides</i>) (cor verde), com a literatura.....	53
Tabela 12- Teor total de metais acumulados nas raízes e nas folhas (mg kg ⁻¹ MS) da <i>Vetiveria zizanioides</i> e da <i>Phragmites australis</i>	60
Tabela 13- Produção total de biomassa foliar e radicular (Média $\pm$ D.P:n=3).....	67
Tabela 14-Anexo XVI do Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto	88
Tabela 15-Limiares máximos para os parâmetros físico-químicos gerais para o estabelecimento do Bom Estado Ecológico em Rios.....	89
Tabela 16-Metodologia utilizados para os parâmetros físico-químicos.....	92
Tabela 17-Metodologia utilizada na monitorização das plantas utilizadas.....	93

1. Introdução

1.1. Enquadramento e justificação do tema

A atividade mineira é uma fonte de poluição importante, provocando alterações significativas no ambiente envolvente. As minas geralmente causam graves impactos no solo, recursos hídricos e comunidades aquáticas. A qualidade da água é direta ou indiretamente afetada por meio da mobilização e transporte de sedimentos no escoamento, deposição atmosférica de poeira ou, principalmente, acidificação devido à lixiviação de rochas sulfatadas expostas (Werner, Bebbington, & Gregory, 2019).

A Faixa Piritosa Ibérica (FPI) é a província metalogénica, que ocupa a região SW da Península Ibérica (desde a Mina da Caveira em Portugal até Aznalcóllar em Espanha), onde se encontram numerosos jazigos de sulfuretos maciços polimetálicos associados às rochas vulcânicas do Complexo Vulcano-Sedimentar. Em Portugal existem dois complexos mineiros ativos, Aljustrel e Neves-Corvo. A área mineira de Aljustrel (Figura 1) representa uma grande preocupação ambiental pois apresenta em simultâneo, estruturas e trabalhos a céu aberto e subterrâneos da antiga e atual exploração mineira, com eventos de drenagem mineira ácida (DMA).



Figura 1-Vista aérea da zona mineira de Aljustrel, com a respetiva Barragem de Água Forte (BAF) e Barragem de Água Industrial (BAI).

O resultado da DMA, coloca problemas severos de poluição ambiental devido à sua alta acidez, metais tóxicos e conteúdo de sulfato (Werner et al., 2019). O arsénio (As), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn), chumbo (Pb), zinco (Zn) e sulfatos (SO_4^{2-}) são encontrados frequentemente em concentrações elevadas nas águas acidificadas e a sua solubilidade aumenta com a acidez (Gorito et al., 2017). Os metais pesados são particularmente problemáticos devido à sua persistência no meio ambiente, não serem biodegradáveis e acumularem-se em humanos e animais à medida que são expostos ao consumo de alimentos e água contaminada (Joseph et al., 2019).

Devido à importância desta problemática ambiental, a Comissão Europeia aprovou o projeto LIFE ETAD (*Ecological Treatment of Acid Drainage*) LIFE12 ENV/ES/000250, que visou a conceção e otimização do processo de tratamento das DMA em local padrão na FPI. O tratamento consistiu apenas em elevar os níveis de pH para níveis acima de 6, nível em que os metais dissolvidos precipitam. Foram utilizados filtros reativos (contendo pedra calcária) fazendo a água fluir por meio do efeito da gravidade (ETAD, 2012).

A Ribeira do Roxo situada na margem direita do Rio Sado, numa zona essencialmente agrícola assume-se como bacia de drenagem de todas as atividades praticadas no perímetro de rega na qual está inserida. Um dos afluentes que tem contribuído para a diminuição da qualidade da sua água é a Ribeira de Água Forte. Esta apresenta má qualidade de água (Instituto da Água, 2009), não só causada pela agricultura e pecuária, como também pela atividade mineira de Aljustrel. Devido a estas condições, a zona envolvente encontra-se muito degradada e a produtividade agrícola afetada. Posto isto, considera-se pertinente a resolução deste problema, com vista à melhoria da qualidade desta massa de água e eventual utilização para rega, recorrendo a soluções eficazes de remoção de poluentes e ambientalmente sustentáveis.

As medidas de Eco-reabilitação recorrem ao uso sustentável de ecossistemas naturais e/ou construídos para proteção e restauração ambiental. As tecnologias de remediação ecológica incluem mecanismos de fitorremediação (leitos flutuantes (LFs) e zonas húmidas artificiais (ZHA), entre outros), biomanipulação e várias técnicas combinadas (Ning et al., 2014).

As zonas húmidas de LFs foram utilizadas em muitos locais e em grande variedade. Os LFs são constituídos por matrizes flutuantes (Jangadas flutuantes), a qual está associado comunidades ecológicas, tais como macrófitas e microrganismos (Kadlec & Wallace, 2009). Atualmente é considerada uma tecnologia acessível e ecológica para eco-remediação de águas superficiais (Walker et al., 2017), sendo, contudo, muito pouco utilizada em Portugal.

A tecnologia de LFs tem as seguintes características (Kadlec & Wallace, 2009):

- Absorve diretamente os nutrientes da coluna de água e não remobiliza os nutrientes no sedimento;
- Permite o uso de uma diversidade de plantas aquáticas;
- Pode ser usado em qualquer corpo de água, independentemente das suas características de profundidade e fundo;
- A colheita de biomassa é teoricamente fácil e
- A principal desvantagem na utilização desta tecnologia pode ser o elevado custo da jangada flutuante.

A escolha das espécies de macrófitas mais adequadas para os LFs é de extrema importância, uma vez que depende do tipo de processo (aeróbio, anóxico e anaeróbio) que se pretende promover, visto que as plantas transportam o oxigénio para o meio aquático através da biomassa foliar e radicular, compensando o consumo de oxigénio que ocorre nos processos de degradação de poluentes (Brix, 2003). Nos LFs, geralmente, usam-se macrófitas emergentes, como por

exemplo as do género *Carex*, *Phragmites*, *Juncus*, *Vetiveria* e *Baumea* para remover contaminantes das massas de água superficiais (Pavlineri et al., 2017).

Wen & Recknagel, (2002) implementaram jangadas flutuantes de polietileno, plantadas com *Myriophyllum aquaticum*, *Paspalum paspalodes* e *Ranunculus repens*, tendo como finalidade tratar canais de irrigação, campos ou lagoas de tratamento na Nova Zelândia, a fim de eliminar o fósforo dissolvido.

1.2.Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo geral testar, à escala piloto, a tecnologia de leitos flutuantes (LFs) utilizando duas jangadas flutuantes e duas espécies de macrófitas, nomeadamente, a *Vetiveria zizanioides* (nativa da Índia) e a *Phragmites australis* (nativa de Portugal), tendo como finalidade remover os metais pesados (Zn, Cu, Fe e Mn) da água da Ribeira de Água Forte, contribuindo assim, para a melhoria da qualidade desta e eventual utilização para rega.

Para atingir esta meta foi necessário delinear objetivos específicos, tais como:

- Construir uma instalação piloto, de fácil monitorização, composta por: (i) dois reservatórios PVC, para acondicionar a água a tratar e (ii) dois LFs, cada um composto por jangada flutuante e respetiva macrófita.
- Monitorizar e avaliar o desempenho das macrófitas na remoção de metais pesados (Zn, Cu, Fe e Mn) e nutrientes, com periodicidade mensal;
- Monitorizar e avaliar a qualidade da água resultante do tratamento, com uma periodicidade mensal, tendo por base os valores indicados no Anexo XVI do Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 Agosto (ver Anexo I) e pelos limiares máximos definidos para o Bom Estado Ecológico em Rios (ver Anexo II).
- Avaliar a resistência das jangadas flutuantes, verificando com uma periodicidade mensal o estado de degradação do seu revestimento, da sua manta orgânica e da sua capacidade de flutuabilidade;
- Analisar os resultados obtidos, de forma a selecionar a macrófita que apresenta melhor desempenho, com a finalidade da sua possível utilização em condições operatórias semelhantes e
- Disseminar os resultados obtidos, com vista a ser um contributo para eventual utilização desta tecnologia de eco-reabilitação em situação real.

1.3. Estrutura da dissertação

A presente dissertação está organizada em capítulos (listados a seguir):

Capítulo 1 – Apresenta-se a introdução e definem-se os objetivos a alcançar.

Capítulo 2 - Inclui o Estado da Arte sobre o tema, com o objetivo de apresentar o enquadramento teórico relativo à qualidade das massas de água superficiais, à drenagem mineira ácida (DMA) e ao enquadramento legal.

Descrevem-se os processos de Fitorremediação, referindo as principais características das macrófitas *Vetiveria zizanioides* e *Phragmites australis*, e por fim, apresentam-se os trabalhos mais relevantes que utilizaram a tecnologia de fitorremediação na remoção de contaminantes envolvendo metais pesados.

Capítulo 3 – Apresenta-se a área de estudo, nomeadamente a sua caracterização geográfica, hidrográfica e climatológica da região.

Capítulo 4 - Descrevem-se os materiais e métodos, nomeadamente a construção da instalação piloto e a metodologia utilizada para a monitorização geral do sistema, nomeadamente, a caracterização físico-química da água em estudo, a monitorização da resistência das jangas flutuantes e, por último, a metodologia utilizada para avaliação do desempenho das plantas utilizadas.

Capítulo 5 - Apresentam-se os principais resultados obtidos neste trabalho e faz-se a respetiva discussão.

Capítulo 6 - Neste capítulo enunciam-se as conclusões e considerações finais do presente estudo.

Finalmente, serão apresentadas as referências bibliográficas utilizadas no desenvolvimento deste trabalho, e ainda, os anexos com informações que complementam os capítulos anteriores.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Qualidade das massas de água superficiais

O contínuo crescimento populacional e a urbanização intensiva levaram a um aumento do uso de água para fins domésticos, agrícolas e industriais, resultando em uma grande produção de águas residuais, que em alguns casos é diretamente libertada no meio ambiente (Gorito et al., 2017). A água superficial é um dos recursos mais importantes da terra, cuja qualidade tem vindo a diminuir drasticamente ao longo do tempo. Assim, a manutenção da qualidade global da água é um requisito para o progresso sustentável, a fim de satisfazer os requisitos dos ecossistemas e garantir o bem-estar geral dos seres humanos (United Nations, 2015).

A Diretiva Quadro da Água (DQA) (Directiva 2000/60/CE, de 23 de outubro de 2000) estabelece o enquadramento para a proteção das águas superficiais interiores, águas de transição, águas costeiras e águas subterrâneas, com o objetivo de evitar a degradação, proteger e melhorar o estado dos ecossistemas aquáticos, terrestres e zonas húmidas, tal como promover o consumo sustentável da água.

De acordo com o Relatório do Estado Ambiental de 2016, em Portugal, a percentagem de massas de água superficiais com qualidade boa ou superior (Figura 2) foi apenas de 53% (APA, 2016). Apesar da implementação da DQA ter proporcionado uma melhoria do estado ecológico nas massas de água superficial, a escassez de água e a má utilização deste recurso, tem contribuído significativamente para a diminuição da sua qualidade.

Os cursos de água superficial em algumas regiões do Baixo Alentejo são conhecidos por conterem excesso de nutrientes, devido às práticas agrícolas e por excesso de metais, como resultado da atividade mineira.

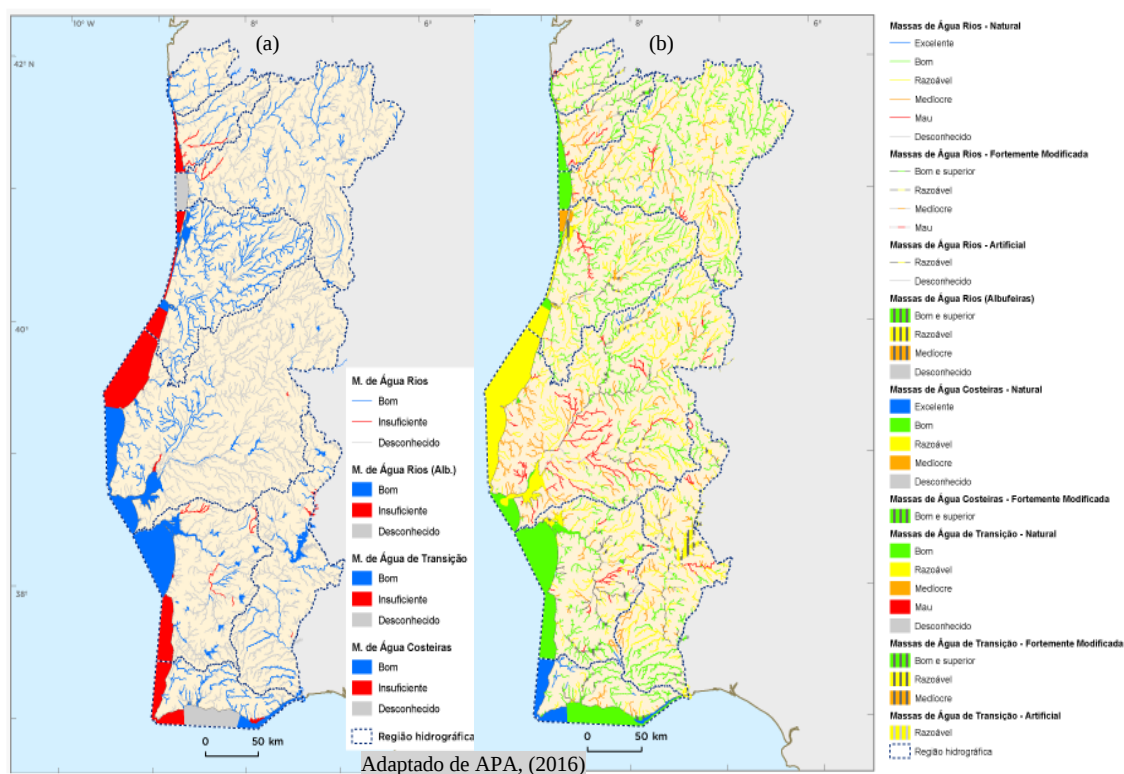


Figura 2-Classificação do (a) estado químico e do (b) estado ecológico das massas de água superficiais em Portugal Continental.

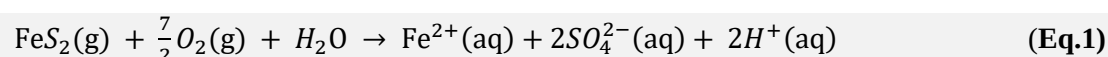
2.2. Drenagem mineira ácida

A atividade mineira é uma fonte geradora de poluição antropogénica no ambiente envolvente. Do ponto de vista ambiental, o cenário mais preocupante na indústria mineira é o das minas abandonadas. As minas em situação de abandono constituem fator de risco para a segurança e saúde públicas, o qual cresce tendencialmente com o tempo de abandono da atividade (Ferreira, 2016).

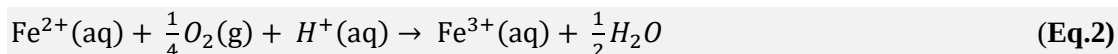
A grande acumulação de resíduos de minas com tratamento mínimo ou nenhum resulta no desenvolvimento de drenagem mineira ácida (DMA), que é uma importante fonte de contaminação de águas subterrâneas, rios, solos e sedimentos. A DMA resultante do processo da atividade mineira, contém produtos resultantes da oxidação da pirite (FeS_2) (Maia et al., 2012). Esta oxidação ocorre com o auxílio da atividade bacteriana, produzindo águas ácidas com pH em torno de 2, abundante Fe coloidal e altas concentrações de metais de transição (Kefeni et al., 2017).

A oxidação da pirite pode ocorrer por diversas vias, dependendo das condições do meio. As reações descritas nas Eq.1 a Eq.6 representam os processos principais e comuns para a oxidação da pirite (Kefeni et al., 2017).

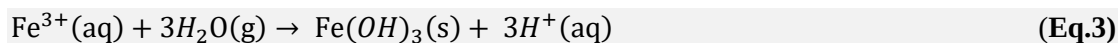
A Eq.1 representa a oxidação da pirite na presença de água e oxigénio:



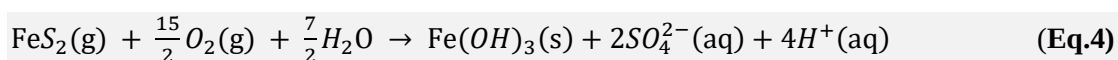
De seguida o ião ferroso (Fe^{2+}) é oxidado a ião férrico (Fe^{3+}) por meio da reação da Eq.2, a qual se processa muito lentamente (Bwapwa, Jaiyeola, & Chetty, 2017).



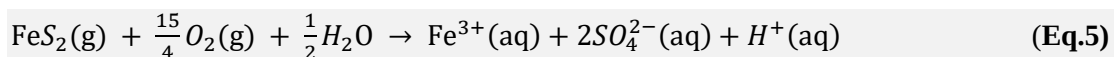
Esta reação é dependente do pH. Se este for inferior a 3,5 o Fe^{3+} permanece em solução, caso seja superior precipita sob a forma de hidróxido, formando $\text{Fe}(\text{OH})_3$ insolúvel (precipitado vermelho-alaranjado), conforme a Eq.3.



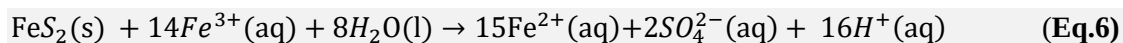
A Eq.4 representa o processo global na presença de excesso de água (Gomo & Vermeulen, 2014).



Da mesma forma, a oxidação completa da pirite na presença de baixo teor de água é representada pela reação da Eq.5 (Kefeni et al., 2017).



Por outro lado, para valores de pH baixos ($< 3,5$) e na ausência de oxigénio, o Fe^{3+} torna-se o agente oxidante e tem um papel indireto na re-oxidação do Fe^{2+} , sendo a pirite rapidamente oxidada pelo Fe^{3+} (Eq.6).



2.3.Caracterização química da drenagem mineira ácida

A DMA resultante da oxidação da pirite e da hidrólise de metais de diversos minerais, tem a capacidade de lixiviar íons metálicos como o Zn, Cu, Mn, As e Pb (White, Freeman, & Kang, 2011). Os sulfatos são encontrados também frequentemente em concentrações elevadas. Na Tabela 1 pode-se observar a composição típica de DMA de acordo com diversos autores.

Tabela 1- Valores típicos de drenagem mineira ácida.

Parâmetros	Unidades	Valores Médios		
		(a)	(b)	(c)
pH	-	2,80	3,51	3
Eh	mV	-	-	544
CE	µS/cm	4490	2224	2820
SO ₄ ²⁻	mg/L	1570	1105	505
Ca ²⁺	mg/L	230	23,26	260
Cl ⁻	mg/L	194	-	262
K ⁺	mg/L	1241	-	35,4
Mg ²⁺	mg/L	71	29,45	118
Na ⁺	mg/L	296	-	444
As	mg/L	-	0,40	0
Cd	mg/L	-	0,69	<0,025
Cu	mg/L	-	17,27	1,17
Fe	mg/L	80	33,37	3,4
Mn ²⁺	mg/L	9	5,89	-
Pb	mg/L	-	0,22	<0,5
Zn ²⁺	mg/L	2	4,87	7,4

(a) Buzzi et al., 2013; (b) Grande et al., 2017; (c) Rocha 2017

A partir da Tabela 1, observa-se que os parâmetros que se destacam numa DMA são o baixo pH e as elevadas concentrações de sulfatos, cloretos e metais pesados. É difícil prever a contaminação por uma dada DMA visto que as concentrações de metais são variáveis e altamente dependentes da composição dos minerais extraídos (Nyquist & Greger, 2009).

2.3.1.Especiação dos compostos de enxofre

O termo análise de especiação é definido como a avaliação da distribuição do composto entre várias formas ou espécies, ou seja, a forma na qual um composto está presente em uma dada matriz. A análise de especiação pode se classificada de duas formas: física e química. A análise de especiação física distingue o composto entre as frações dissolvida, coloidal e particulada, enquanto a química avalia a distribuição do composto em várias espécies químicas em solução. O estudo da análise de especiação fornece informações importantes do ponto de vista ecotoxicológico, pois permite fazer uma avaliação da presença de compostos tóxicos em ambientes aquáticos, ou seja, os considerados biodisponíveis (Twiss et al., 2001).

O ciclo do enxofre provocado pelos resíduos mineiros ocorre até que toda a pirite disponível tenha sido consumida através de reações que resultam no caráter ácido do meio, levando consequentemente ao aumento da solubilização de metais pesados como o ferro (Fe), alumínio (Al), cobre (Cu), níquel (Ni) e zinco (Zn) (Maia et al., 2012).

De acordo com Fike et al., (2015) o enxofre pode ser encontrado na natureza em quatro estados de oxidação que se transformam entre si (sulfureto de hidrogênio (H_2S), enxofre elementar (S^0), sulfito (SO_3^{2-}) e sulfato (SO_4^{2-})) (Figura 3).

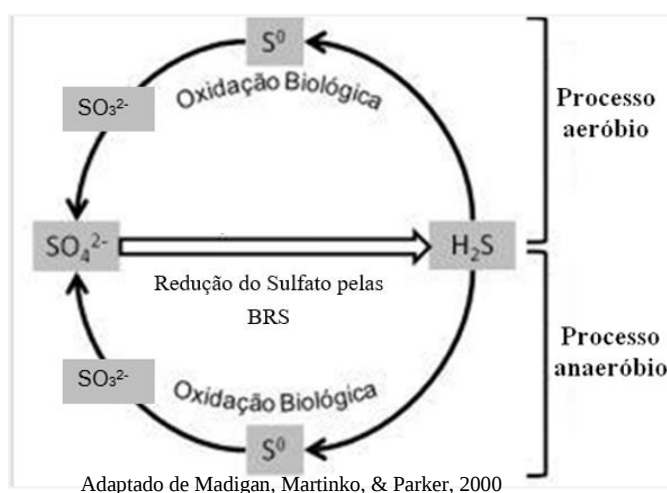
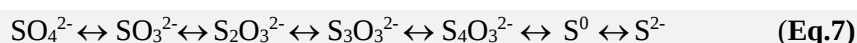


Figura 3-Esquema simplificado do ciclo do enxofre em águas superficiais.

O H_2S , em ambiente aeróbio, é rapidamente oxidado, podendo passar a S^0 , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , entre outros. Além disso, esta forma de sulfureto pode variar de S^{2-} e HS dependendo do pH, pois a passagem para H_2S é feita a um baixo pH (Sturman et al., 2008).

A forma predominante do enxofre na água é o SO_4^{2-} (Kefeni et al., 2017). O ciclo do enxofre é muito complexo devido à sua oxidação entre as formas S^{2-} a S^{6+} , onde o SO_4^{2-} é a forma mais oxidada e o S^{2-} a mais reduzida (Liu & Li, 2008) (Eq.7).



A produção de S^{2-} é o processo de redução de SO_4^{2-} e outros compostos à base de enxofre, que são utilizados como aceptores de elétrons durante a oxidação biológica de compostos orgânicos, através da ação de bactérias sulfato redutoras (BRS) (Fike et al., 2015), sendo a mais comum a *Desulfovibrio vulgaris* (Runtti et al., 2018). A especiação do enxofre em função do pH é apresentada na Figura 4.

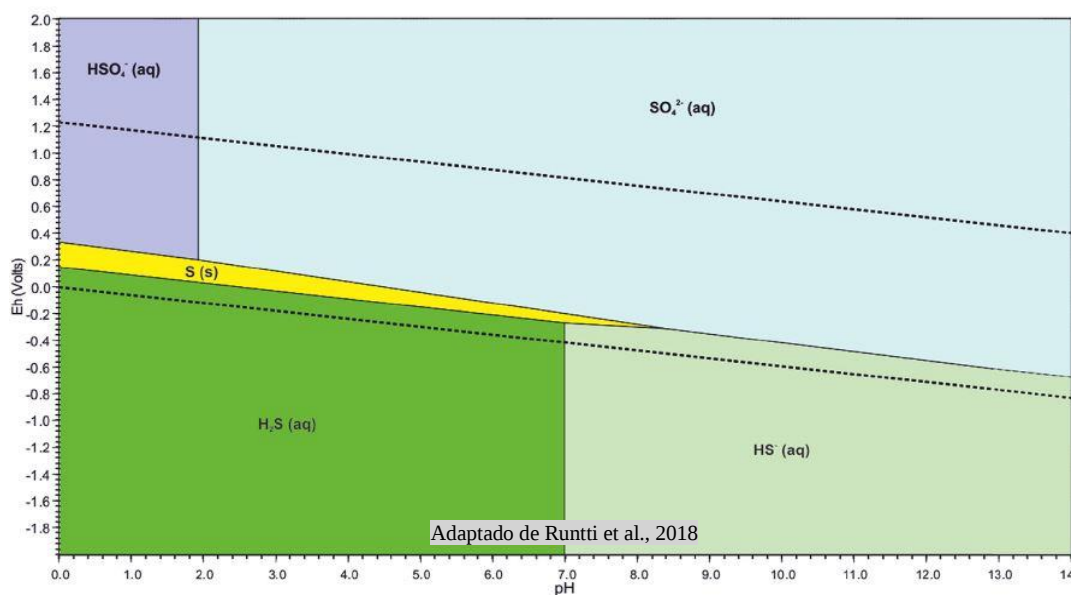
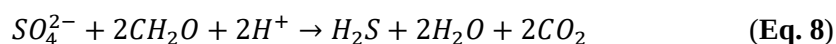


Figura 4- Especiação do enxofre em meio aquoso.

As BRS atuam em condições anaeróbias e contribuem para a manutenção do pH da água libertando CO_2 durante a redução do íon SO_4^{2-} . Parte do CO_2 produzido é libertado para atmosfera e parte permanece em solução aquosa na forma de íon bicarbonato (HCO_3^-). Este processo ocorre naturalmente em corpos de água. Contudo, para que este processo ocorra numa água de DMA é necessário que o ambiente, para além de ser anaeróbio, apresente potencial redox menor que -100mV e pH maior que 5,5 (García et al., 2001). As reações representativas podem ser expressas pela Eq.8 (Wu et al., 2013):



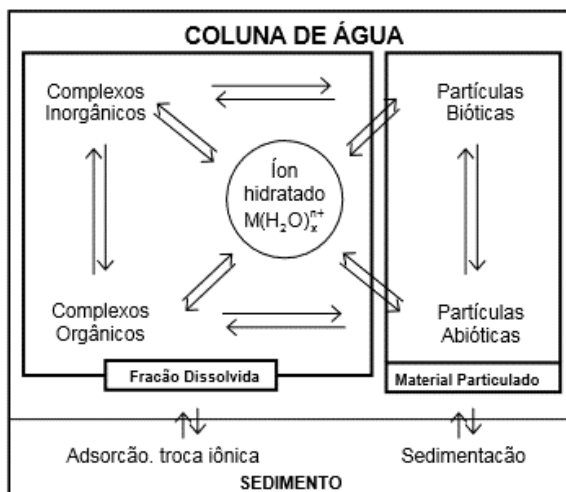
Segundo Kuyucak (2014), as atividades relacionadas com o minério de sulfuretos contendo FeS_2 , geram em condições alcalinas, tiossais. Os tiossais incluem o tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), o trititionato ($\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$) e o tetratationato ($\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$). Estes dependendo dos eletrões disponíveis no meio podem ser reduzidos ou oxidados a tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), enxofre elementar (S^0), sulfito (SO_3^{2-}) e tetratationato ($\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$). Devido à sua instabilidade estes podem ser novamente oxidados ou reduzidos a SO_4^{2-} (Wu et al., 2013).

2.3.2. Especiação dos metais pesados

A distribuição das várias formas de elementos metálicos numa água depende da interação simultânea de diversos fatores tais como (Macedo, 1993):

- Concentração de macroconstituintes da água (Cálcio (Ca^{2+}), Magnésio (Mg^{2+}), Sódio (Na^+), etc....);
- Estabilidade dos complexos formados com ligandos orgânicos e inorgânicos;
- Cinética dos equilíbrios envolvidos;
- Potencial redox;
- pH;
- Natureza das comunidades biológicas aí existentes.

A Figura 5 exemplifica a especiação física e química dos metais em ambiente aquático. As diferentes formas químicas de metais pesados dependerá também da natureza química do metal pesado e das condições ambientais (Twiss et al., 2001).



Adaptado de Twiss et al., 2001

Figura 5- Esquema representativo da distribuição de metais em águas naturais.

Para compreender a especiação de um dado elemento (Tabela 2) tem que se atender às várias possibilidades de reação ácido-base e de complexação em solução e aos possíveis equilíbrios e fluxos em interfaces, como por exemplo adsorção em sólidos e assimilação por organismos (Macedo, 1993).

Tabela 2- Principais processos de especiação dos elementos metálicos em águas naturais.

Processos	Descrição
Hidrólise	Os catiões metálicos existentes na água apresentam-se frequentemente hidratados, ou seja, na forma aquocomplexos. Geralmente afetados por catiões maioritários (sódio (Na^+), potássio (K^+), cálcio (Ca^{2+}), magnésio (Mg^{2+}), estrôncio (Sr^{2+})).
Complexação com ligandos inorgânicos	A especiação dos elementos não completamente hidrolisados, capazes de produzirem formas catiónicas livres em solução, é determinada pela interação destas com ligandos maioritários que existem nas águas naturais, fundamentalmente os seguintes: flúor (F^-), cloreto (Cl^-), sulfato (SO_4^{2-}), hidróxido (OH^-) e carbonato (CO_3^{2-}). <u>Classificação de Arhland</u> : Catiões do tipo a (ex: Na^+) e do tipo b (ex: Cu^+) e catiões de transição (ex: Mn^{2+}). <u>Classificação de Pearson</u> : Ácidos duros (ex: Fe^{3+}); Fronteira (ex: Zn^{2+}); Ácidos macios (ex: chumbo(Pb^{2+})).
Complexação com matéria orgânica	Matéria orgânica proveniente de seres vivos disponível para formação de complexos. Ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e húmida.
Interação com as partículas em suspensão	A ligação de metais a partículas pode ser estabelecida por vários processos como sejam, adsorção, ingestão pelos seres vivos e precipitação química. As partículas sólidas nas águas naturais são fundamentalmente organismos, óxidos metálicos, principalmente de ferro, manganês, alumínio e silicatos.

Adaptado de Macedo, 1993

2.3.2.1. Zinco

A principal ocorrência de zinco (Zn) no ambiente provém da mineralização de sulfuretos de zinco (ZnS), muitas vezes associado a sulfuretos de outros metais, principalmente chumbo, cádmio, cobre e ferro. Ocorre na forma livre e combinada, como por exemplo ZnS, carbonato de zinco (ZnCO_3) e óxido de zinco (ZnO). O Zn é solubilizado, essencialmente, a partir da blenda (ZnS) podendo ocorrer em quantidades variáveis a partir de outros sulfuretos, tais como a calcopirite e a galena; é dos metais mais comuns e mais solúveis em soluções ácidas (Alexandre, 2016).

O Zn tem potencial redox negativo e capacidade de se oxidar facilmente em solução aquosa. A pH 6 ou 7, o Zn na água está na forma divalente e disponível para formar complexos com substâncias orgânicas. O Zn também tem capacidade de bioacumulação. O nível de bioacumulação também depende do tempo de exposição e condições que estão presentes no ambiente aquático (Smith et al., 1995).

As condições que podem influenciar a toxicidade do Zn no ambiente aquático são a dureza da água (teor de Ca^{2+} , Mg^{2+}), alcalinidade e teor de substâncias húmicas (Kadlec & Wallace, 2009).

2.3.2.2. Cobre

O cobre (Cu) é um elemento amplamente distribuído na natureza e pode ser encontrado na sua forma elementar metálica e em minerais como sulfitos, arsenitos, cloretos e carbonatos (Moore & Ramamoorthy, 1984). Este elemento pode encontrar-se em quatro estados de oxidação. Nos sistemas biológicos o Cu^{2+} é o que predomina (Moore & Ramamoorthy, 1984). O Cu forma complexos em águas naturais com ligantes orgânicos e inorgânicos. Entre as espécies aquosas

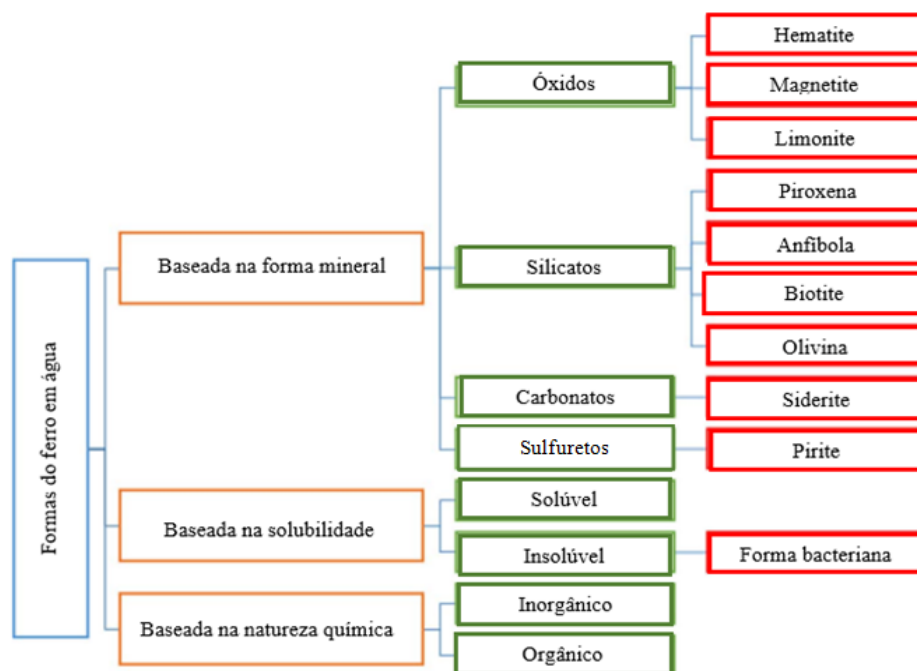
mais comuns tem-se Cu^{2+} , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ e CuHCO_3^+ . É considerado um elemento traço essencial tanto para algumas plantas como para alguns animais (APHA, 2005).

A atividade mineira contribui fortemente com o aumento da concentração de Cu no ambiente, devido aos resíduos e poeira oriunda da atividade. Por apresentar alguns compostos solúveis, o cobre pode ser facilmente encontrado na água. A produção de fertilizantes e os esgotos industriais e domésticos, são a principal via da sua entrada no ambiente aquático (Alloway, 1995). O Cu é solubilizado essencialmente a partir dos sulfuretos de cobre: calcopirite e covelite (CuS), sendo facilmente lixiviado caso a produção de ácido sulfúrico seja abundante e a rocha hospedeira encaixante não constitua um neutralizante forte (Alexandre, 2016).

2.3.2.3. Ferro

O ferro (Fe) existe em diferentes formas minerais nos corpos de água. Em termos gerais, as formas minerais do Fe podem ser classificadas em 4 categorias diferentes (Ramanaidou & Wells, 2013), como mostrado na Figura 6: óxidos, silicatos, carbonatos e sulfuretos.

A forma mineral de sulfureto de ferro (II), é a denominada pirite (FeS_2). O mineral é geralmente encontrado em associação com outros sulfuretos e óxidos presentes em rochas sedimentares e metamórficas. A percolação da água da chuva dessas rochas leva o mineral para os corpos de água. O Fe é solubilizado essencialmente a partir dos sulfuretos de ferro, como a pirite, a pirrotite e a calcopirite, mantendo-se em solução sob condições de potencial redox (Eh) e acidez baixas. Um Eh baixo favorece a estabilidade dos iões ferrosos em solução e um pH <3, permite que os iões permaneçam dissolvidos (Alexandre, 2016).



Adaptado de Khatri et al., 2017

Figura 6-Classificação das diferentes formas de ferro presentes na água.

A forma reduzida, divalente, ferrosa (Fe^{2+}) é a forma solúvel do Fe presente na água. Esta é facilmente oxidada na água a ferro férrico, trivalente (Fe^{3+}), ficando na forma insolúvel (Nemade, Kadam, & Shankar, 2009). A conversão de Fe^{2+} em Fe^{3+} aumenta o pH da água (Khatri, Tyagi, & Rawtani, 2017).

O Fe^{2+} atua como substrato para bactérias oxidantes como *Flavobacterium sp.*, *Leptothrix sp.*, *Janthinobacterium sp.*, *Gallionella sp.* Essas bactérias usam Fe^{2+} que oxidam a Fe^{3+} (Cai et al., 2015).

2.3.2.4. Manganês

O manganês (Mn) é um metal ativo que ocorre em vários ambientes geológicos e ambientais e pode participar de uma ampla gama de processos biogeoquímicos (Gude, Rietveld, & van Halem, 2017). O Mn está presente no ambiente em vários estados de oxidação, sendo as formas mais comuns as Mn^{2+} , Mn^{4+} ou Mn^{7+} . A maioria dos compostos de Mn^{2+} é solúvel em água e mantém-se estável sob a forma de íons bivalentes, em soluções ácidas e com potencial redox baixo. O composto tetravalente mais comum, o dióxido de manganês, é insolúvel em soluções aquosas enquanto o permanganato heptavalente é solúvel em água (Gude et al., 2017).

2.4.Principais impactos da drenagem mineira ácida

Como já foi referido, a DMA constitui o maior problema ambiental associado à indústria mineira em todo o mundo. Os impactos ambientais de uma DMA surgem devido à acidificação do meio e à contaminação por metais (Figura 7), que podem persistir durante muito tempo afetando negativamente solos, vegetação e fauna, e linhas de água superficiais e subterrâneas (Jeen, Bain, & Blowes, 2014).

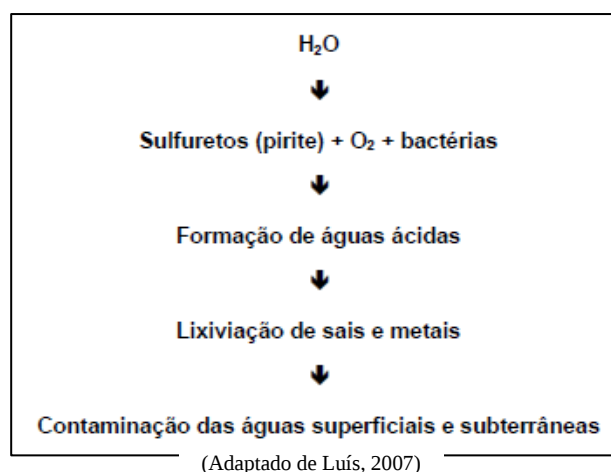


Figura 7- Esquema representativo dos componentes que intervêm na contaminação de águas superficiais e subterrâneas.

No que se refere a seres humanos e animais, o perigo dos metais pesados deve-se, por um lado, ao facto de estes terem a capacidade de persistir em ecossistemas naturais por períodos prolongados e por outro porque têm a capacidade de se acumular em níveis sucessivos da cadeia biológica (Kefeni et al., 2017).

Considerando estas ameaças é necessário fornecer uma abordagem integrada para prevenir e tratar a poluição por DMA, com o objetivo de limitar o seu impacto sobre os recursos hídricos, a biodiversidade, as redes tróficas e a saúde humana (Liu et al., 2015).

2.5.Prevenção e tratamentos da drenagem mineira ácida

Prevenir a formação ou a migração de DMA a partir da sua origem é considerada a melhor opção para minorar os seus efeitos. Na Suécia, o método mais comum para evitar a oxidação de sulfuretos é a cobertura seca. Esta pode ser constituída por resíduos de baixo teor de sulfureto, subsolos de argila, resíduos de óxidos, substratos alcalinos, resíduos orgânicos, solos e materiais neutralizantes para impedir a geração da DMA (Kefeni et al., 2017). No entanto, tal estratégia nem sempre é possível nem eficaz tornando-se assim necessário recolher, coletar, tratar e reutilizar ou descarrega-la no meio recetor (Johnson & Hallberg, 2005).

Para escolher o tratamento a aplicar numa dada água é necessário ter em conta diversos fatores, tais como: as características da água, os caudais de água a tratar, o clima local e também as características do terreno. Existem várias opções de tratamentos possíveis de aplicar a este tipo de águas, podendo estas ser divididas entre químicas e biológicas (Ziemkiewicz, Skousen, & Simmons, 2003). Estas podem ser classificadas como métodos de tratamento ativos e passivos (Madzivire et al., 2014).

Os métodos de tratamento ativo são no seu conceito básico, a utilização de tecnologias simples para remediação de DMA que envolve *inputs* de energia e de materiais alcalinos e outros agentes químicos, para neutralizar as DMA e promover a precipitação dos metais (Kalin, Fyson, & Wheeler, 2005). De um modo geral, o tratamento ativo pode ser resumido em três etapas: neutralização, oxidação e sedimentação/precipitação (Younger, Banwart, & Hedin, 2005). As limitações inerentes a estas tecnologias de tratamento ativo conduziram, à investigação e estudo de outras soluções eficazes e ambientalmente sustentáveis de tratar as DMA (Sheoran & Sheoran, 2006).

O tratamento passivo é definido como a intervenção que previne, diminui e/ou trata águas poluídas na origem, utilizando apenas fontes de energia naturalmente disponíveis (tais como gradiente topográfico, energia metabólica microbiana, energia da fotossíntese e energia química), e que não requer praticamente nenhuma manutenção (Guo & Cutright, 2014).

Nos últimos anos, vários sistemas de tratamento passivo foram desenvolvidos para eco-reabilitar rios contaminados por DMA com diferentes composições e pH (Name & Sheridan, 2014).

2.6.Eco-reabilitação de rios

Os projetos de reabilitação de rios (alternativamente chamados de Eco-reabilitação) têm como objetivo remediar os corpos de água modificados e degradados. A reabilitação e restauração fluvial abrangem uma grande variedade de medidas, tendo em comum a ênfase nas funções naturais dos rios, que podem ter sido perdidas ou degradadas pela intervenção humana. Conseguir

a restauração num rio implica, para além das considerações técnicas e ecológicas, aumentar o apoio e criar consciência pública para obter resultados. Uma abordagem integrada é pré-requisito para o sucesso (United Nations, 2015)

As estratégias de eco-reabilitação em rios podem ser de vários tipos: reflorestação, proteção das margens, construção de cercas para proteger as margens, controle de sedimentos, modificação de caudal, modificação da estrutura do rio, modificação do habitat e melhoria da qualidade da água. Para proporcionar uma melhoria da qualidade da água as técnicas de eco-engenharia incidem nas galerias ripícolas, na estabilidade das margens, na criação de zonas húmidas e, recentemente, na colocação de LFs (Durão, 2013).

2.6.1.Fitorremediação

A fitorremediação surge como uma tecnologia de remediação económica, que pode melhorar substancialmente locais contaminados com excesso de metais pesados, nutrientes e pesticidas. Segundo Perry et al.,(2012) o termo fitorremediação refere-se ao uso de plantas e microrganismos associados para minimizar os efeitos tóxicos de contaminantes potenciais no ambiente. A comunidade microbiana, essencialmente constituída por bactérias e fungos, é responsável por grande parte da remoção de poluentes presentes nas águas a tratar, nomeadamente poluentes naturais e xenobióticos (Panigrahi, Velraj, & Subba Rao, 2019).

A fitorremediação é dividida em vários processos (Tabela 3): fitoextração, rizofiltração, fitoestabilização, fitodegradação e fitovolatilização. Estes processos de fitorremediação podem operar simultaneamente (Lee, 2013).

Tabela 3-Processos de fitorremediação e mecanismos de remoção de poluentes.

Processo	Definição	Poluentes	Mecanismos
Fitoextração	Capacidade das plantas de capturar o contaminante do ambiente por meio das raízes e deslocado para a biomassa vegetal.	Radionuclídeos de metais pesados, perclorato e outros compostos orgânicos.	Extração e captura do contaminante.
Fitodegradação	As plantas absorvem, armazenam e degradam bioquimicamente ou convertem contaminantes nocivos em subprodutos inofensivos.	DDT, Pesticidas à base de Cl ⁻ , P ⁻ , anilinas e nitrometano, solventes clorados.	Remediação por destruição.
Rizofiltração	As raízes das plantas cultivadas em água arejada precipitam e concentram poluentes tóxicos.	Metais, radionuclídeos, produtos químicos orgânicos, nutrientes.	Adsorção e absorção.
Fitovolatilização	Capacidade das plantas em capturar, transportar e subsequentemente volatilizar o contaminante pela transpiração.	Selénio, trítio, Arsénio, mercúrio, m-xileno e solventes clorados.	Extração do contaminante e libertação para o ar.
Fitoestabilização	As plantas estabilizam os poluentes nos solos tornando-os inofensivos.	Metais, fenóis e solventes clorados.	Contenção e Precipitação.

Adaptado de Lee, 2013

2.6.2. Leitos flutuantes de macrófitas

Os leitos flutuantes (LFs) consistem na criação de um meio artificial flutuante (isto é, uma jangada flutuante), à qual se plantaram macrófitas emergentes. Estes são colocados diretamente na superfície da água e as raízes das plantas ficam total ou parcialmente imersas, não devendo ocorrer obstrução do seu crescimento (Figura 8).

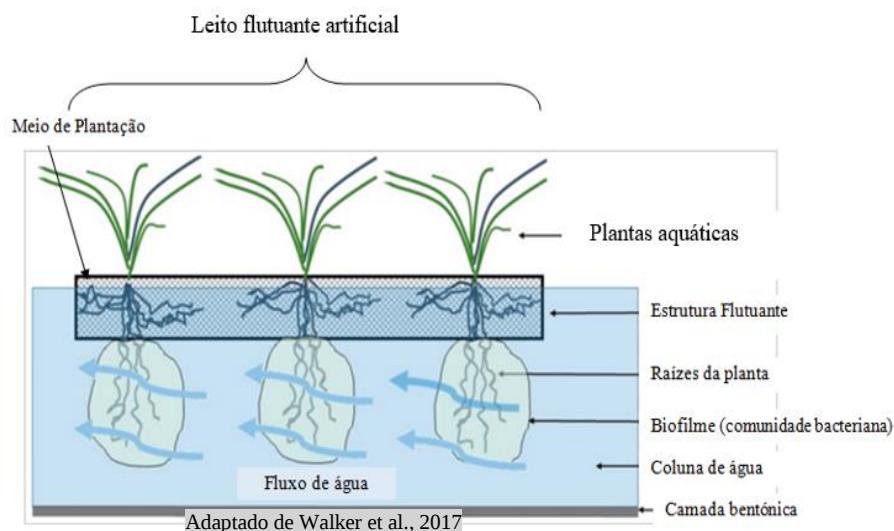


Figura 8-Esquema típico de leitos flutuantes.

O meio artificial pode ser fabricado a partir de uma grande variedade de materiais, incluindo plástico e têxteis (Tabela 4). A flutuabilidade adicional é muitas vezes conseguida pela fixação de materiais leves sob a plataforma, por meio de uma estrutura oca, ou pela injeção de espuma sintética. Uma camada orgânica, como a fibra de coco, é frequentemente adicionada ao topo da plataforma para servir como um meio de crescimento para as macrófitas (Walker et al., 2017).

Tabela 4-Exemplos de leitos flutuantes (LFs) utilizados para tratamento de águas contaminadas, de acordo com a literatura.

Local	Tamanho (m ²)	Material
^(a) Tianjin, China (Rio)	2	Pellets de cerâmica, espuma de Poliuretano e tubos de PVC.
^(b) Hangzhou, China (Lagoa)	0,20	Espumas de Poliuretano.
^(c) Drongen, Bélgica (Águas residuais domésticas)	0,77	Coco, fibra de vidro, espuma e arame compensação.
^(d) Nanjing, China (Água residual de suinicultura)	0,20	Placa de espuma resistente a humidade de Polietileno.

(a) Dunqiu et al., 2012; (b) Zhao et al., 2012; (c) Moortel et al., 2010; (d) Xian et al., 2010;

Os LFs são geralmente ancoradas para evitar a sua deriva, para garantir a sua permanência em locais onde possam intercetar a água de influxo mais poluída, para permitir o acesso à manutenção e para atender às variações do nível de água dentro do corpo de água (Walker et al., 2017).

2.6.2.1. Macrófitas

Atualmente, muitas espécies de plantas aquáticas estão a ser investigadas para determinar o seu potencial e eficácia em descontaminação, especialmente plantas de elevada taxa de crescimento, isto é, macrófitas (Fragoso, Ferreira, & Marques, 2009). Dentro do grupo macrófitas estão incluídas as plantas aquáticas vasculares, musgos aquáticos e algas. Podem ser classificadas (Figura 9) como macrófitas submersas, flutuantes e emergentes (Indika Herath & Vithanage, 2015).

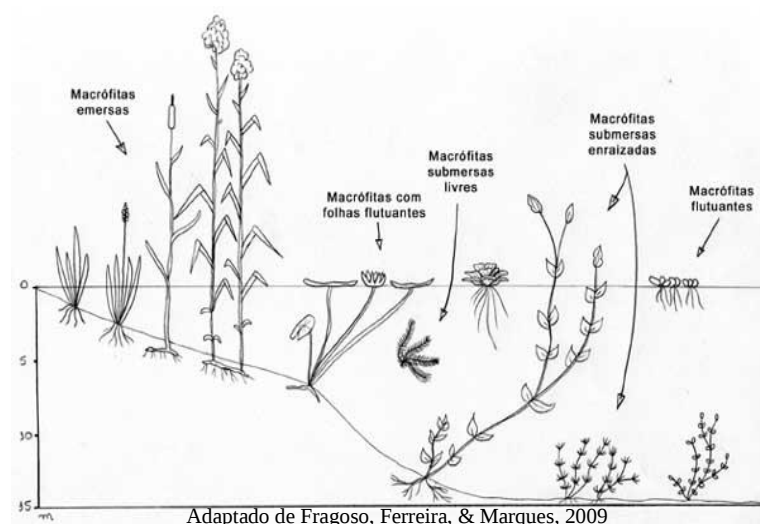


Figura 9- Tipos de macrófitas.

É necessário escolher uma espécie que reúna todas as características fisiológicas e morfológicas, que proporcionem a capacidade de remover o máximo de poluentes. No entanto, quando não se obtiverem os resultados esperados pode-se utilizar mais do que uma espécie, com vista a promover uma maior descontaminação (Almeida, 2011). Na Tabela 5 são referidos alguns exemplos de utilização de macrófitas emergentes para tratamento de águas contaminadas.

Tabela 5-Exemplos de utilização de macrófitas emergentes para tratamento de águas contaminadas, de acordo com a literatura.

País	Tipo de contaminação	Macrófitas
(a) China	Água com inseticida	<i>Iris pseudacorus</i>
(b) México	Água com detergentes	<i>Schoenoplectus americanus</i>
(c) Índia	Água com lama vermelha (produzido pela extração de bauxite)	<i>Vetiveria zizanioides</i>
(d) Alemanha	Água com pesticidas	<i>Phragmites australis</i>
(e) Irlanda	Águas residuais de suinocultura	<i>Glyceria maxima</i>

(a) Tang et al., 2019; (b) Pérez-López et al., 2018; (c) Gautam & Agrawal, 2017; (d) Elsaesser et al., 2011; (e) Harrington & Scholz, 2010;

No presente estudo, optou-se pela utilização da *Vetiveria zizanioides* e da *Phragmites australis*, porque estas apresentam tolerância a concentrações elevadas de metais pesados e suportam pH ácido (Truong et al., 2010; Vargas et al., 2016; Vymazal & Březinová, 2016) tendo-se concluído que poderiam ser adequadas às condições a que iam estar sujeitas.

2.6.2.1.1. *Vetiveria zizanioides*

A macrófita *Vetiveria zizanioides* (Figura 10), reclassificada como *Chrysopogon zizanioides*, é muito utilizada no tratamento de águas residuais em países como China, Tailândia e Austrália, trazendo benefícios durante a etapa de tratamento, e após, quando algumas partes da planta podem ser reutilizadas, no fabrico de materiais de construção, artesanato e até perfumes (Almeida, 2017).

A *Vetiveria zizanioides* apesar de não ser nativa de Portugal, não é considerada uma espécie invasora segundo o Decreto-Lei n.º 92/2019.

A *Vetiveria zizanioides* apresenta as seguintes características (Brix, 2003; Almeida, 2017):

- Grande e profundo sistema radicular;
- Tolera solos sódicos, salinos, alcalinos;
- Suporta uma ampla faixa de pH (3,3 a 9,5);
- Resiste a altos níveis de saturação de Al, Mn e metais pesados;
- Tem alta eficiência na remoção de nutrientes como azoto (N) e fósforo (P) e
- Tolera temperaturas do ar entre -20 e 60 graus Celsius.

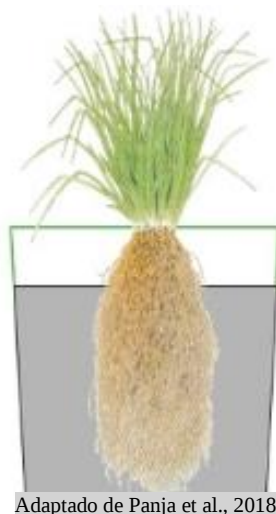


Figura 10- *Vetiveria zizanioides*.

Dadas as suas características a *Vetiveria zizanioides* tem sido usada com sucesso para a reabilitação de minas e fitorremediação das suas escorrências (Anning & Akoto, 2018). Gautam & Agrawal, (2017) revelam que a *Vetiveria zizanioides* apresenta potencial para estratégias que usam a biomassa radicular como agente principal de absorção, mostrando-se eficiente na translocação de Mn e Cu das raízes para a parte aérea. Roongtanakiat, Tangruangkiat, & Meesat, (2007) obtiveram eficiência de remoção de Cu (87,5%), Zn (52,7%), Mn (33,7%), Fe (27,6%) e Pb (8,9%), resultante de um tratamento de águas residuais industriais com recurso a um sistema hidropónico com a *Vetiveria zizanioides*.

Segundo Truong, (2006) a *Vetiveria zizanioides* também é eficaz na retenção de macronutrientes (N e P) e de herbicidas, como diuron, trifluralina, prometrina e fluometurão; e pesticidas, como endosulfan, sulfato de endosulfan e clorpirifos, paration e profenofos.

2.6.2.1.2. *Phragmites australis*

A macrófita *Phragmites australis* (Figura 11) é uma planta gramínea de natureza cosmopolita e tem sido amplamente estudada, para a redução da contaminação ambiental. Tem colmo ereto, podendo atingir até 6 metros de altura, estendendo-se até à profundidade de 0,6 metros, extenso e rastejante e muitas vezes com rebentos (Köbbing et al., 2013). Segundo Canais-Seco, Peres, & Bentes, (2008) é tolerante a salinidade moderada (até 16%), a pH entre 2 e 8 e a temperaturas entre 6,6 e 26,6 °C.

É considerada como uma macrófita invasora, na medida em que consegue prevalecer em relação à vegetação existente (Uddin & Robinson, 2018). O período de crescimento da *Phragmites australis* é longo em zonas temperadas e subtropicais, adaptando-se a variações de temperatura, nutrientes do solo e oxigénio disponível (Packer et al., 2017).



Figura 11-*Phragmites australis*.

A *Phragmites australis* apresenta elevado potencial na remoção de metais pesados, devido ao seu rápido crescimento e acumulando metais na biomassa acima e abaixo do solo (Srivastava et al., 2014). Vymazal & Březinová, (2016) reportam remoções na biomassa foliar até 59% para o Zn, 55% para o Cd e 38% para o Cr, enquanto que a biomassa radicular obteve valores de 49% para o Zn, 71% para o Cd e 55% para o Cr. Guo et al., (2014) mencionam que esta espécie também remove pesticidas organoclorados.

2.6.3. Nutrientes essenciais ao crescimento das plantas

Os nutrientes essenciais para o crescimento das plantas são classificados em duas categorias: macronutrientes e micronutrientes. Os macronutrientes é a classe mais importante, pois as plantas utilizam uma grande quantidade para o seu crescimento. Por outro lado, os micronutrientes são necessários em pequenas quantidades e são utilizados para auxiliar o seu crescimento (Suelee, 2016). Sem a presença de macronutrientes as plantas podem ficar débeis e, muitas vezes, manifestar efeitos tóxicos devido aos metais pesados (Kadlec & Wallace, 2009).

A quantidade de nutrientes absorvidos pela planta depende da sua função e mobilidade (Suelee, 2016). A Tabela 6 mostra os nutrientes essenciais ao crescimento das plantas e a Tabela 7 os sintomas gerais de desnutrição ou supernutrição das mesmas.

Tabela 6-Nutrientes associados ao desenvolvimento das plantas.

Categoria	Elemento	Concentração	Função
Macronutrientes Primários	Azoto	15 mg/g MS	Produção de proteínas, ácidos nucleicos e clorofila.
	Fósforo	1-4 mg/g MS	Ácidos nucleicos, açúcares e desenvolvimento de ATP (energia).
	Potássio	10-50 mg/g MS	Ativação enzimática, fotossíntese, transporte de açúcar e formação de proteínas.
Macronutrientes Secundários	Cálcio	2-10 mg/g MS	Componente da parede celular
	Magnésio	1-4 mg/g MS	Teor de clorofila e co-fator para produção de ATP.
	Enxofre	1-4 mg/g MS	Aminoácidos e constituintes proteicos.
Micronutrientes	Cloreto	2-20 mg/g MS	Fotossíntese e Turgo de folhas
	Ferro	50-250 µg/g MS	Reações respiratórias e fotossintéticas.
	Boro	6-60 µg/g MS	Componente da parede celular e tecido reprodutivo.
	Manganês	20-500 µg/g MS	Ativação enzimática para fotossíntese.
	Zinco	21-150 µg/g MS	Produção de hormona do crescimento e alongamento de internódios (ativação enzimática).
	Cobre	5-20 µg/g MS	Componente enzimático (produção de clorofila, respiração e síntese de proteínas).
	Molibdénio	<1 µg/g MS	Processo de fixação de Azoto.
	Sódio	-	Elemento não essencial, parcialmente capaz de substituir o ião potássio (K ⁺). Favorece o crescimento da planta.

Adaptado de Suelee, 2016; Roy et al., 2007

Tabela 7-Sintomas gerais de desnutrição ou supernutrição em plantas.

Nutrientes	Sintomas visuais	
	Deficiência	Excesso
Azoto	Aparência verde-clara a amarela das folhas, (folhas mais velhas); crescimento atrofiado.	Folhagem verde escura - suscetível a hospedagem, seca, doenças e invasão de insetos.
Fósforo	Coloração roxa; crescimento de plantas atrofiado; atraso no desenvolvimento da planta.	Deficiências de micronutrientes (Fe ou Zn).
Potássio	As folhas mais velhas ficam amarelas inicialmente em torno da margem.	Deficiências em magnésio (Mg ²⁺) e cálcio (Ca ²⁺).
Ferro	Áreas amarelas ou brancas entre as folhas jovens, levando à morte do tecido da folha.	Possível amarelecimento de folhas com pequenas manchas castanhas.
Manganês	Clorose interveinal ou manchas de folhas jovens.	Folhas mais velhas com manchas castanhas.
Zinco	Clorose em folhas jovens; tamanho reduzido das folhas.	Deficiência de Fe em algumas plantas.
Cobre	As folhas são verde-escuras; crescimento de plantas atrofiado.	Deslocamento de Fe e outros metais de áreas importantes da planta, causando sintomas de clorose e deficiência de Fe.

Adaptado de Suelee, 2016

2.6.4. Processos de assimilação dos metais pesados pelas plantas

Alguns metais pesados, em quantidades controladas, são importantes para determinadas atividades metabólicas das plantas. Por isso, são sensíveis tanto ao seu déficit como ao excesso (Khan et al., 2015).

Posto isto, é necessário o estudo da especiação dos metais em plantas, de forma a fornecer informações suficientes sobre a sua biodisponibilidade no ambiente e o seu destino final (Gräfe et al., 2014; Kroukamp et al., 2016).

A acumulação de metais pelas plantas pode ser dividida em três etapas (Golubev, 2011):

- Adsorção, absorção e sequestro nas raízes;
- Translocação e
- Distribuição e armazenamento nos tecidos.

Em zonas húmidas de LFs as principais interações entre os metais e as plantas podem ser (Alexandre, 2016):

- **Interações Plantas-Metals:** Os metais podem ser adsorvidos na superfície da raiz ou na matéria orgânica em decomposição. Podem ser solubilizados ou precipitados por secreções das plantas. Os metais solubilizados podem ser absorvidos pela planta, armazenados nas raízes ou translocados para os rebentos.
- **Interações Microrganismos-Metals:** Os metais podem ser adsorvidos na superfície dos microrganismos, ou ser absorvidos por eles. Os microrganismos podem modificar a composição química e biodisponibilidade dos poluentes metálicos.
- **Interações Substrato-Metals:** Os metais podem ser adsorvidos no substrato, ser absorvidos ou podem ser mecanicamente filtrados por ele.

Vários fatores podem afetar a absorção e a distribuição dos metais nas plantas. Entre eles podem ser citadas as propriedades físico-químicas dos contaminantes (solubilidade, peso molecular, coeficiente de partição), a temperatura, as propriedades do meio (matéria orgânica, pH, dureza), e as características das plantas (sistema radicular, área foliar) (Clemens, Palmgren, & Krämer, 2002; Ali, Khan, & Sajad, 2013).

Concentrações elevadas de Mn podem ser tóxicas para as plantas, e no geral retardam o crescimento e causam clorose e necrose, podendo ainda interromper os processos metabólicos e reprodutivos essenciais, tais como a absorção e a translocação (Yang et al., 2013).

O Zn é um dos micronutrientes essenciais necessário para o crescimento e desenvolvimento das plantas. No entanto, quando presente em excesso nos seus tecidos, é extremamente tóxico para as células vegetais. Em concentrações excessivas pode afetar os sistemas iónicos homeostáticos normais por interferir com a absorção, transporte e regulação osmótica dos iões essenciais e resulta na rutura dos processos metabólicos tais como a transpiração, a fotossíntese e as atividades enzimáticas relacionadas com o metabolismo (Alexandre, 2016).

A quantidade e o estado de oxidação do Fe na água afetam a sua remoção pelas plantas, sendo que o Fe^{2+} é solúvel e representa uma fração biodisponível importante. O Fe^{3+} por sua vez pode ser depositado nas superfícies radiculares das plantas aquáticas formando placas com grande capacidade de adsorção de metais (Alexandre, 2016).

O Cu é um micronutriente essencial para o normal metabolismo das plantas com um papel importante em vários processos fisiológicos porque atua como um co-factor nos processos de respiração e fotossíntese, distribuição dos carboidratos, assim como na anulação do stress oxidativo (Sağlam et al., 2016). No entanto, em concentrações mais elevadas, induz sintomas de toxicidade tais como redução da biomassa, inibição do crescimento da raiz, clorose, absorção reduzida de Fe e Zn, e a perda de integridade dos cloroplastos (Marchand et al., 2014).

Os principais efeitos morfológicos e estruturais causados pela toxicidade dos metais nas raízes podem ser resumidos como: (i) diminuição no alongamento da raiz, biomassa e diâmetro do vaso, (ii) dano na ponta, (iii) colapso das raízes ou diminuição no número de raízes, (iv) aumento ou diminuição da formação das raízes laterais, (v) alterações na estrutura da hipoderme e endoderme (Ashraf, Ahmad, & Ozturk, 2010).

Através de diversos estudos foi criada uma classificação para plantas quanto à sua tolerância aos metais, que são classificadas como sensíveis, tolerantes, acumuladoras ou hiperacumuladoras (Majid, Khwakaram, & Rasul, 2014; Meira, 2016).

2.7. Enquadramento legal da qualidade das águas superficiais

A qualidade das águas superficiais em Portugal está regulamentada por diferentes documentos legais.

A Diretiva-Quadro da Água (DQA) estabelece um quadro de ação comunitária no domínio da política da água (Directiva 2000/60/CE, de 23 de outubro de 2000). Esta foi transposta para o direito jurídico nacional através da Lei n.º 58/2005 de 29 de dezembro (Lei da Água) e alterada e republicada pelo Decreto-Lei n.º 130/2012, 22 de junho.

A Lei n.º 58/2005 estabelece um enquadramento para a proteção das águas superficiais interiores, águas de transição, águas costeiras e águas subterrâneas, com o objetivo de, entre outros, evitar a degradação, proteger e melhorar o estado dos ecossistemas aquáticos, terrestres e zonas húmidas tal como promover o consumo sustentável de água.

O Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto, estabelece normas, critérios e objetivos de qualidade com a finalidade de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas em função dos seus principais usos.

3. Enquadramento da área em estudo

3.1.Caracterização da área de Aljustrel

3.1.1. Área Geográfica

A trinta e seis quilómetros de Beja (capital de distrito do Baixo Alentejo), situa-se a vila de Aljustrel (Figura 12). Esta é limitada a norte pelo município de Ferreira do Alentejo, a leste por Beja, a sul por Castro Verde, a sudoeste por Ourique e a Oeste por Santiago do Cacém (Aljustrel, 2013).

Aljustrel é sede de um município com 455,66 km² de área e encontra-se subdividido em 5 freguesias – Aljustrel, Ervidel, Messejana, Rio de Moinhos e S. João de Negrilhos. A freguesia de Aljustrel ocupa uma área de 190,5 km², o que representa cerca de 42% da área do concelho (Guimarães, 2012).

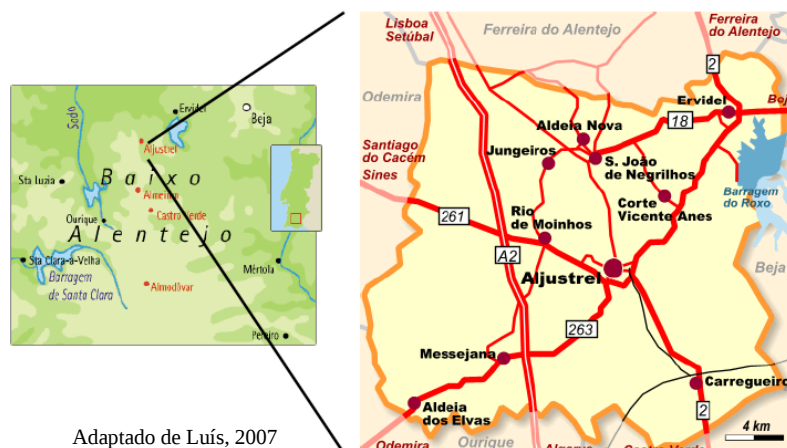


Figura 12-Localização do Concelho de Aljustrel.

As principais atividades económicas deste concelho são extração mineira e a agricultura. A mina de Aljustrel (Figura 13) situa-se na FPI, que se estende desde a Serra da Caveira (Grândola) até às proximidades de Huelva (Sul de Espanha). A exploração mineira (ALMINA) desempenha um papel importante na economia local, principalmente na sede do concelho (Aljustrel, 2013).



Adaptado de Aljustrel, 2013

Figura 13-Mina de Aljustrel.

Quanto à agricultura vai crescendo o seu papel na economia da população, tendo aumentado substancialmente com a agricultura de regadio, nomeadamente em explorações de olivais e amendoais. É um sector altamente consumidor de recursos hídricos (Cordeiro, 2012).

3.1.2. Climatologia

O clima do Baixo Alentejo é do tipo mediterrânico com influências atlânticas e/ou continentais, caracterizando-se pela ocorrência de verões longos e secos e invernos amenos e curtos, tendo uma classificação climática de Csb segundo Köppen-Geiger (Peel et al., 2007).

O clima é caracterizado por uma temperatura média anual elevada que oscila entre os 15°C e os 17,5°C. No interior, as amplitudes térmicas variam entre os 13°C e os 15°C, sendo que os dias com temperatura máxima superior a 25°C, elevam-se a mais de um terço do ano. A precipitação tem características torrenciais e é máxima no mês de dezembro e mínima em julho e agosto. A precipitação média anual é de 538 mm (IPMA, 2019).

Os dados de precipitação e temperatura (diária, acumulada e normal mensal) relativos aos primeiros 6 meses do ano de 2019, são referidos no Anexo III (IPMA, 2019). Destaca-se, o mês de fevereiro com grandes amplitudes térmicas e o mês de maio muito quente e extremamente seco.

A partir da Figura 14, observa-se que na zona de Aljustrel, a temperatura tem aumentado linearmente ao longo do tempo, enquanto que a precipitação tem tido comportamento inverso (SNIRH, 2019).

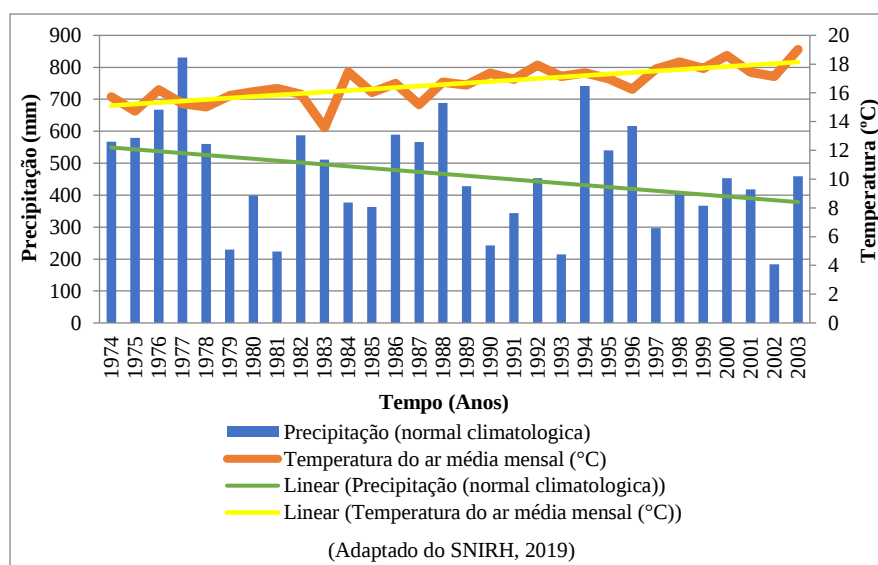


Figura 14-Temperatura e precipitação média anual na região de Aljustrel (normal climatológica 1974-2003).

O aumento da temperatura e as alterações nos regimes de precipitação, influenciam fortemente a carga interna de nutrientes na água, como por exemplo, aumentando a libertação de fósforo e favorecendo o processo de desnitrificação (Buosi & Sfriso, 2017). Em massas de água ricas em nutrientes, o aquecimento global tende a aumentar os problemas de eutrofização, desencadeando

uma ampla gama de mudanças nas interações da comunidade e dificultando o crescimento das plantas. Em massas de água mais pobres em nutrientes o aquecimento global tem efeitos mais ambíguos (Short et al., 2016).

Paerl & Huisman, (2008) descrevem que o processo de aquecimento global poderá intensificar a formação de algas (eutrofização), devido ao aumento da temperatura média da água em ecossistemas aquáticos, o que promoverá, também, a estratificação térmica por períodos mais longos, condições propícias para o aparecimento de cianobactérias (Paerl et al., 2016).

3.1.3.Hidrologia

A hidrologia da zona em estudo é constituída por um grupo de sub-bacias hidrográficas, todas pertencentes à bacia da Ribeira do Roxo, que por sua vez integra a bacia hidrográfica do Rio Sado (Guimarães, 2012). A Ribeira do Roxo é um curso de água permanente, mas com caudal muito irregular e de carácter torrencial. A sua área de cabeceira está regulada pela barragem do Roxo, localizada a cerca de sete quilómetros para montante da confluência da Ribeira da Água Forte.

As sub-bacias hidrográficas pertencentes à Bacia da Ribeira do Roxo são as seguintes:

- Bacia da Ribeira da Água Forte ou Assarias (37,8 km²);
- Bacia do barranco das Boiças (9,4 km²);
- Bacia da Ribeira da Água Azeda (12,1km²);
- Bacia do barranco do Farrôbo (29,3 km²), que inclui as seguintes sub-bacias:
- Bacia do barranco do Morgado (5,5 km²);
- Bacia do barranco do Gavião (8,1 km²).

A Ribeira do Roxo é afeta pela exploração mineira e pela descarga de ETARs. A atividade mineira, desde o século XX, tem causado consideráveis impactes ambientais negativos, de que se sobressai a contaminação de águas. Esta tem sido mais notória na Ribeira de Água Forte (Aljustrel, 2013).

Neste trabalho, foi objeto de estudo, a Ribeira da Água Forte, afluente principal da Ribeira do Roxo. A Ribeira da Água Forte tem carácter sazonal e atravessa a área mineira de Aljustrel de Sul para Norte (Figura 15), tendo um comprimento aproximado de 11,7 km (Guimarães, 2012). A superfície total desta sub-bacia é de 37,8 km² (Luís, 2007).

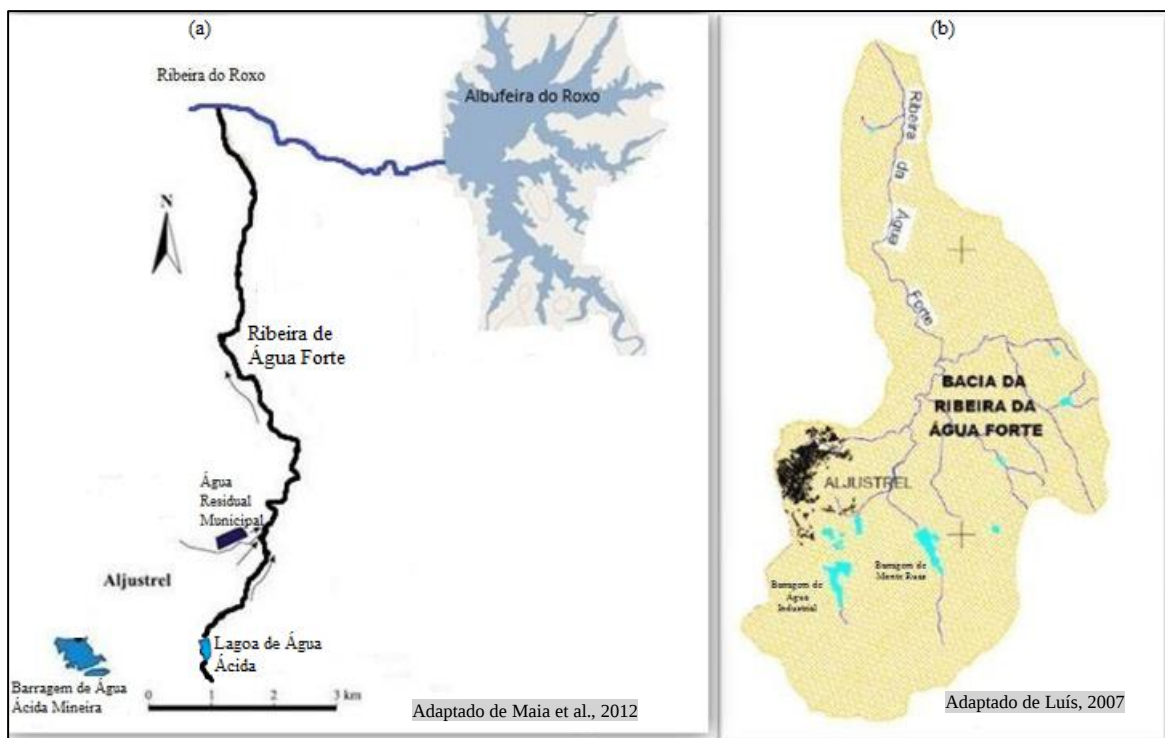


Figura 15-(a) Mapa simplificado da Ribeira da Água Forte, com indicação da localização da barragem de água ácida mineira, das descargas das águas residuais tratadas e da lagoa de água ácida; (b) Bacia da Ribeira de Água Forte.

A Ribeira da Água Forte sofre o impacto da exploração mineira e da atividade agrícola da região. Esta ribeira drena a área dos antigos depósitos da mina de Aljustrel (Maia et al., 2012).

Na parte final do seu percurso, a água ácida desta ribeira mistura-se com a água residual tratada da vila de Aljustrel, rica em matéria orgânica e com alto pH (Maia et al., 2012). A partir desse local, começa a melhorar a qualidade global desta água até à sua confluência na Ribeira do Roxo. A bacia da Ribeira de Água Forte é a que apresenta os maiores problemas hidrológicos e ambientais (Luís, 2007).

4. Materiais e Métodos

Neste trabalho foram efetuados 6 ensaios com duração mensal (janeiro a junho de 2019) e que consistiram em testar para diferentes afluências de água da Ribeira de Água Forte, o desempenho de dois LFs, contendo as macrófitas *Vetiveria zizanioides* e *Phragmites australis*, em instalação piloto.

4.1. Construção da instalação piloto

Para se atingirem os objetivos propostos neste trabalho foi necessário construir a instalação piloto, em espaço exterior da Escola Superior Agraria (IPBeja), sendo constituída por:

- 2 reservatórios de PVC com uma capacidade nominal de 1m³ que foram previamente limpos (Figura 16);
- 2 bombas de água submersíveis (Eheim) com capacidade de 2400L h⁻¹, para a recirculação da água dos reservatórios;
- 80 pés de *Vetiveria zizanioides* e de *Phragmites australis*;
- 2 jangadas flutuantes (0,28m² /unidade) e
- 1600L de água da Ribeira de Água Forte.



Figura 16- Reservatórios da instalação piloto.

4.1.1. Jangada flutuante

As jangadas flutuantes utilizadas foram desenvolvidas pela empresa Ecolink Lda, têm as dimensões de 58 cm x 48 cm (área total de 0,28m²) e são constituídas por um sistema de flutuação e por um sistema de suporte para as plantas (Rede em PEAD e Manta Orgânica) (Figura 17).

As **mantas orgânicas** são geotêxteis compostas por uma matriz de fibras orgânicas (geralmente coco, palha, juta e madeira), podendo ser reforçadas por redes sintéticas que lhes aumentam a resistência à tração, constituindo assim um substrato ideal para a germinação da vegetação (Ecosalix, 2019).

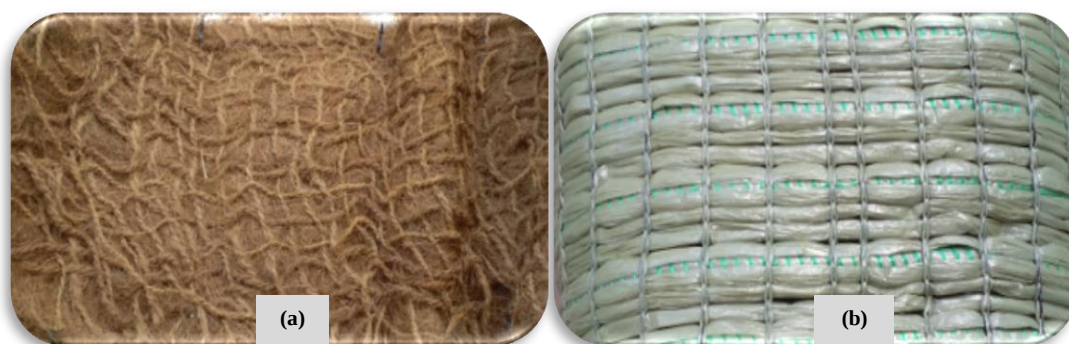


Figura 17- (a) Sistema de suporte (vista de cima) e (b) Sistema de flutuação (vista de baixo) da jangada flutuante utilizada.

4.1.2. Amostragem da água da Ribeira de Água Forte

A recolha da água da Ribeira de Água Forte (Figura 18) utilizadas nos ensaios, foi feita mensalmente e realizadas a montante da ligação da Ribeira do Roxo (Sistema de Coordenadas Geográficas: -37.93939428 e -8.14567566), de forma a ser mais representativa do local em estudo.

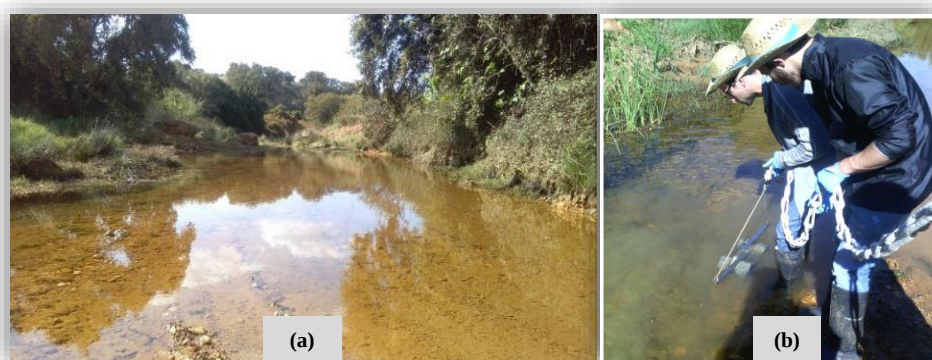


Figura 18- (a) Local de amostragem e (b) Recolha da amostra de água na Ribeira de Água Forte.

4.1.3. Aclimatização e estabilização das macrófitas

Utilizaram-se 80 pés de *Vetiveria zizanioides*, que foram adquiridos em dezembro de 2018, apresentando tamanho reduzido e evidenciando sinais incipientes de clorose. As plantas foram lavadas, colocadas em ambiente interior e aclimatadas em recipientes, durante três semanas, com solução nutritiva (Tabela 8) que foi sendo gradualmente misturada com quantidades progressivamente maiores de água da Ribeira de Água Forte.

Tabela 8-Solução nutritiva utilizada para a aclimatização das macrófitas.

Soluções stock	Concentração (g/L)
Sulfato de Amónio ((NH ₄) ₂ SO ₄)	0,15
Cloreto de Amónio (NH ₄ Cl)	0,15

Utilizou-se igual quantidade de *Phragmites australis*, existente na Escola Superior Agraria (IPBeja), que mostrava sinais de senescência, pois encontrava-se em estado de dormência e afetada por uma praga de insetos sobre a biomassa foliar. Assim, após a eliminação desta procedeu-se à sua aclimatização de forma idêntica à da *Vetiveria zizanioides*.

No início de janeiro de 2019, quando as plantas evidenciaram maturidade mínima, foram cortadas, de modo a que os caules ficassem todos com um comprimento de sensivelmente 30 cm, sendo depois colocadas na respetiva jangada flutuante. A densidade obtida foi de 286 plantas/m² (Figura 19).

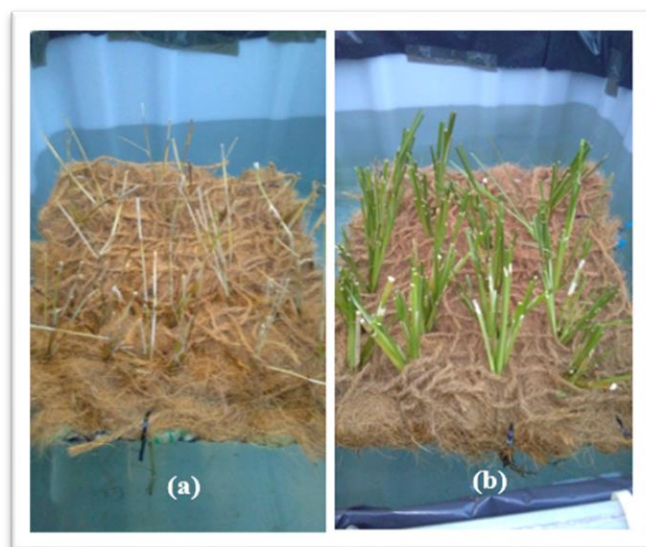


Figura 19-Colocação na instalação piloto: (a) Jangada flutuante com a *Phragmites australis* e (b) Jangada flutuante com a *Vetiveria zizanioides*.

Assim na instalação piloto tem-se (Figura 20):

- a) Leito 1 - contendo a jangada flutuante com a *Phragmites australis* e água da Ribeira de Água Forte (800L) e
- b) Leito 2 – contendo a jangada flutuante com a *Vetiveria zizanioides* e água da Ribeira de Água Forte (800L).

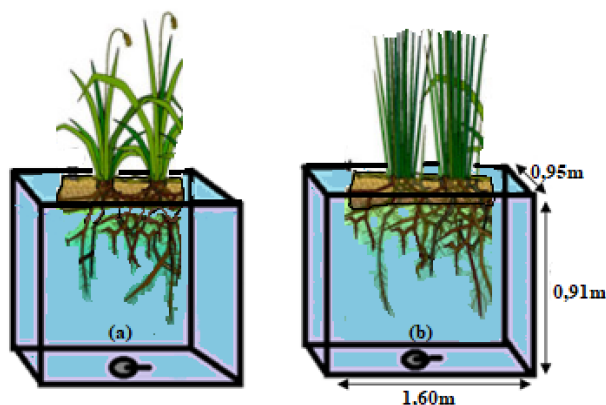


Figura 20- Esquema geral da instalação piloto (a) Leito 1 e (b) Leito 2.

4.2. Monitorização geral do sistema

4.2.1. Monitorização da resistência das jangadas flutuantes

Para averiguar o possível desgaste e deterioração do material de que é feita a jangada flutuante, verificou-se com uma periodicidade mensal a sua resistência, nomeadamente, o estado de degradação do plástico de revestimento, a flutuabilidade e o estado da manta orgânica.

4.2.2. Monitorização da qualidade da água

Para este estudo, considerou-se como Efluente 1 a água do Leito 1, o Efluente 2 a água do Leito 2 e, por sua vez o Afluente a água da Ribeira de Água Forte renovada mensalmente.

As colheitas de água da Ribeira de Água Forte foram realizadas conforme recomendação do Standard Methods of Analysis (APHA, 2005).

Os Afluentes e Efluentes foram monitorizados mensalmente com a sonda portátil multiparamétrica (HI9829 HANNA), para os seguintes parâmetros: pH; temperatura da água (T_w); potencial redox (Eh); Condutividade Elétrica (CE); Oxigénio Dissolvido (OD) e Sólidos Dissolvidos Totais (SDT).

Por outro lado, a monitorização físico-química foi realizada com a periodicidade mensal, de acordo com os métodos padronizados para a qualidade de água referidos no Standard Methods of Analysis (APHA, 2005) (ver Anexo IV), para os seguintes parâmetros: Sódio (Na^+); Potássio (K^+); Magnésio (Mg^{2+}); Cálcio (Ca^{2+}); Sólidos Suspensos Totais (SST); Cloretos (Cl^-); Azoto Amoniacal (NH_4^+); Azoto kjeldhal (Nkj); Nitratos (NO_3^-); Nitritos (NO_2^-); Fósforo (P); Fosfato (PO_4^{3-}); Boro (B^{3+}); Carência Química de Oxigénio (CQO); Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO_5); Sulfuretos (S^{2-}); Sulfitos (SO_3^{2-}); Tiosulfatos ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$); Sulfatos (SO_4^{3-}); Zinco (Zn); Cobre (Cu); Manganês (Mn) e Ferro (Fe).

Todas as medições foram feitas em triplicado.

No presente estudo só foram analisados os metais Zn, Cu, Mn e Fe, pois por despiste anterior verificou-se serem os metais predominantes na água da Ribeira de Água Forte.

Os dados da temperatura do ar (T_{ar}), pluviosidade e evapotranspiração foram obtidos a partir do Instituto Português do Mar e da Atmosfera (IPMA, 2019).

4.2.3. Monitorização do desempenho da *Vetiveria zizanioides* e da *Phragmites australis*

As plantas foram inspecionadas periodicamente para detetar sinais de toxicidade, como clorose, alterações anatómicas foliares, estádios de senescência precoce e morte da planta.

Foram realizadas medições de crescimento foliar e radicular (Figura 21) com periodicidade mensal, recolhendo amostras de acordo com a Figura 22.

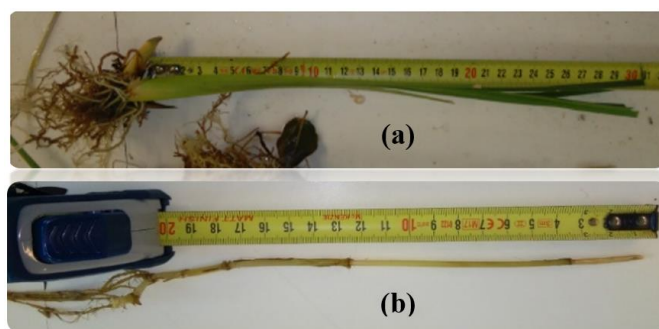


Figura 21- Medição da (a) *Vetiveria zizanioides* e (b) *Phragmites australis*.

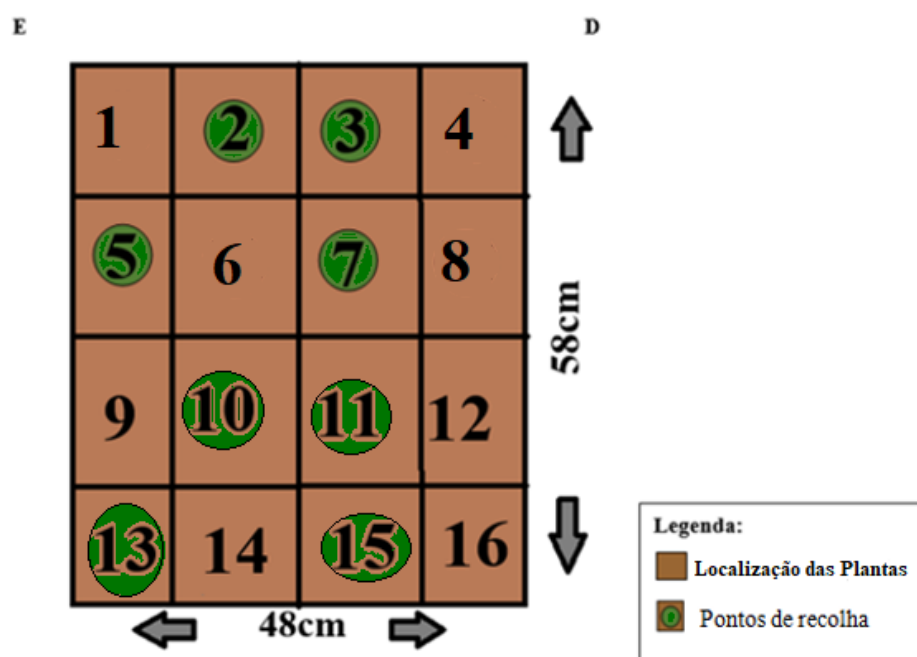


Figura 22-Esquema do método de amostragem do leito flutuante.

A monitorização da assimilação dos nutrientes e metais pelas plantas, bem como a determinação dos pigmentos fotossintéticos e teor de humidade foi feito de acordo com os procedimentos experimentais descritos no Anexo V.

A monitorização da produção de biomassa aérea e radicular foi feita de acordo com o seguinte procedimento: Selecionou-se uma planta aleatória (*Vetiveria zizanioides* e *Phragmites australis*), separando-se a parte aérea da parte radicular e procedendo-se à pesagem de ambas. Seguidamente foram secas a 107°C durante 48h e posteriormente voltaram a ser pesadas (matéria seca).

Na Tabela 9 é apresentado o cronograma de trabalho experimental de todos os parâmetros analisados, durante o período de monitorização.

Tabela 9- Cronograma do trabalho experimental nos leitos flutuantes (Cor verde indica o período experimental).

	Macrófitas											
Parâmetros	Vetiveria zizanioides						Phragmites australis					
	Tempo (Meses)											
	janeiro	fevereiro	março	abril	maio	junho	janeiro	fevereiro	março	abril	maio	junho
Humidade												
Azoto kjeldhal												
Fósforo												
Sódio												
Potássio												
Pigmentos fotossintéticos												
Produção de biomassa												
Cálcio												
Magnésio												
Metais												

4.3. Tratamento de dados

Os resultados da monitorização da qualidade da água (Efluente 1 e Efluente 2) serão apresentados mensalmente e comparados com os limiares máximos definidos para o Bom Estado Ecológico em Rios (Instituto da Água, 2009) e com o Anexo XVI do Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto.

Os resultados da monitorização feita à *Phragmites australis* e à *Vetiveria zizanioides* serão apresentados de acordo com a periodicidade de amostragem descrita na Tabela 9.

4.3.1. Determinação da produção de biomassa

A produção de biomassa seca total colhível (Eq.9) foi determinada pela matéria seca (*MS*) de cada amostra, onde as folhas e raízes foram secas a 70 - 85 °C na estufa até um peso constante (Alexandre, 2016) e calculada de acordo com a Eq.9.

$$PB_{(g\ m^{-2}\ MS)} = \frac{B2-B1}{A} \quad (\text{Eq.9})$$

Onde, *B2* representa a produção de biomassa radicular ou foliar no final do ensaio, *B1* representa a produção de biomassa radicular ou foliar no início do ensaio, e *A* representa a área do LF usado.

4.3.2. Determinação da concentração de metais nas plantas

A concentração de metal pesado na amostra de planta (mg/kg *MS*), foi calculada com base na Eq.10 (Ayeni et al., 2012; Suelee et al., 2017):

$$C_{(mg/kg)} = \frac{(C_{EAA(mg/L)} - C_{EAA(branco)(mg/L)}) \times V_{amostra(L)}}{MS_{amostra(kg)}} \quad (\text{Eq.10})$$

Onde, C_{EAA} é a concentração obtida por Espectrometria de Absorção Atômica (EAA) (modelo: SpectrAA 220FS-Vararian), $V_{amostra}$ é o volume de amostra utilizado e $MS_{amostra}$ é a amostra de planta em matéria seca.

4.3.3. Eficiência de remoção

A Eficiência de remoção (%) de cada parâmetro é calculada conforme a Eq.12 (Lin et al., 2019).

$$\text{Eficiência de remoção (\%)} = \left(\frac{C_{entrada} - C_{saida}}{C_{entrada}} \right) \times 100 \quad (\text{Eq.12})$$

Onde a $C_{entrada}$ é a concentração inicial da água da Ribeira de Água Forte (Afluente) e C_{saida} é a concentração final da água da instalação piloto (Efluente).

4.3.4. Fator de Bioconcentração e Fator de Translocação

O Fator de Bioconcentração (FBC) é a razão da capacidade das plantas para acumular metais pesados em relação à concentração do meio. O FBC foi calculado da seguinte forma (Parnian et al., 2016):

$$FBC = \frac{\text{Concentração do metal na biomassa da planta (mg/kg MS)}}{\text{Concentração do metal na água (mg/L)}} \quad (\text{Eq. 13})$$

O Fator de Translocação (FT), é a relação entre a capacidade da planta de extrair metais pesados da raiz para a parte aérea. O FT foi calculado usando a Eq.14 (Arivoli, Mohanraj & Seenivasan, 2015).

$$FT = \frac{\text{Concentração do metal na biomassa foliar da planta (mg/kg MS)}}{\text{Concentração do metal na biomassa radicular da planta (mg/kg MS)}} \quad (\text{Eq. 14})$$

4.3.5. Relação de adsorção de sódio

A relação de adsorção de sódio (SAR), que representa a proporção relativa de sódio em relação aos cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} , intervenientes no processo de troca iônica do solo (FAO, 2018) (Eq.15).

$$SAR = \frac{Na^+}{\sqrt{\frac{Ca^{2+} + Mg^{2+}}{2}}} \times 100 \quad (\text{Eq.15})$$

4.4. Tratamento estatístico dos resultados analíticos

Todos os parâmetros analisados foram tratados por análise de variância unifactorial (One-Way ANOVA) no nível de significância de $p < 0,05$. A avaliação da significância dos dados entre os grupos dos parâmetros testados foi realizada pelo teste de Tukey a partir do software Statistica 10.0. Usou-se o software Microsoft Excel (Office 2016) para a elaboração dos gráficos apresentados no Capítulo 5.

5. Resultados e Discussão

5.1. Monitorização da resistência das jangadas flutuantes

Durante o período de monitorização, verificou-se que o plástico de revestimento e a manta orgânica que compõem a jangada flutuante, não mostraram sinais de desgaste e de deterioração, evidenciando resistência às características da água em estudo (Figura 23). Na fase inicial pareceu ocorrer uma certa dificuldade dos novos rebentos penetrarem na manta, situação que foi ultrapassada com o seu crescimento.



Figura 23- Verificação do estado de degradação da jangada flutuante.

5.2. Monitorização da qualidade da água

Na Tabela 10 é apresentada a caracterização da água da Ribeira de Água Forte (Afluente), os valores máximos recomendáveis (VMR), valores máximos admissíveis (VMA) estipulados no Anexo XVI do Decreto-Lei n.º 236/98 e os limiares máximos definidos para o Bom Estado Ecológico em Rios (Instituto da Água, 2009).

Tabela 10- Comparação da qualidade da água da Ribeira de Água Forte (média $\pm$ D.P, n=6), com o Anexo XVI do Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto e os limiares máximos para o estabelecimento do Bom Estado Ecológico em Rios.

Parâmetros	Unidades	Qualidade da Ribeira de Água Forte	Qualidade das águas destinadas à rega (ver Anexo I) Decreto-Lei n.º 236/98		Estado Ecológico (ver Anexo II) Instituto da Água, 2009
			VMR	VMA	
pH	Escala de Sorensen	3,2 $\pm$ 0,1	6,5-8,4	4,5-9,0	6-9
T _w	°C	17 $\pm$ 2	-	-	-
Eh	mV	522 $\pm$ 19	-	-	-
B ³⁺	mg/L	0,3 $\pm$ 0,1	0,3	3,75	-
CE	μ S/cm 20°C	1 813 $\pm$ 117	-	-	-
HCO ₃ ⁻	-	0 $\pm$ 0,0	-	-	-
CO ₃ ⁻	-	0 $\pm$ 0,0	-	-	-
OD	mg/L	7 $\pm$ 1	-	-	$\geq$ 5
OD	% saturação de O ₂	81 $\pm$ 1	-	-	60-120
CQO	mg/L O ₂	30 $\pm$ 3	-	-	-
CBO ₅	mg/L O ₂	4 $\pm$ 0,0	-	-	$\leq$ 6
PO ₄ ³⁻	mg/L	0,007 $\pm$ 0,001	-	-	-
P _{total}	mg/L	0,009 $\pm$ 0,001	-	-	$\leq$ 0,13
Nkj	mg/L	11 $\pm$ 0,0	-	-	-
NO ₂ ⁻	mg/L	0,03 $\pm$ 0,0	-	-	-
NH ₄ ⁺	mg/L	9 $\pm$ 2	-	-	$\leq$ 1
NO ₃ ⁻	mg/L	7 $\pm$ 1	50	-	$\leq$ 25
S ⁻²	mg/L	2 $\pm$ 0,0	-	-	-
SO ₃ ²⁻	mg/L	15 $\pm$ 3	-	-	-
S ₂ O ₃ ²⁻	mg/L	4 $\pm$ 0,0	-	-	-
SO ₄ ²⁻	mg/L	826 $\pm$ 31	575	-	-
F ⁻	mg/L	1,0 $\pm$ 0,0	1,0	15	-
Cl ⁻	mg/L	208 $\pm$ 21	70	-	-
SST	mg/L	17 $\pm$ 1	60	-	-
SDT	mg/L	1 238 $\pm$ 232	-	-	-
Na ⁺	mg/L	102 $\pm$ 16	-	-	-
K ⁺	mg/L	11 $\pm$ 2	-	-	-
Ca ²⁺	mg/L	109 $\pm$ 19	-	-	-
Mg ²⁺	mg/L	76 $\pm$ 8	-	-	-
Zn	mg/L	13,0 $\pm$ 2,1	2,0	10,0	-
Fe	mg/L	7,7 $\pm$ 0,8	5,0	-	-
Cu	mg/L	3,3 $\pm$ 0,7	0,20	5,0	-
Mn	mg/L	7,3 $\pm$ 1,2	0,20	10	-
SAR	-	15 $\pm$ 3	8	-	-

Os resultados da qualidade da água da Ribeira de Água Forte, relativamente aos parâmetros SO₄²⁻, Cl⁻, SAR, Cu, Fe e Mn, excedem os valores máximos recomendados (VMR) do Anexo XVI do Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de Agosto, estando, o pH e o Zn acima do valor máximo admissível (VMA), pelo que se conclui que esta água não está apta para rega. Apresenta também Estado Ecológico mau, devido ao incumprimento dos parâmetros NH₄⁺ e pH.

A água da Ribeira de Água Forte parece apresentar características típicas de uma água afetada por uma DMA, uma vez que contém concentrações elevadas de SO_4^{2-} ($826 \pm 31 \text{ mg L}^{-1}$) (ânion indicador relevante dado o seu caráter conservativo em meio aquático (Teixeira, 2012)); baixo pH ($3,2 \pm 0,1$), elevadas concentrações de Zn ($13,0 \pm 2,1 \text{ mg L}^{-1}$) e Fe ($7,7 \pm 0,8 \text{ mg L}^{-1}$) e baixas concentrações de macronutrientes.

Ao investigar a remoção de metais pesados, é importante avaliar a especiação dos metais pesados, e as condições da qualidade da água. Entre os parâmetros físico-químicos mais importantes de qualidade da água relacionados com a remoção de metais pesados estão o pH, a temperatura, condutividade elétrica (CE), oxigênio dissolvido (OD) e potencial redox (Eh) (Joseph et al., 2019).

5.2.1. Influência da Temperatura da água e do ar

A temperatura é um parâmetro importante que deve ser considerado ao avaliar a especiação dos metais pesados (Joseph et al., 2019). A temperatura influencia a evapotranspiração, a química da água, o crescimento e metabolismo das plantas e, portanto, a absorção e eliminação dos poluentes (Alexandre, 2016).

Quando a temperatura é alta, o crescimento e o metabolismo também é maior, conduzindo a um aumento na acumulação de metais pela planta. Contrariamente durante o inverno, devido às temperaturas mais baixas e menor duração do dia, os processos metabólicos da planta e microrganismos são mais reduzidos (Deng & Ni, 2013).

A Figura 24 apresenta a comparação entre a evolução dos valores médios da temperatura máxima do ar ($T_{\text{ar max}}$) e temperatura mínima do ar ($T_{\text{ar min}}$) em relação à temperatura da água (T_w) nos Afluentes, nos Efluentes 1 e nos Efluentes 2, durante o período de monitorização.

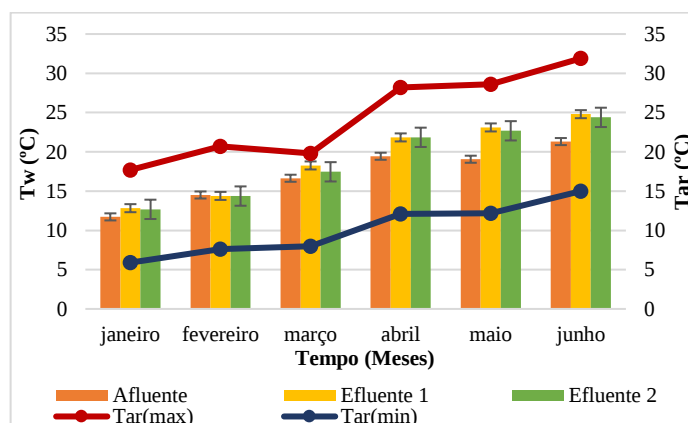


Figura 24-Relação entre a variação da temperatura do ar máxima e mínima e a temperatura da água dos Afluentes, Efluentes 1 e Efluentes 2 (Média $\pm$ D.P: $n=3$).

A partir da Figura 24, observa-se que a temperatura da água variou mensalmente de acordo com o aumento da temperatura do ar, registando-se valores máximos de temperatura do ar e da água no mês de junho, que coincidiu com o máximo de evapotranspiração na instalação piloto ($25 \pm 0,52 \text{ mm}$).

No estudo realizado por Deng & Ni, (2013), quando a temperatura da água aumentou de 2°C para 29°C, este observou que o crescimento das macrófitas em LFs foi mais vigoroso e a remoção dos poluentes da água tornou-se mais eficaz.

No presente estudo, quando a temperatura foi mais alta, observou-se que as macrófitas tiveram alguma dificuldade no seu desenvolvimento, possivelmente devido ao aparecimento de algas na instalação piloto, que poderão ter entrado em competição com as macrófitas. Segundo Oliver & Ganf, (2006), temperaturas da água acima de 20°C e ambientes com muita luminosidade, são fatores que propiciam grande vantagem competitiva entre as macrófitas e o desenvolvimento das algas.

5.2.2.Evolução do pH e potencial redox

O pH é o parâmetro físico-químico mais importante da química da água, pois interfere na componente biótica e abiótica dos ambientes aquáticos. Alterações no pH afetam a ligação de metais com matéria orgânica dissolvida e particulada, podendo promover a precipitação e coprecipitação de metais e alterar a distribuição de complexos metálicos inorgânicos com iões bicarbonato, carbonato e hidroxilo (Xu et al., 2019).

A especiação de metais pesados em solução aquosa é altamente dependente do pH. Em valores de pH baixos, os metais pesados geralmente existem em seu estado catiónico e tendem a ser mais solúveis e móveis em água (Joseph et al., 2019).

Quanto ao potencial redox este reflete a predominância de reações oxidantes ou redutoras em ambientes aquáticos (Reddy & DeLaune, 2008).

A Figura 25 apresenta a evolução dos valores médios de pH e potencial redox (Eh) nos Afluentes, nos Efluentes 1 e nos Efluentes 2, durante o período de monitorização.

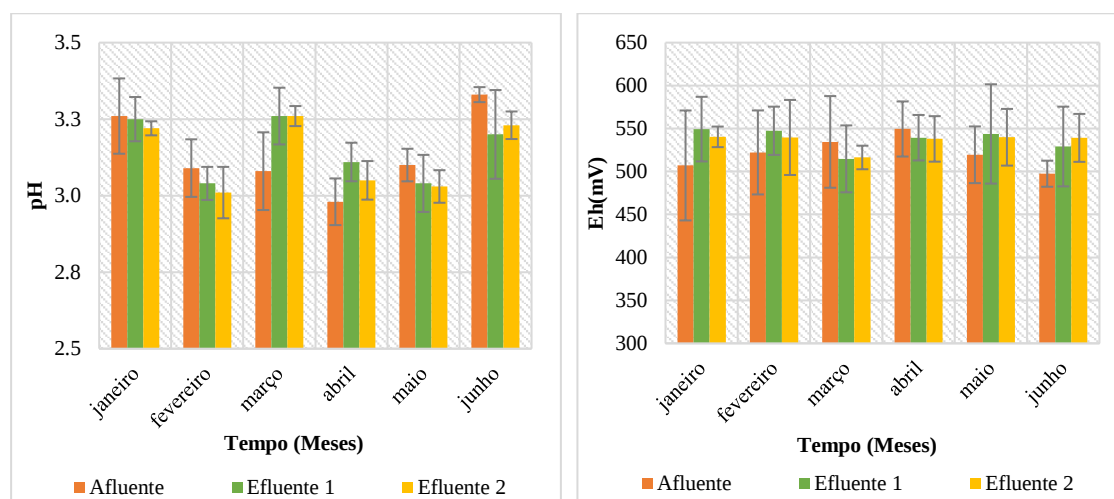


Figura 25-Evolução do pH e potencial redox (Eh) nos Afluentes, Efluentes 1 e Efluentes 2, durante o período de monitorização (Média ± D.P.:n=3).

Neste estudo, observou-se que os valores de pH mantiveram-se constantes, não havendo diferenças significativas ($p > 0,05$) entre os Afluentes, os Efluentes 1 e os Efluentes 2 ao longo dos

6 meses de monitorização (Figura 25 a). Estes resultados mostram a sua inadequação para serem usados em água para rega e indicam o seu mau estado ecológico.

Segundo Kadlec & Wallace, (2009), o pH de uma água superficial contendo DMA, quando tratada com macrófitas, não sofre grandes alterações, mantendo-se quase constante ao longo do tempo. Mitsch & Wise, (1998) também observaram que utilizando macrófitas para o tratamento de uma água superficial afetada por DMA, com pH de 2,8, esta apenas aumentou para pH 3,3. Fica claro, a partir destes resultados que os LFs não fornecem um mecanismo para o ajuste de condições de água fortemente ácidas.

Nos meses de março e abril observou-se que os Efluentes evidenciaram um ligeiro aumento do pH o que poderá ter sido devido ao aparecimento de algas na instalação piloto, pois segundo West et al., (2017) estas têm a capacidade de assimilar carbono na biomassa, diminuindo assim as concentrações de CO₂ na coluna de água e, por sua vez, aumentar o pH.

Todos os valores de potencial redox (Figura 25 b) foram positivos e refletiram o ambiente oxidante dos Efluentes 1 e dos Efluentes 2, encontrando-se dentro dos limites (700 a 300 mV) para que ocorrem reações aeróbicas (Reddy & DeLaune, 2008). Os resultados obtidos em termos estatísticos, não apresentam diferenças significativas entre si ($p > 0,05$).

5.2.3. Evolução do Oxigénio Dissolvido e Condutividade Elétrica

O oxigénio dissolvido (OD) é importante em LFs, porque interfere em alguns mecanismos de remoção de poluentes (Kadlec & Wallace, 2009) e é indicador do estado ecológico da massa de água em estudo.

A condutividade elétrica (CE) está associada ao teor de iões dissolvidos nos líquidos e é utilizada frequentemente como referência da salinidade dos Efluentes (Almeida, 2017).

A Figura 26 apresenta evolução dos valores médios do OD e CE nos Afluentes, nos Efluentes 1 e nos Efluentes 2, durante o período de monitorização.

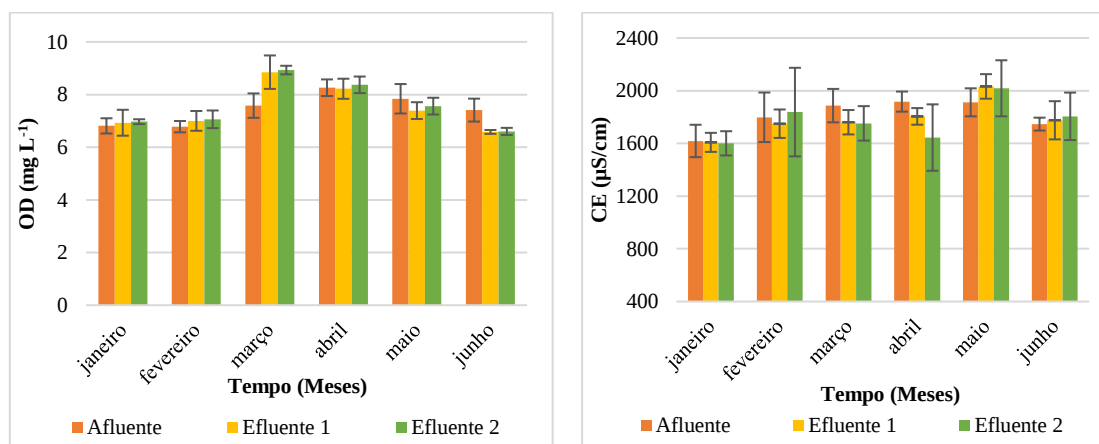


Figura 26-Evolução do oxigénio dissolvido (OD) e condutividade elétrica (CE) nos Afluentes, Efluentes 1 e Efluentes 2, durante o período de monitorização (Média $\pm$ D.P.:n=3).

De uma maneira geral, ao longo do período de monitorização os valores de OD não sofreram variações significativas ($p>0,05$), denotando, contudo, uma ligeira tendência de aumento nos primeiros três meses, seguida diminuição nos restantes, estando todos de acordo com o limiar máximo definido para o Bom Estado Ecológico em Rios ($\geq 5 \text{ mg O}_2/\text{L}$). Wang et al., (2018) mencionam que observaram uma redução do OD na primavera e no verão, devido ao aumento da temperatura. Os Afluentes apresentaram um valor médio $7,45 \pm 0,52 \text{ mg L}^{-1}$, os Efluentes 1 de $7,49 \pm 0,87 \text{ mg L}^{-1}$ e os Efluentes 2 de $7,58 \pm 0,90 \text{ mg L}^{-1}$.

Os valores médios obtidos de CE foram sempre elevados e não sofreram variações significativas ($p>0,05$), ao longo do período de monitorização, apresentando os Afluentes um valor médio mensal de $1813 \pm 117 \text{ }\mu\text{S/cm}$ e os Efluentes um valor médio mensal de $1788 \pm 138 \text{ }\mu\text{S/cm}$ para os Efluentes 1 e de $1776 \pm 142 \text{ }\mu\text{S/cm}$ para os Efluentes 2.

Os valores obtidos encontram-se acima do VMR referido no Anexo XVI do Decreto-Lei n.º 236/98. De acordo com a FAO, (2018) está-se perante massas de água com risco leve a moderado de salinidade ($\text{CE}=700\text{-}3000 \text{ }\mu\text{S/cm}$).

Os problemas de salinidade existem quando os sais se acumulam na zona das raízes das plantas, de tal forma que a planta não consegue extrair água suficiente do solo, provocando consequentemente reduções significativas no processo de crescimento (Cordeiro, 2012).

5.2.4. Macronutrientes e Micronutrientes presentes na água

5.2.4.1. Compostos de Azoto

A assimilação de Azoto é um processo fundamental para o crescimento e desenvolvimento das plantas. Este intervém na síntese de aminoácidos, ácidos nucleicos e outros constituintes celulares (Singh & Tripathi, 2007).

Na Figura 27 pode-se observar a evolução dos valores médios de Nitrito (N-NO_2^-), Nitrato (N-NO_3^-), Azoto amoniacal (N-NH_4^+) e Azoto kjeldhal (Nkj) nos Afluentes, nos Efluentes 1 e nos Efluentes 2, durante o período de monitorização.

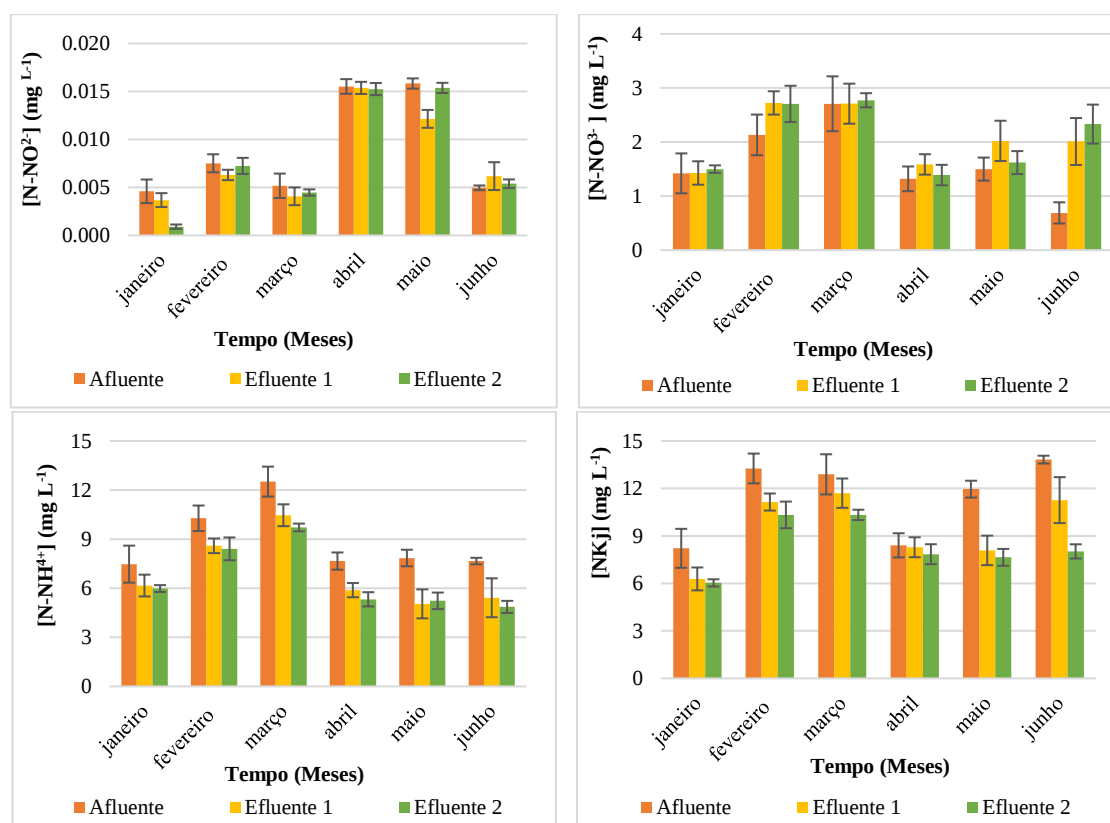


Figura 27-Evolução do Nitrito (N-NO_2^-), Nitrato (N-NO_3^-), Azoto amoniacal (N-NH_4^+) e Azoto kjeldhal (Nkj) nos Afluentes, Efluentes 1 e Efluentes 2, durante o período de monitorização (Média $\pm$ D.P.:n=3).

Pode verificar-se, que os valores médios dos compostos azotados nos Afluentes são baixos, sendo a maior contribuição do ião N-NH_4^+ , seguindo-se o ião N-NO_3^- já com valores muito inferiores e o ião N-NO_2^- praticamente inexistente. Quanto aos Efluentes, verifica-se um ligeiro aumento do ião N-NO_3^- e uma diminuição do ião N-NH_4^+ nos Efluentes 1 e nos Efluentes 2 relativamente aos Afluentes, durante o período de monitoração. A nível estatístico, os resultados obtidos não revelam diferenças significativas ($p > 0,05$) entre os Afluentes e os Efluentes analisados.

A diminuição do Nkj ($\text{N}_{\text{orgânico}} + \text{N-NH}_4^+$) nos Efluentes, poderá ter sido devido à assimilação de N-NH_4^+ pelas plantas (Kadlec & Wallace, 2009). A eficiência média de remoção de Nkj (Efluentes 1=17% e Efluentes 2=26%) foi maior no mês de maio e junho em ambos os Efluentes,

coincidindo com o aumento do crescimento mais significativo das macrófitas. Isto pode ser indicativo da sua importância neste processo. Jampeetong et al., (2013), refere ainda que as taxas de captação do ião N-NH_4^+ e do ião N-NO_3^- pelas macrófitas foram muito baixas em pH 3,5 e mais elevadas para pH 6,5 e 8,5.

O Nkj , poderá ter sido também removido através da diminuição de azoto amoniacal, por conversão a nitrato, o que é corroborado pela diminuição do pH (Almeida, 2017), pela existência de condições aeróbias, potencial redox sempre superior a 250 mV (Wu et al., 2013) e temperaturas superiores a 10 °C (Zurita et al., 2009). Por outro lado, o pH poderá ter sido um fator limitante na extensão do processo, pois segundo Vymazal (2007) o máximo de nitrificação ocorre em pH entre 6 a 8.

De acordo com o Anexo XVI do Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto (ver Anexo I) e os limiares máximos definidos para o Bom Estado Ecológico em Rios (ver Anexo II), todos os valores mensais obtidos referentes a NO_3^- encontram-se abaixo do VMR ($\leq 50 \text{ mg NO}_3^-/\text{L}$), sendo o valor médio dos Efluentes 1 = $9,3 \text{ mg NO}_3^-/\text{L}$ e dos Efluentes 2 = $9,1 \text{ mg NO}_3^-/\text{L}$. Por outro lado, os valores mensais de NH_4^+ , ainda se encontram acima do limiar máximo definido para o Bom Estado Ecológico em Rios ($\leq 1 \text{ mg NH}_4^+/\text{L}$), sendo o valor médio dos Efluentes 1 = $6,9 \text{ mg NH}_4^+/\text{L}$ e dos Efluentes 2 = $6,5 \text{ mg NH}_4^+/\text{L}$.

5.2.4.2. Compostos de Fósforo

O fósforo (P) é um nutriente essencial para o crescimento e a produtividade das plantas. Estima-se que a deficiência de P reduz o rendimento da colheita em 30-40% (Malhotra et al., 2018).

Na Figura 28 pode-se observar a evolução dos valores médios de Fósforo total (P_{total}) e ião Fosfato (P-PO_4^{3-}) nos Afluentes, nos Efluentes 1 e Efluentes 2, durante o período de monitorização.

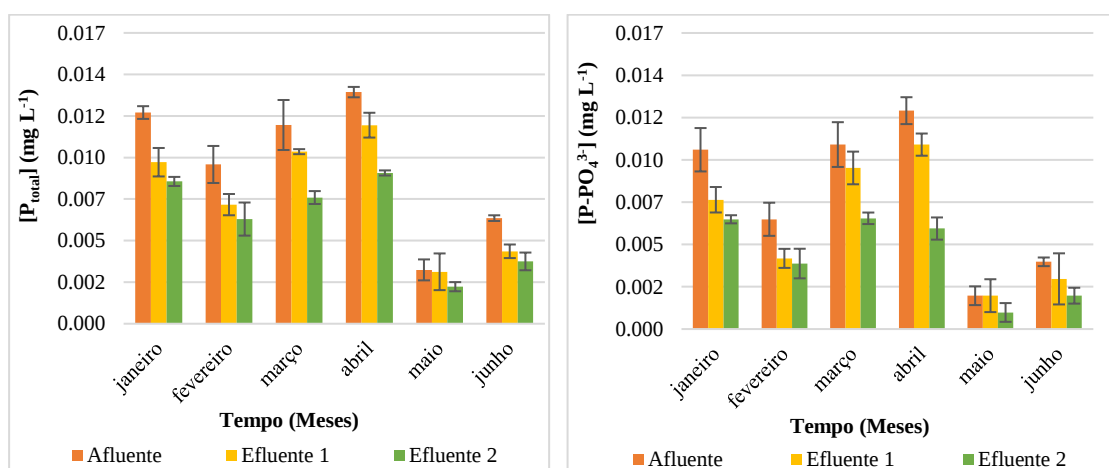


Figura 28-Evolução do Fósforo total (P_{total}) e ião Fosfato (PO_4^{3-}) nos Afluentes, Efluentes 1 e Efluentes 2, durante o período de monitorização (Média $\pm$ D.P.:n=3).

Os compostos de fósforo analisados apresentaram valores baixos. Porém, os valores médios de P_{total} diminuíram todos os meses relativamente aos Afluentes, sendo mais notório nos Efluentes

2, embora as variações não sejam significativos ($p>0,05$). Nos Efluentes 1 a diminuição não foi tão evidente, porque a *Phragmites australis* esteve em dormência até abril.

Registou-se uma eficiência média de remoção 19% nos Efluentes 1 e 35% nos Efluentes 2. Os valores médios de P_{total} encontram-se dentro do limiar máximo definido para o Bom Estado Ecológico em Rios ($\leq 0,13$ mg P/L).

Relativamente ao ião $P-PO_4^{3-}$, embora as variações não sejam significativos ($p>0,05$) as macrófitas conseguiram reduzir a concentração do ião $P-PO_4^{3-}$ ao longo do período de monitorização, obtendo-se uma eficiência média de remoção de 21% nos Efluentes 1 e 45% nos Efluentes 2. Segundo West et al., (2017) o aparecimento de algas nos LFs poderá ter interferido na remoção do ião $P-PO_4^{3-}$ pelas macrófitas.

5.2.4.3. Evolução do Potássio

O ião potássio (K^+) na água contribui para uma maior retenção de água nos tecidos das plantas, devido à sua capacidade de promover ajuste osmótico. Alguns relatórios também indicaram uma correlação positiva entre a captação de K^+ e o conteúdo de água nas plantas (Wang et al., 2013).

Na Figura 29 pode-se observar a evolução dos valores médios do ião K^+ nos Afluentes, nos Efluentes 1 e nos Efluentes 2, durante o período de monitorização.

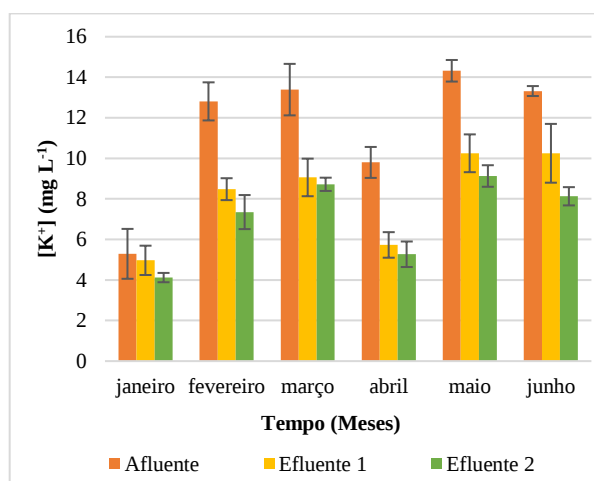


Figura 29-Evolução do ião Potássio (K^+) nos Afluentes, Efluentes 1 e Efluentes 2, durante o período de monitorização (Média $\pm$ D.P.:n=3).

Em termos médios o ião K^+ nos Afluentes foi de $11,4 \pm 1,9$ mg L⁻¹, nos Efluentes 1 foi de $8,1 \pm 1,4$ mg L⁻¹ e nos Efluentes 2 foi de $7,1 \pm 1,2$ mg L⁻¹ (Figura 29), sugerindo uma eficiência média de remoção de 29% nos Efluentes 1 e 38% nos Efluentes 2.

5.2.4.4. Evolução do Sódio, Magnésio e Cálcio

Na Figura 30 pode-se observar a evolução dos valores médios do ião sódio (Na^+), Magnésio (Mg^{2+}) e Cálcio (Ca^{2+}) nos Afluentes, nos Efluentes 1 e nos Efluentes 2, durante o período de monitorização.

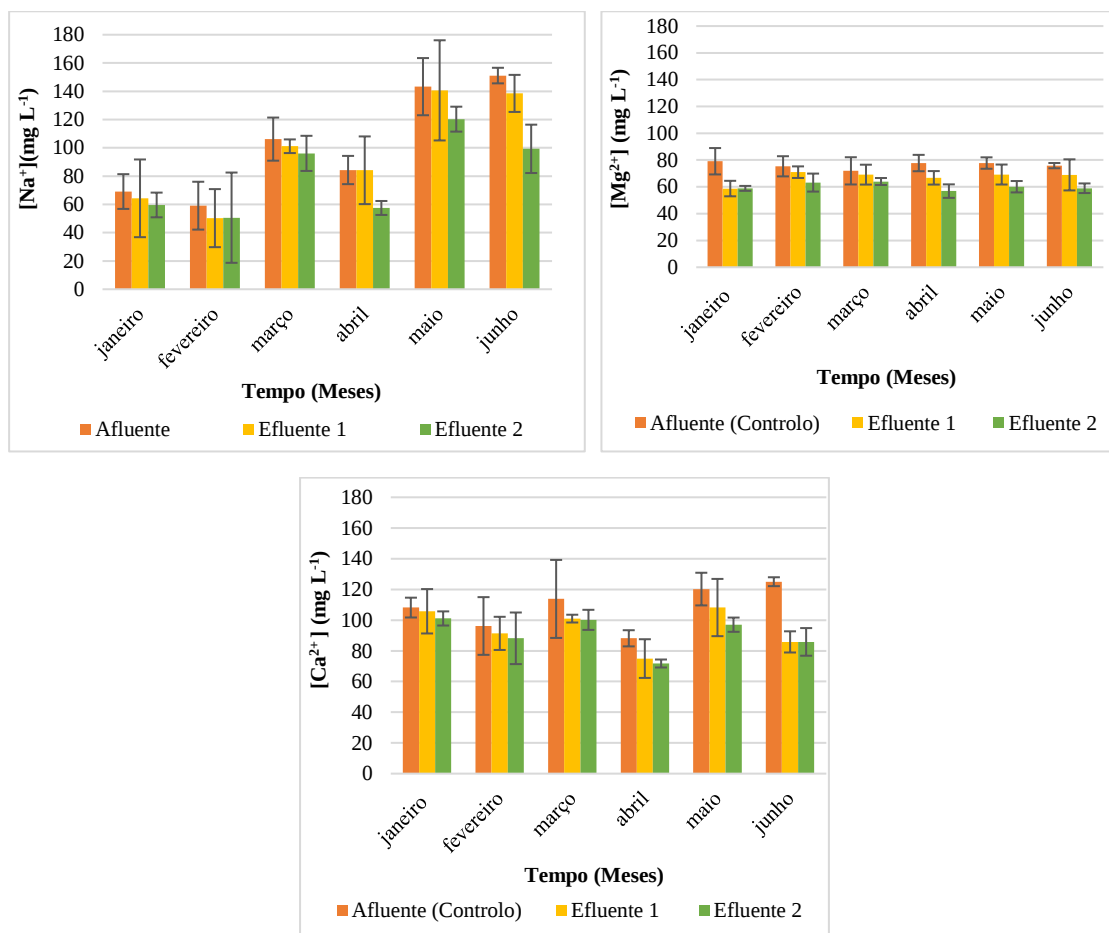


Figura 30-Evolução do ião Sódio (Na^+), Magnésio (Mg^{2+}) e Cálcio (Ca^{2+}) nos Afluentes, Efluentes 1 e Efluentes 2, durante o período de monitorização (Média $\pm$ D.P.: $n=3$).

Os sais no solo ou na água reduzem a disponibilidade de água para as culturas a tal ponto que o seu rendimento é afetado (FAO, 2018). A evolução do ião Na^+ em termos médios nos Afluentes foi de $102 \pm 16 \text{ mg L}^{-1}$, nos Efluentes 1 foi de $97 \pm 15 \text{ mg L}^{-1}$ e nos Efluentes 2 foi de $81 \pm 14 \text{ mg L}^{-1}$, sugerindo uma redução média mensal de 6% nos Efluentes 1 e 21% nos Efluentes 2.

O ião Mg^{2+} é essencial para a estabilização conformacional de macromoléculas (ex: ácidos nucleicos), serve como regulador do equilíbrio iónico nas células (Guo et al., 2016). Nos Afluentes o valor médio mensal do ião Mg^{2+} foi de $76 \pm 8 \text{ mg L}^{-1}$, nos Efluentes 1 foi de $67 \pm 4 \text{ mg L}^{-1}$ e no Efluentes 2 foi de $60 \pm 3 \text{ mg L}^{-1}$, obtendo-se uma redução média de 12% nos Efluentes 1 e 21% nos Efluentes 2.

Relativamente ao ião Ca^{2+} , a concentração média dos Afluentes foi de $109 \pm 19 \text{ mg L}^{-1}$, nos Efluentes 1 de $95 \pm 12 \text{ mg L}^{-1}$ e nos Efluentes 2 de $91 \pm 11 \text{ mg L}^{-1}$, sugerindo uma redução média mensal de 13% nos Efluentes 1 e 17% nos Efluentes 2.

Tendo em conta os valores obtidos anteriormente, a água apresenta um valor médio mensal de relação de adsorção de sódio (SAR) nos Afluentes de 15 ± 3 (ver Tabela 10). O valor de SAR está acima do recomendado no Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto ($SAR \leq 8$). Segundo a FAO, (2018), quando a água apresenta um SAR superior a 9 tem um nível saturação elevado, havendo perigo de sodificação, não sendo aconselhado o uso para irrigação.

5.2.4.5. Compostos de Enxofre

Altas concentrações de sulfato podem desequilibrar o ciclo de enxofre e levar à contaminação e deterioração severa dos ecossistemas (Wu et al., 2013).

Na Figura 31 pode-se observar a evolução dos valores médios de sulfito ($S-SO_3^{2-}$), sulfureto (S^{2-}), tiosulfato ($S-S_2O_3^{2-}$) e sulfato ($S-SO_4^{2-}$) nos Afluentes, nos Efluentes 1 e nos Efluentes 2, durante o período de monitorização.

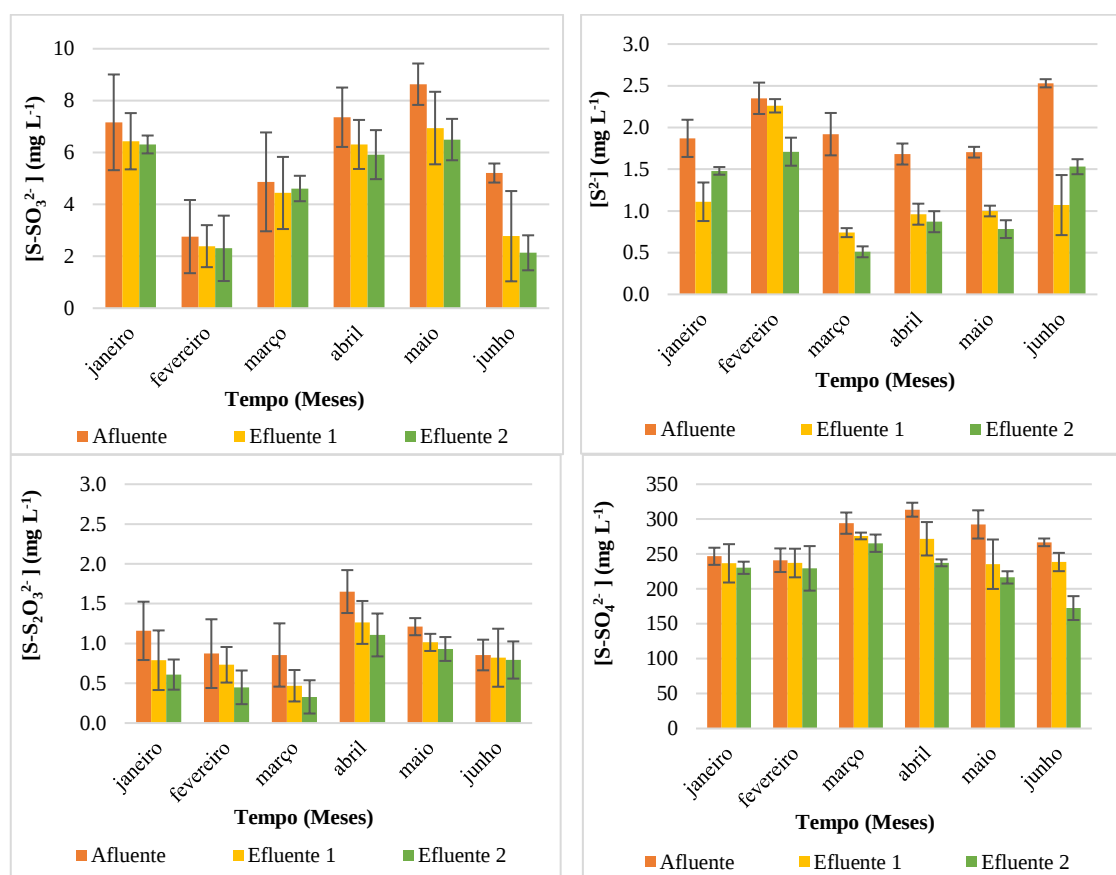


Figura 31-Evolução do Sulfito ($S-SO_3^{2-}$), Sulfureto (S^{2-}), Tiosulfato ($S-S_2O_3^{2-}$) e Sulfato ($S-SO_4^{2-}$) nos Afluentes, Efluentes 1 e Efluentes 2, durante o período de monitorização (Média $\pm$ D.P.: $n=3$).

De uma maneira geral, observa-se a partir da Figura 31 que o enxofre na água se apresenta maioritariamente sobre a forma de $S-SO_4^{2-}$, porque o meio é aeróbio, logo a forma oxidada é a que prevalece.

A concentração média de $S-SO_3^{2-}$ diminui ligeiramente em relação aos Afluentes, tendo-se registado uma eficiência média de remoção nos Efluentes 1 de 19 % e nos Efluentes 2 de 23 %. Esta diminuição pode ter ocorrido devido à oxidação do sulfito a sulfato, uma vez que o meio é

aeróbio (Catarino, 2017). Os resultados obtidos não apresentam diferenças significativas ($p > 0,05$) relativamente aos Afluentes.

Por outro lado, a concentração média de S^{2-} diminui significativamente ($p < 0,05$) em relação aos Afluentes, verificando-se uma maior diminuição a partir do mês de fevereiro, tendo-se registado uma eficiência média de remoção nos Efluentes 1 de 41% e nos Efluentes 2 de 43%.

Relativamente à concentração média de $S-S_2O_3^{2-}$, esta diminui ligeiramente em relação aos Afluentes, tendo-se registado uma eficiência média de remoção nos Efluentes 1 de 23% e nos Efluentes 2 de 36%. A nível estatístico, a concentração média dos Efluentes 2 é significativamente ($p < 0,05$) diferente dos Afluentes. Esta diminuição pode ser devido ao facto de, na presença de oxigénio, este composto poder ser oxidado a tetratrionato e, até mesmo, a sulfato (Catarino, 2017).

Por fim, a Figura 31 mostra que não houve variações significativas ($p > 0,05$) de $S-SO_4^{2-}$ nos Efluentes 1 e Efluentes 2, relativamente aos Afluentes. Este resultado está de acordo com Chen et al., (2016), que sugerem que tanto a baixa matéria orgânica influente, quanto os exsudatos das raízes das plantas têm pouco efeito na remoção de sulfatos. No entanto, obteve-se uma eficiência média de remoção nos Efluentes 1 de 10 % e nos Efluentes 2 de 18 %, para o período em monitorização. Embora tenha ocorrido redução do SO_4^{2-} nos dois Efluentes, os valores obtidos (Efluentes 1 = 747 mg SO_4^{2-} /L e Efluentes 2 = 675 mg SO_4^{2-} /L) ainda se encontram acima do VMR pelo Anexo XVI do Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto (≤ 575 mg SO_4^{2-} /L).

O aumento da temperatura nos meses de abril, maio e junho também pode ter favorecido a redução de $S-SO_4^{2-}$, como se verifica a partir da Figura 31. Xu & Mills, (2018) relatam que a redução de $S-SO_4^{2-}$ ocorre durante os meses quentes do ano e a oxidação do sulfureto começa a dominar o ciclo de enxofre durante os meses frios do ano.

É importante realçar que não foi possível determinar todas as formas de enxofre, nomeadamente o tetratrionato, não conseguindo assim comprovar todas as reações existentes.

5.2.4.6. Evolução do Boro e Cloretos

A atividade mineira e a atividade agrícola contribuem para a liberação de boro (bórax e colemanita) para o meio ambiente. O boro é considerado um elemento essencial para seres humanos, animais e plantas. Desde a descoberta do boro como elemento essencial para as plantas, acumulam-se evidências de que o boro é um elemento essencial não apenas para plantas vasculares, mas também para diatomáceas, cianobactérias e outras espécies (Ashraf et al., 2010).

O boro é um micronutriente essencial para as plantas, principalmente assimilável na forma de ácido bórico (H_3BO_3), desempenha um papel importante em algumas funções da planta, como seja vias metabólicas, absorção de ião Ca^{2+} , desenvolvimento radicular, floração e translocação da água das raízes para as porções superiores do corpo da planta e estrutura e função da membrana (Ashraf et al., 2010). Já o anião cloreto (Cl^-) pensa-se que esteja envolvido na produção de oxigénio durante a fotossíntese, no aumento da pressão osmótica celular e na manutenção da hidratação dos tecidos (Roy et al., 2007).

Na Figura 32 pode-se observar a evolução dos valores médios do Boro (B^{3+}) e Cloretos (Cl^-) nos Afluentes, nos Efluentes 1 e nos Efluentes 2, durante o período de monitorização.

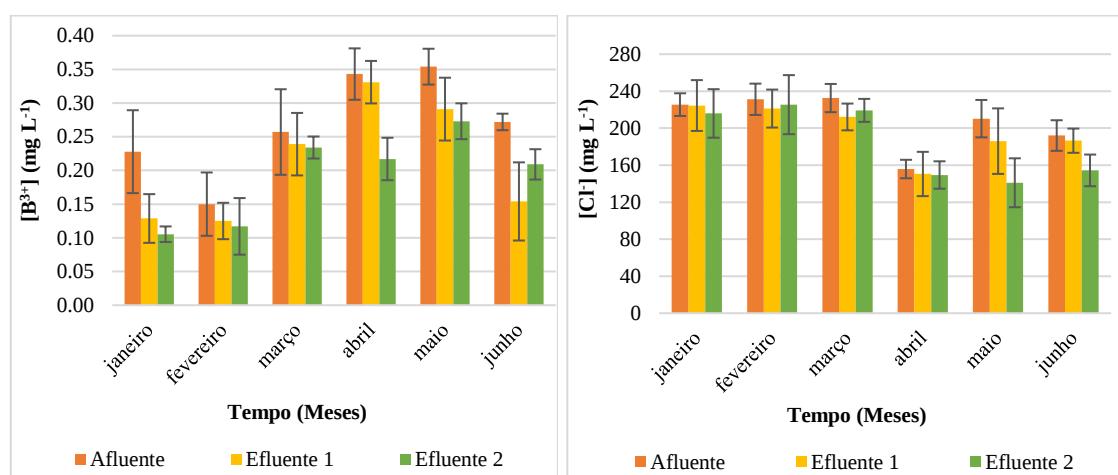


Figura 32-Evolução do ião Boro (B^{3+}) e do ião Cloreto (Cl^-) nos Afluentes, Efluentes 1 e Efluentes 2, durante o período de monitorização (Média $\pm$ D.P.: n=3).

O teor de boro em termos médios nos Afluentes foi de $0,27 \pm 0,05 \text{ mg L}^{-1}$, nos Efluentes 1 foi de $0,21 \pm 0,05 \text{ mg L}^{-1}$ e nos Efluentes 2 foi de $0,19 \pm 0,03 \text{ mg L}^{-1}$, sugerindo uma redução média mensal de 22% nos Efluentes 1 e 30% nos Efluentes 2.

Os valores médios de boro obtidos foram inferiores VMR pelo Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto ($\leq 0,3 \text{ mg B}^{3+}/\text{L}$). Contudo, observou-se nos Afluentes, um aumento do boro até ao mês maio, atingindo-se já valores superiores ao VMR nos meses de abril e maio.

Estes valores obtidos não são, contudo, suficientes para as necessidades da planta, pois de acordo com Ashraf et al., (2010) estas precisam de cerca de $0,5$ a 2 mg L^{-1} para que não ocorram sinais de necrose e queda de folhas, estando de acordo com Roy et al., (2007) que referiram que só ocorre toxicidade nas plantas se a concentração de boro ultrapassar 2 mg L^{-1} .

De acordo com a Figura 32, observa-se que os valores médios do íon Cl^- na água se encontram muito acima do VMR estipulado pelo Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto ($\leq 70 \text{ mg Cl}^-/\text{L}$) em todo o período de monitorização, obtendo-se eficiências de remoção de 5% e 11% para os Efluentes 1 e Efluentes 2, respetivamente. O excesso de íon Cl^- pode causar a deterioração das pontas ou margens das folhas, escurecimento, amarelecimento prematuro, queda de folhas e interferir com assimilação de K^+ (Roy et al., 2007). Os cloretos, tal como o íon Na^+ , quando estão em excesso na água de irrigação podem causar fitotoxicidade, uma vez que não são absorvidos ou retidos pelos solos, movendo-se facilmente com a água, principalmente no processo de transpiração, acumulando-se desta forma nas folhas da planta (Cordeiro, 2012).

5.2.4.7. Evolução dos Metais pesados

A acumulação de metais pesados em solos agrícolas e recursos hídricos representa uma grande ameaça à saúde humana devido ao risco potencial da sua entrada na cadeia alimentar (Sarwar et al., 2017).

A eficiência do tratamento na remoção de metais ou redução da toxicidade do metal é facilmente influenciada por condições ambientais internas e externas, tais como qualidade da água, atividade biológica e estratégias operacionais (Xu & Mills, 2018).

Na Figura 33 pode-se observar a evolução dos valores médios de Manganês (Mn), Zinco (Zn), Cobre (Cu) e Ferro (Fe) nos Afluentes, nos Efluentes 1 e Efluentes 2, e a respetiva eficiência de remoção, durante o período de monitorização.

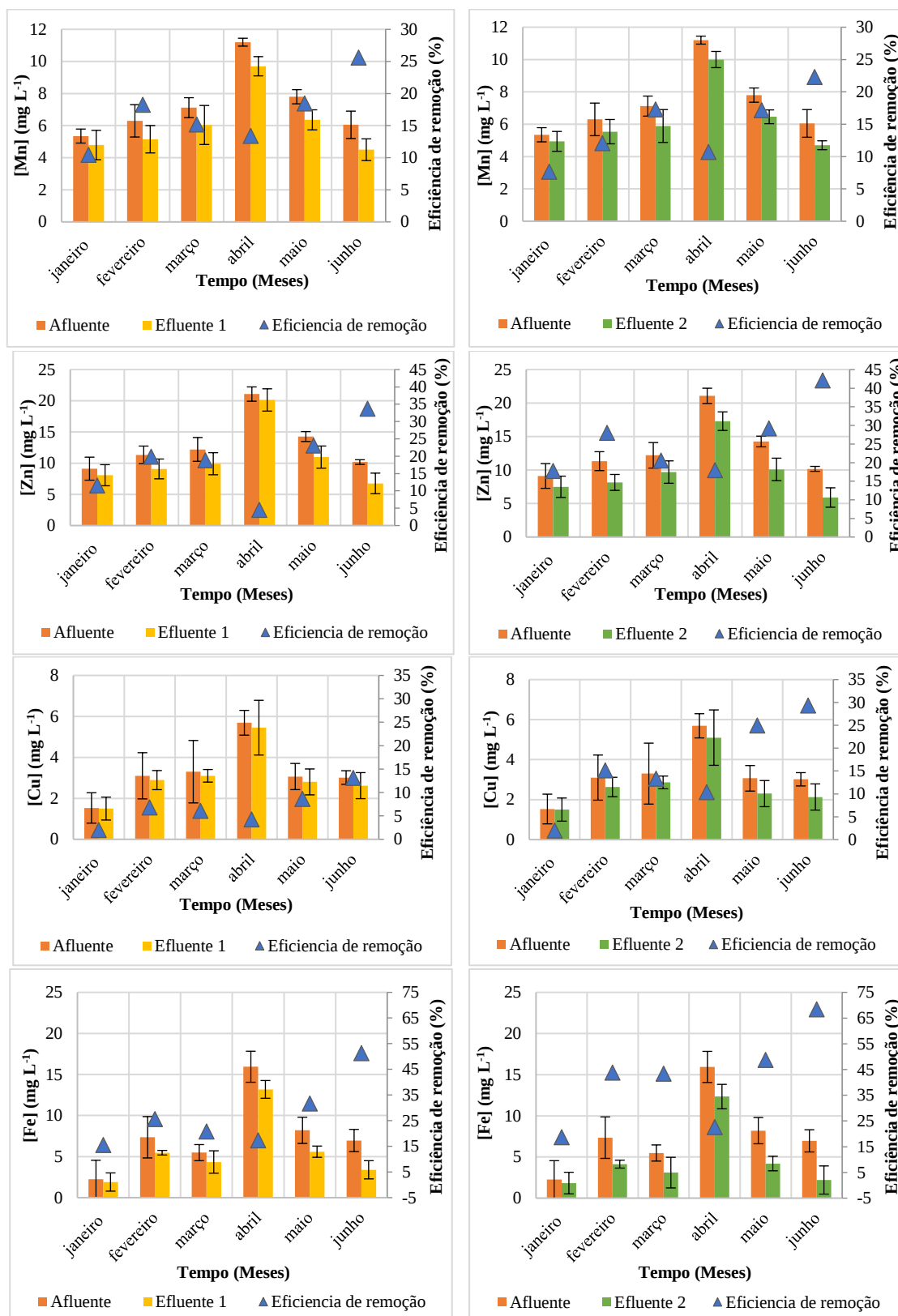


Figura 33- Evolução dos teores de metais Manganês (Mn), Zinco (Zn), Cobre (Cu) e Ferro (Fe) nos Afluentes, Efluentes 1 e Efluentes 2, e respectiva eficiência de remoção, durante o período de monitorização (Média $\pm$ D.P.:n=3).

A análise da Figura 33 mostra que no mês de abril as Afluências de metais pesados foram muito mais elevadas que nos restantes meses. Tal poderá ter sido devido a eventuais escorrências,

uma vez que o mês abril foi o mês mais chuvoso do período de monitorização (ver Anexo III), e/ou a uma descarga mais concentrada da atividade mineira.

Para o Mn registou-se uma eficiência média de remoção de 16% para os Efluentes 1 e de 14% para os Efluentes 2. Os valores médios mensais obtidos, encontram-se abaixo do VMA (≤ 10 mg Mn/L), contudo, ainda muito distantes do VMR pelo Anexo XVI do Decreto-Lei n.º 236/98 ($\leq 0,20$ mg Mn/L). A remoção do Mn foi mais notória nos Efluentes 1, porque a *Phragmites australis* consegue remover concentrações elevadas de Mn (Srivastava et al., 2014).

O Zn apresentou uma eficiência média de remoção de 17% para os Efluentes 1 e de 25% para os Efluentes 2, respetivamente. Comparando os valores mensais de Zn com o VMA pelo Anexo XVI do Decreto-Lei n.º 236/98 (≤ 10 mg Zn/L), observa-se que os Efluentes 1 tiveram valores sempre superiores ao VMA, à exceção dos meses de janeiro fevereiro e junho. Por outro lado, nos Efluentes 2 só se verificou excedência do VMA no mês de abril.

O Cu apresentou uma eficiência média de remoção de 6% para os Efluentes 1 e de 15% para os Efluentes 2. Durante o período de monitorização, a concentração mensal de Cu foi inferior ao VMA pelo Anexo XVI do Decreto-Lei n.º 236/98 (≤ 5 mg Cu/L), à exceção do mês de abril, em ambos os Efluentes.

O Fe revelou uma eficiência média de remoção de 27% para os Efluentes 1 e de 40% para os Efluentes 2. Comparando os valores mensais de Fe com o VMR pelo Anexo XVI do Decreto-Lei n.º 236/98 (≤ 5 mg Fe/L), observa-se que nos Efluentes 1 os valores foram superiores nos meses de fevereiro, abril e maio. No entanto, nos Efluentes 2 as concentrações mais elevadas foram observadas no mês de abril. De um modo geral, a remoção deste metal foi a mais eficiente de todos os monitorizados neste estudo.

Embora tenha ocorrido uma diminuição dos metais nos dois Efluentes, em termos estatísticos não houve variação significativa ($p > 0,05$). Um dos fatores, para tal poderá ter sido o baixo pH do meio, que de acordo com Woulds & Ngwenya, (2004) poderá influir na baixa eficiência de remoção de metais.

Os resultados obtidos revelaram uma ordem de remoção nos Efluentes 1 de $Fe > Zn > Mn > Cu$ e nos Efluentes 2 de $Fe > Zn > Cu > Mn$.

Na tabela 11 é apresentada uma comparação entre as concentrações de metais em diferentes Afluentes e as respetivas eficiências de remoção obtidas neste estudo, com a literatura, para diferentes tipos de sistemas, utilizando a *Phragmites australis* e a *Vetiveria zizanioides*.

Tabela 11-Comparação das concentrações médias dos metais nos Afluentes (Fe, Mn, Cu e Zn) (mg/L) e as respectivas eficiências média de remoção, nos Efluentes 1 (*Phragmites australis*) e Efluentes 2 (*Vetiveria zizanioides*) (cor verde), com a literatura.

Tipo de Afluente	Tipo de Sistema + Vegetação	Concentração do Afluente (mg/L)				Eficiência de remoção (%)			
		Zn	Cu	Fe	Mn	Zn	Cu	Fe	Mn
Água superficial com DMA	LF (<i>Phragmites australis</i>)	13,0	3,3	7,7	7,3	17	6	27	16
	LF (<i>Vetiveria Zizanioides</i>)					25	15	40	14
^(a) Água superficial com DMA	LF (<i>Vetiveria Zizanioides</i>)	7,4	1,2	3,4	-	0	0	12	-
^(b) Meio sintético contendo metais pesados	LF (<i>Vetiveria Zizanioides</i>)	6,5	10	30	7	9,17	11,17	92,31	11,38
^(c) Água superficial com DMA	ZHA (<i>Phragmites australis</i>)	4,7	2,1	36	0,5	50	59	98	42
^(d) Águas residuais da indústria de papel e celulose	ZHA (<i>Phragmites australis</i>)	0,4	0,3	1,6	0,2	72	54	72	65
^(e) Água residual industrial	ZHA (<i>Vetiveria Zizanioides</i>)	4,09	0,06	16,15	0,49	52,7	87,5	27,6	33,7

(a) Rocha, 2017; (b) Suelee et al., 2017; (c) Alexandre, 2016; (d) Arivoli et al., 2015; (e) Roongtanakiat et al., 2007

Como se pode verificar pela análise da Tabela 11 não parece existir uma correlação direta entre as concentrações dos metais nos Afluentes e as respectivas eficiências de remoção, evidenciando a existência de outros fatores que intervêm neste processo.

5.3. Monitorização do desempenho da *Vetiveria zizanioides* e da *Phragmites australis*

A *Vetiveria zizanioides* e a *Phragmites australis* aquando da colocação em instalação piloto apresentavam sinais incipientes de clorose e necrose, que se mantiveram ao longo de todo o período de monitorização.

5.3.1. Avaliação do teor de humidade

Na Figura 34 pode-se observar a evolução dos valores médios de humidade relativa (%) na biomassa radicular e foliar da *Phragmites australis* e da *Vetiveria zizanioides*.

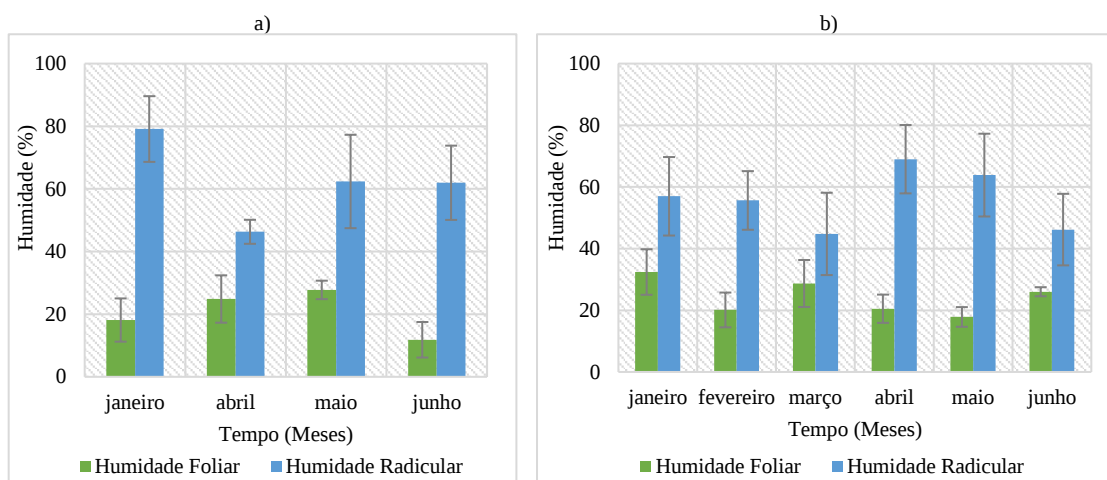


Figura 34-Evolução da percentagem de Humidade radicular e foliar: a) *Phragmites australis* e b) *Vetiveria zizanioides* (Média $\pm$ D.P.: n=3).

Como seria expectável, observa-se que a percentagem média de humidade radicular é superior à humidade foliar, tendo-se obtido um valor daquela de 59 ± 13 % para a *Phragmites australis* e de 54 ± 10 % para a *Vetiveria zizanioides*. Relativamente à percentagem média de humidade foliar, obteve-se um valor de 19 ± 7 % para a *Phragmites australis* e de 23 ± 6 % para a *Vetiveria zizanioides*. Almeida, (2011) refere que a biomassa radicular da *Vetiveria zizanioides* contém mais de 70% de água, o que não se verificou no presente estudo.

5.3.2. Macronutrientes principais contidos nas plantas

5.3.2.1. Evolução do Azoto Kjeldhal

A quantidade de azoto assimilado pela planta, influencia a capacidade de interceção da luz e por consequência, capacidade fotossintética da cultura (Lino, 2014). Como este nutriente é essencial para o desenvolvimento das plantas, quando se encontra em déficit inibe o seu crescimento e, se tal persistir, podem-se tornar amarelas (especialmente as folhas mais velhas, próximas da base) e pode ocorrer a desintegração dos cloroplastos e perda de clorofila. Por sua vez quando este está em excesso leva ao desenvolvimento de folhas exuberantes (Almeida, 2011).

Na Figura 35 pode-se observar a evolução dos valores médios de azoto kjeldhal (Nkj) na biomassa radicular e foliar da *Phragmites australis* e da *Vetiveria zizanioides*, no início (janeiro) e no final (junho) do período de monitorização.

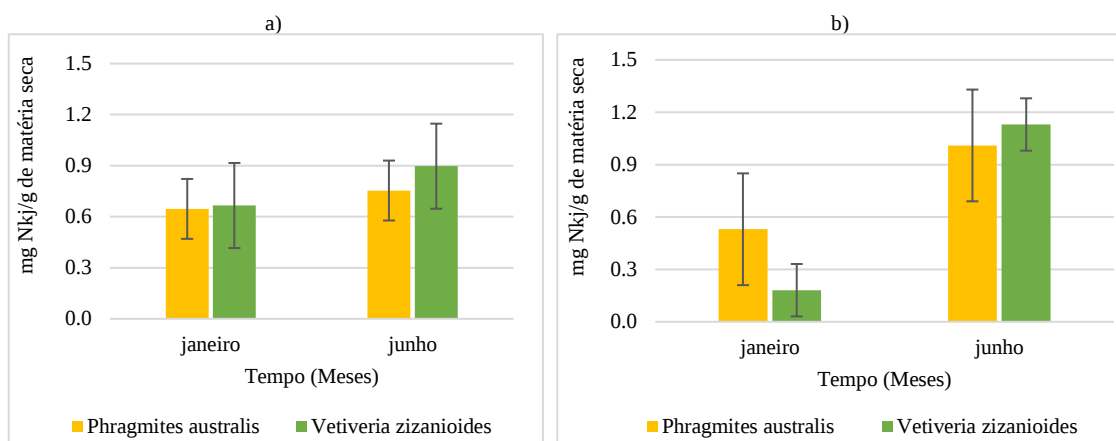


Figura 35- Evolução da acumulação de Azoto kjeldhal (Nkj) na *Vetiveria zizanioides* e na *Phragmites australis*: a) radicular e b) foliar (Média $\pm$ D.P.: n=3).

Pode se observar um aumento da concentração média de Nkj na biomassa radicular e foliar da *Phragmites australis* e da *Vetiveria zizanioides*, durante o período de monitorização, sendo o aumento na biomassa foliar mais significativo na macrófita *Vetiveria zizanioides*.

Comparando a concentração média de Nkj na biomassa total com a concentração de 15 mg/g MS encontrada na literatura (ver Tabela 6), ambas as macrófitas têm uma concentração inferior ao que seria esperado.

5.3.2.2. Evolução do Fósforo

O fósforo (P) é um macronutriente essencial para o desenvolvimento das plantas. O P é transportado para a biomassa radicular, por processos de difusão e movimento vertical impulsionado pelo fluxo de transpiração. As plantas utilizam e armazenam P e os processos de decomposição libertam P de volta para a coluna de água (Kadlec & Wallace, 2009).

Diferentes partes das plantas podem mostrar grandes diferenças no teor de P, podendo a variabilidade sazonal ser muito grande (Kadlec & Wallace, 2009).

Na Figura 36 pode-se observar a evolução dos valores médios de P na biomassa radicular e foliar da *Phragmites australis* e da *Vetiveria zizanioides*, no início (janeiro) e no final (junho) do período de monitorização.

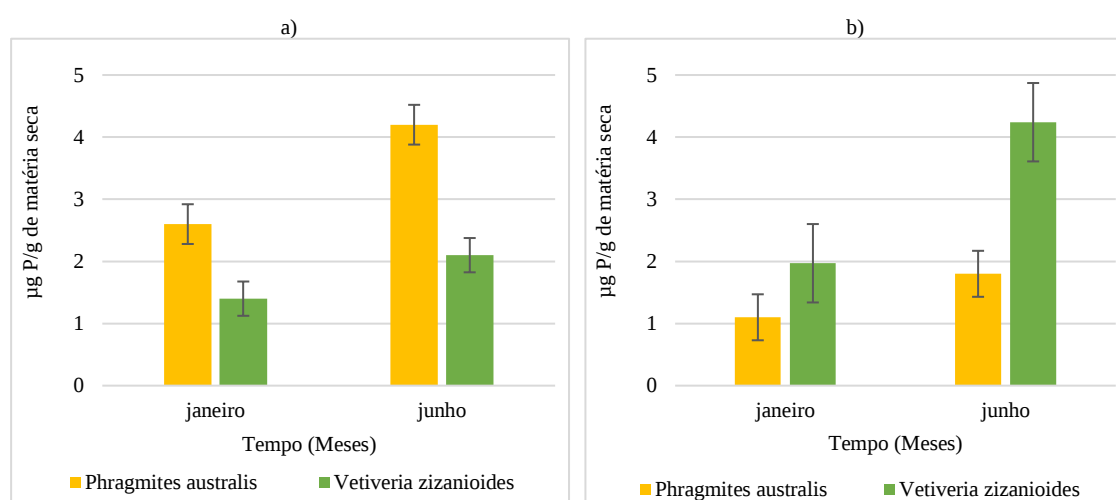


Figura 36-Evolução da acumulação de Fósforo (P) na *Vetiveria zizanioides* e na *Phragmites australis*: a) radicular e b) foliar (Média $\pm D.P.$:n=3).

Verifica-se que ambas as macrófitas tiveram um aumento na acumulação de P, obtendo-se valores mais elevados na parte radicular da *Phragmites australis*, tendo sido a acumulação na parte foliar mais modesta. Pelo contrário, a *Vetiveria zizanioides* translocou para a parte foliar uma quantidade mais elevada.

Os valores totais são, contudo, inferiores ao preconizado na literatura (ver Tabela 6), o que poderá justificar o baixo desenvolvimento foliar e radicular das macrófitas, uma vez que em quantidade apropriadas o P estimula o desenvolvimento radicular, tendo um papel importante para a boa formação da planta e aumento da produção (Jesus, 2016).

5.3.2.3. Evolução do Potássio

O potássio (K^+) é um elemento necessário ao metabolismo das plantas, uma vez que exerce um papel fundamental na regulação das perdas de água por transpiração (Cordeiro, 2012).

Na Figura 37 pode-se observar a evolução dos valores médios do ião K^+ na biomassa radicular e foliar da *Phragmites australis* e da *Vetiveria zizanioides*, no início (janeiro) e no final (junho) do período de monitorização.

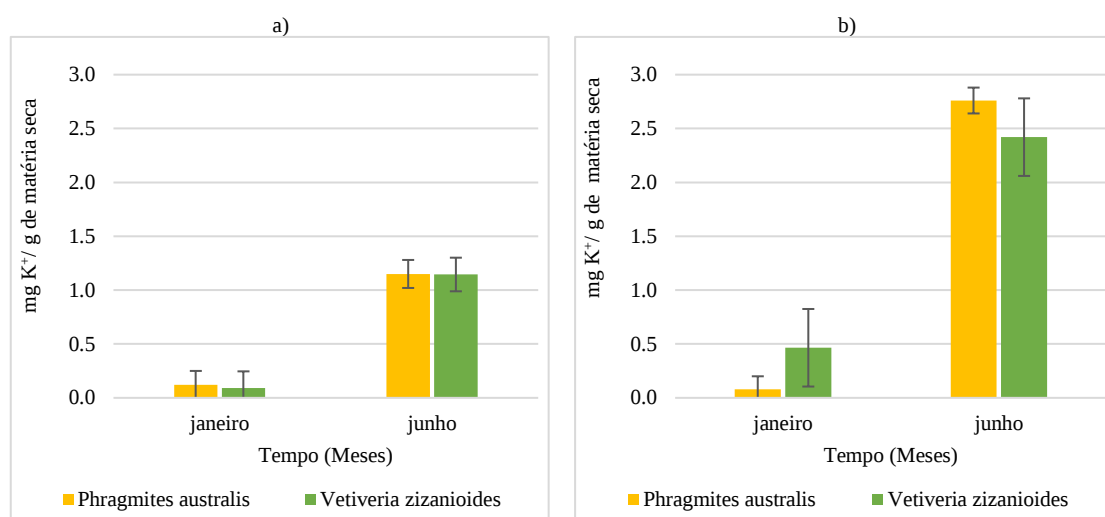


Figura 37-Evolução da acumulação do ião Potássio (K^+) na *Vetiveria zizanioides* e na *Phragmites australis*: a) radicular e b) foliar (Média $\pm$ D.P:n=3).

A concentração média do ião K^+ no último mês de monitorização (junho), aumentou na biomassa radicular e foliar em ambas as plantas. No entanto, os valores são maiores nas suas partes foliares, o que demonstra a sua capacidade de transcolar este ião para a biomassa foliar, tendo-se registado maior acumulação na *Phragmites australis* relativamente à *Vetiveria zizanioides*.

Embora tenha ocorrido um aumento na acumulação do ião K^+ , os valores médios obtidos são inferiores ao intervalo de 10 a 50 mg/g *ms* mencionado na literatura (ver Tabela 6). Um dos principais interferentes no processo de assimilação do ião K^+ pelas células é a presença de ião Na^+ e/ou Cl^- , principalmente quando a concentração de ião Na^+ é muito mais elevada que a de ião K^+ , pois pode alterar o equilíbrio osmótico no interior das células das plantas ou impedir mesmo a sua assimilação (Jampeetong & Brix, 2009).

Segundo Deng & Ni, (2013) o crescimento e o metabolismo das macrófitas influencia diretamente a remoção dos nutrientes.

5.3.3. Macronutrientes secundários contidos nas plantas

5.3.3.1. Evolução do Magnésio e Cálcio

As plantas absorvem o magnésio na forma de íon Mg^{2+} . Este faz parte da constituição da molécula da clorofila sendo, portanto, vital para a fotossíntese e está associado à ativação de enzimas, transferência de energia, manutenção do balanço elétrico, produção de proteínas, entre outras (Roy et al., 2007).

Por sua vez, o cálcio é absorvido pelas raízes das plantas como catião divalente Ca^{2+} . Este faz parte da arquitetura das paredes e membranas celulares e está envolvido na divisão celular, crescimento, alongamento das raízes e ativação ou inibição de enzimas.

Na Figura 38 pode-se observar a evolução dos valores médios do íon Mg^{2+} e Ca^{2+} na biomassa radicular e foliar da *Phragmites australis* e da *Vetiveria zizanioides*, no início (janeiro) e no final (junho) do período de monitorização.

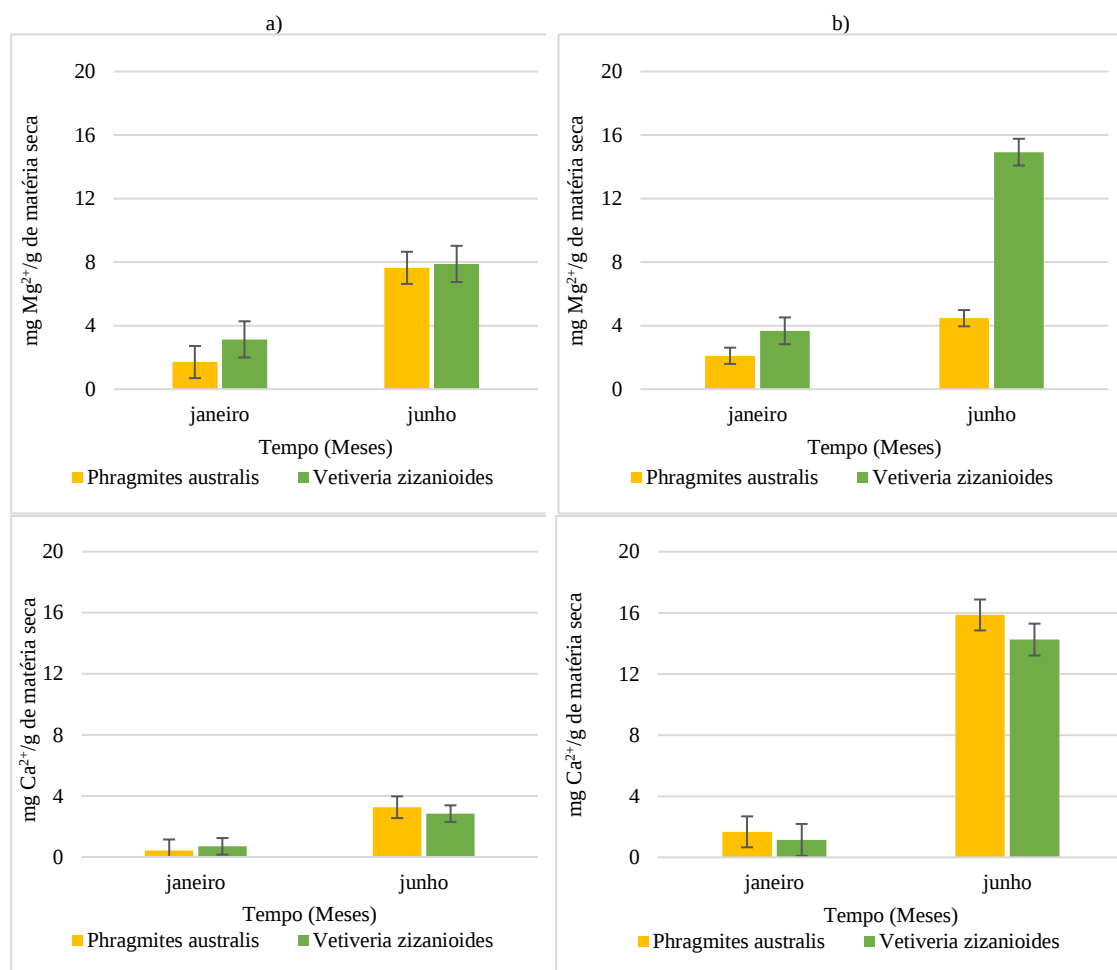


Figura 38-Evolução da acumulação do íon Magnésio (Mg^{2+}) e Cálcio (Ca^{2+}) na *Vetiveria zizanioides* e na *Phragmites australis*: a) radicular e b) foliar (Média $\pm$ D.P.:n=3).

A partir da Figura 38 observa-se que a concentração média do íon Mg^{2+} na biomassa radicular da *Phragmites australis* aumenta ao longo de todo o período de monitorização, ao contrário da *Vetiveria zizanioides* que diminui no último mês, o que poderá ter sido devido à translocação do

ião Mg^{2+} para a parte foliar da planta, uma vez que este aumentou. A concentração média final do íon Mg^{2+} acumulada na biomassa foliar da *Phragmites australis* foi de $4,5 \pm 1,3 \text{ mg g}^{-1}MS$ e na *Vetiveria zizanioides* foi de $15,0 \pm 3,2 \text{ mg g}^{-1}MS$. Relativamente à biomassa radicular, obteve-se uma concentração média final do íon Mg^{2+} acumulada na *Phragmites australis* de $7,6 \pm 1,7 \text{ mg g}^{-1}MS$ e na *Vetiveria zizanioides* foi de $7,8 \pm 2,2 \text{ mg g}^{-1}MS$.

Por outro lado, a concentração média do íon Ca^{2+} na biomassa radicular de ambas as plantas diminui a partir de abril, ao contrário da biomassa foliar que aumentou, provavelmente devido à translocação do íon Ca^{2+} para a parte foliar de ambas as plantas, sendo mais notório na *Phragmites australis*. A concentração média final do íon Ca^{2+} acumulada na biomassa foliar da *Phragmites australis* foi de $15,9 \pm 2,9 \text{ mg g}^{-1}MS$ e na *Vetiveria zizanioides* foi de $14,3 \pm 1,9 \text{ mg g}^{-1}MS$. Relativamente à biomassa radicular obteve-se uma concentração média do íon Ca^{2+} na *Phragmites australis* de $3,3 \pm 0,5 \text{ mg g}^{-1}MS$ e na *Vetiveria zizanioides* de $2,8 \pm 0,6 \text{ mg g}^{-1}MS$.

A concentração média do íon Ca^{2+} e Mg^{2+} na biomassa radicular e foliar está acima do intervalo referido pela literatura (ver Tabela 6), possivelmente devido ao facto dos Afluentes em estudo conterem baixas concentrações de macronutrientes principais, obrigando as plantas a recorrerem a outros nutrientes, refletindo-se no seu crescimento e adaptação (Almeida, 2012).

5.3.3.2. Evolução do Sódio

Para as macrófitas, o sódio (Na^+) não é considerado um nutriente essencial, tendo contudo grande importância sobre o controlo osmótico das células (Jesus, 2016). O excesso de sais sobre as plantas pode tornar-se tóxico e afetar o equilíbrio nutricional das mesmas (Cordeiro, 2012).

Na Figura 39 pode-se observar a evolução dos valores médios do íon Na^+ na biomassa radicular e foliar da *Phragmites australis* e da *Vetiveria zizanioides*, no início (janeiro) e no final (junho) do período de monitorização.

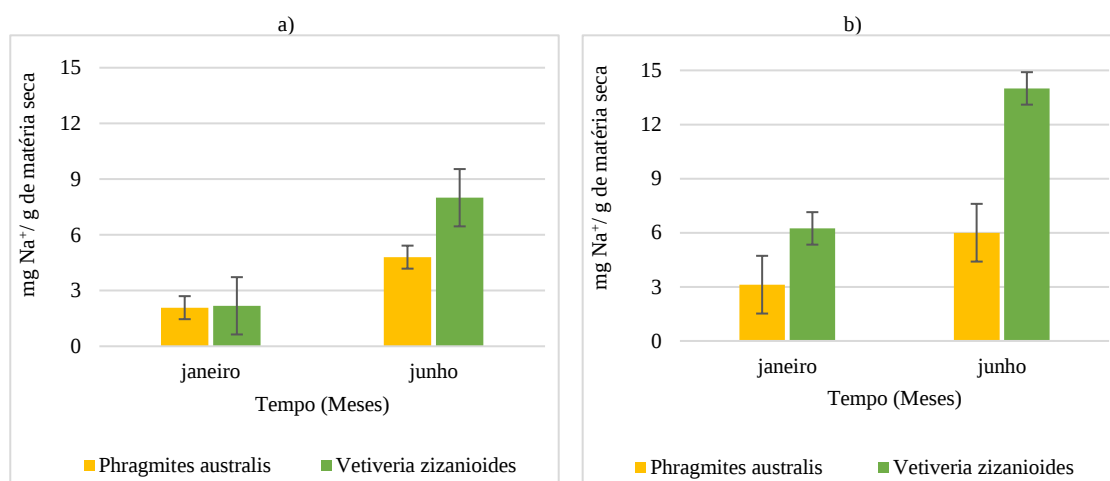


Figura 39-Evolução da acumulação do íon Sódio (Na^+) na *Vetiveria zizanioides* e na *Phragmites australis*: a) radicular e b) foliar (Média $\pm$ D.P.:n=3).

A concentração do íon Na^+ aumenta relativamente ao primeiro mês (janeiro), no entanto, este aumento é mais evidente na parte foliar de ambas as plantas. A concentração deste íon encontrado

nos tecidos das plantas é muito superior à de K^+ (principalmente na *Vetiveria zizanioides*), podendo-se dizer que, talvez, tenha interferido na sua assimilação em ambas as plantas.

O elevado conteúdo de sais acumulados pelas plantas, leva ao aparecimento de sintomas na planta, em aparência, semelhantes aos efeitos de seca, apresentando-se murchas e de tonalidade mais escura, variando, contudo, consoante o estágio de crescimento da planta (Ashraf et al., 2010).

5.3.4. Fitorremediação de metais pesados pelas macrófitas

No tratamento de uma água por fitorremediação é importante conhecer-se a capacidade de absorção de metais pela planta e fazer-se avaliação da sua distribuição espacial, contribuindo assim para a compreensão de alguns dos mecanismos envolvidos e até para a tomada de decisões relativamente ao destino final a dar à biomassa (Alexandre, 2016).

Os metais Cu, Zn, Mn e Fe são micronutrientes essenciais para as plantas. Porém, em concentrações muito elevadas, tais elementos podem ser considerados tóxicos (Golubev, 2011). A acumulação de metais pesados pelas macrófitas depende da capacidade de absorção e do transporte intracelular da planta, e envolve vários passos: (i) imobilização na raiz da planta; (ii) transporte dos metais pela membrana plasmática das células da raiz; (iii) carregamento e translocação do xilema e (iv) desintoxicação e sequestro de metais pesados em toda a planta e a níveis celulares (Vymazal & Březinová, 2016).

O mecanismo de ação tóxica dos metais sobre as plantas envolve, em primeiro lugar a membrana citoplasmática. Os metais afetam os seus constituintes maioritários, lípidos e proteínas, aumentando a permeabilidade da membrana e induzindo a sua desintegração e destruição da célula (Macedo, 1993).

Na Tabela 12 é apresentado o teor total de metais acumulados nas raízes e nas folhas ($mg\ kg^{-1}\ MS$) da *Vetiveria zizanioides* e da *Phragmites australis*, durante o período de monitorização.

Tabela 12- Teor total de metais acumulados nas raízes e nas folhas ($mg\ kg^{-1}\ MS$) da *Vetiveria zizanioides* e da *Phragmites australis*.

	<i>Vetiveria zizanioides</i> ¹			<i>Phragmites australis</i> ¹		
	Raiz	Folha	Total	Raiz	Folha	Total
Zn	955 ± 86 a	227 ± 25 b	1 182 ± 111 a	458 ± 54 a	65 ± 1 c	523 ± 55 a
Cu	147 ± 11 a	25 ± 2 b	172 ± 13 a	74 ± 10 a	19 ± 3 b	93 ± 13 a
Fe	1 020 ± 108 a	265 ± 23 b	1 285 ± 132 a	666 ± 97 a	166 ± 24 b	832 ± 120 a
Mn	100 ± 6 b	37 ± 3 c	137 ± 8 a	201 ± 32 a	101 ± 20 b	302 ± 52 a

¹Os valores são apresentados como a média ± D.P (n=6). Valores seguidos da mesma letra dentro da mesma linha, para cada variável não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey (nível de significância $p < 0,05$).

Pela análise da tabela constata-se que as concentrações médias de metais na biomassa foliar e radicular em ambas as plantas, foram de um modo geral inferiores aos referidos na literatura (Nyquist & Greger, 2009; Guo & Cutright, 2014; Suelee et al., 2017), tendo, contudo, a *Vetiveria zizanioides* apresentado melhor performance.

Em ambas as macrófitas, o Fe foi o que registou maior acumulação. Estes resultados estão de acordo com a literatura, que referem que o Fe exhibe uma maior capacidade de assimilação em

ambas as plantas, comparativamente aos outros metais analisados (Wang & Jia, 2009; Srivastava et al., 2014; Muhammad et al., 2015). Verifica-se também que a acumulação dos metais foi, preferencialmente, feita nas raízes.

A *Phragmites australis* obteve, de um modo geral, valores mais reduzidos de acumulação para todos os metais, à exceção do Mn que apresentou o valor médio total de $302 \text{ mg kg}^{-1} \text{ MS}$, muito superior ao observado na *Vetiveria zizanioides* de $137 \text{ mg kg}^{-1} \text{ MS}$. Segundo Srivastava et al., (2014), a macrófita *Phragmites australis* é bastante tolerante a concentrações elevadas de Mn, conseguindo acumular grandes concentrações dos metais Zn e Mn nos seus tecidos.

Se bem que as condições operatórias não sejam coincidentes com o presente estudo, Suelee et al., (2017), reportam que, com concentrações elevadas de metais em meio sintético, ao fim de 10 dias, a *Vetiveria zizanioides* teve uma acumulação de Fe de $19197 \text{ mg kg}^{-1} \text{ MS}$ nas raízes e de $1549 \text{ mg kg}^{-1} \text{ MS}$ nas folhas. Do mesmo modo, o teor de Cu, Mn e Zn nas raízes, foi de 1110 mg kg^{-1} , 826 mg kg^{-1} e $705 \text{ mg kg}^{-1} \text{ MS}$ e nas folhas de $458 \text{ mg kg}^{-1} \text{ MS}$, $409 \text{ mg kg}^{-1} \text{ MS}$ e $278 \text{ mg kg}^{-1} \text{ MS}$, respetivamente. Comparando estes resultados com o presente estudo, verifica-se que são muito mais elevados, à exceção dos valores obtidos de Zn na raiz, onde se registou um valor médio superior ao trabalho referido.

Guo & Cutright, (2014) referem, que utilizando *Phragmites australis* para a remoção de Fe e Mn, numa água de origem mineira, obtiveram concentrações nas raízes de $2390 \text{ mg kg}^{-1} \text{ MS}$ e de $80 \text{ mg kg}^{-1} \text{ MS}$ e nas folhas de $200 \text{ mg kg}^{-1} \text{ MS}$ e de $40 \text{ mg kg}^{-1} \text{ MS}$, respetivamente. Por outro lado, em condições semelhantes ao estudo anterior, Nyquist & Greger, (2009) obtiveram concentrações de Zn e Cu nas raízes de $2524 \text{ mg kg}^{-1} \text{ MS}$ e de $300 \text{ mg kg}^{-1} \text{ MS}$ e nas folhas de $148 \text{ mg kg}^{-1} \text{ MS}$ e de $34 \text{ mg kg}^{-1} \text{ MS}$, respetivamente. Comparando estes dois estudos com os resultados obtidos no presente estudo, apenas a concentração de Mn apresentou um valor superior em ambas as partes da planta.

A capacidade de remoção mensal de metais pela *Vetiveria zizanioides* e *Phragmites australis* (mg/kg MS) medida através da quantificação do seu teor na biomassa radicular e foliar ao longo do período de monitorização é exibida na Figura 40.

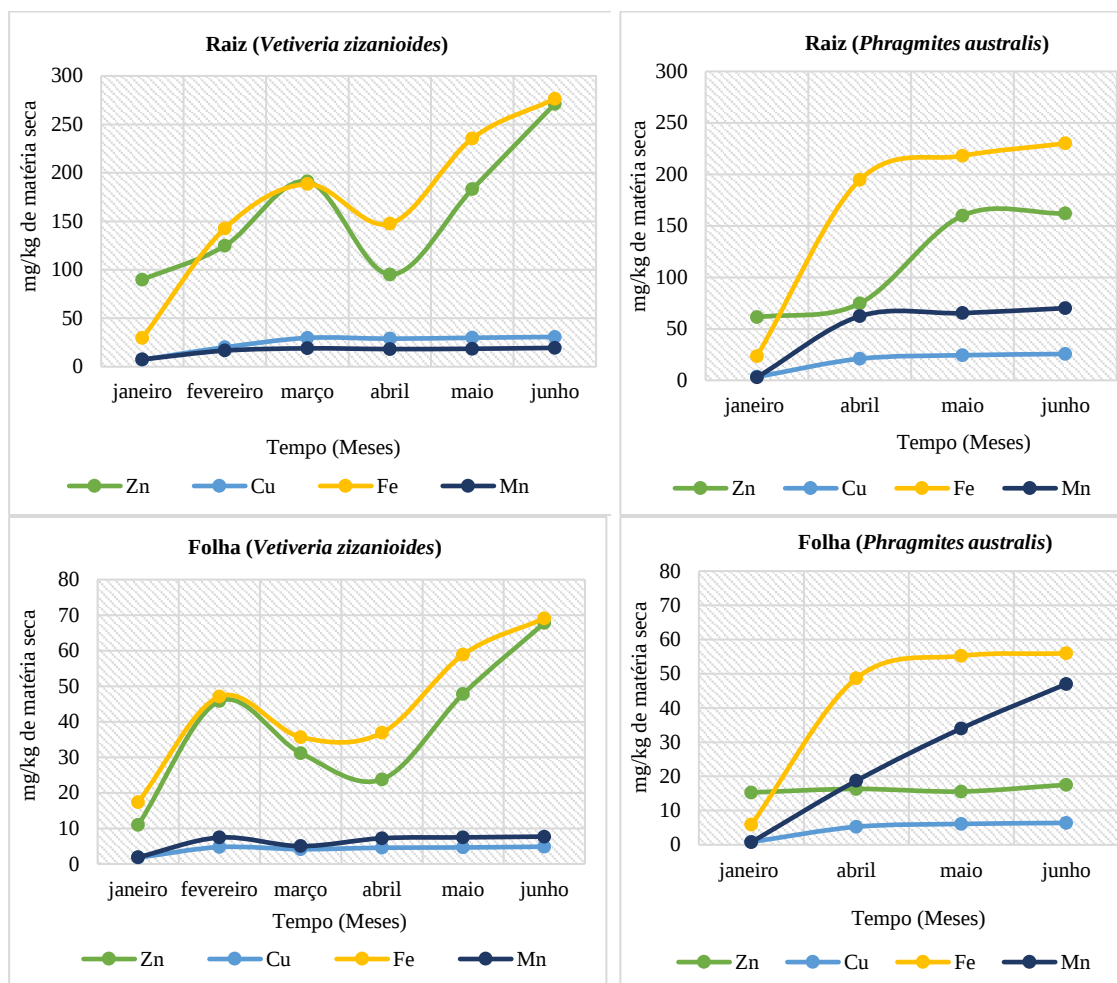


Figura 40- Capacidade de remoção mensal de metais Zn, Cu, Fe, Mn pela *Vetiveria zizanioides* e *Phragmites australis*, durante o período de monitorização (Média $\pm$ D.P.:n=3).

O global dos resultados sugere o que também é referenciado na literatura, ou seja, que a concentração de metais é sempre superior nas raízes que na parte aérea (Bonanno, 2011; Suelee et al., 2017). Nas plantas, as raízes são os primeiros órgãos a entrar em contato com os elementos tóxicos e geralmente acumulam mais metais do que as folhas (Ashraf et al., 2010).

Nas duas espécies estudadas, observou-se a seguinte ordem de acumulação (Figura 40) de Fe>Zn>Mn>Cu para a biomassa foliar e Fe>Zn>Cu>Mn na biomassa radicular da *Vetiveria zizanioides* e Fe>Mn>Zn>Cu para a biomassa foliar e Fe>Zn>Mn>Cu na biomassa radicular da *Phragmites australis*.

Comparando a ordem de acumulação obtida no presente estudo com as observadas na literatura esta não segue a mesma sequência. Suelee et al., (2017) tiveram uma ordem de acumulação nas folhas e nas raízes da *Vetiveria zizanioides* de Pb>Fe>Mn>Cu>Zn e de Fe>Pb>Cu>Mn>Zn, respetivamente. Por outro lado, Salem et al., (2014) obtiveram uma ordem de acumulação nas folhas e nas raízes da *Phragmites australis* de Fe>Mn>Cu>Zn e Zn>Fe>Mn>Cu, respetivamente.

De acordo com Kabata-Pendias (2010), as condições climáticas são fatores que podem influenciar a absorção de metais pelas plantas. Além disso, Zhang et al., (2014) também

afirmaram que a idade da planta e a variação sazonal poderiam afetar a capacidade de absorção da planta.

Apesar de alguns metais apresentaram valores de absorção pelas plantas maiores que outros, a *Vetiveria zizanioides* demonstra ter uma eficiência de absorção/adsorção superior à *Phragmites australis*.

Relacionando a acumulação ou *uptake* dos metais pela *Vetiveria zizanioides* e *Phragmites australis* medida através do somatório do seu teor na parte radicular e foliar, com as diferentes concentrações afluentes obtiveram-se os resultados apresentados na Figura 41.

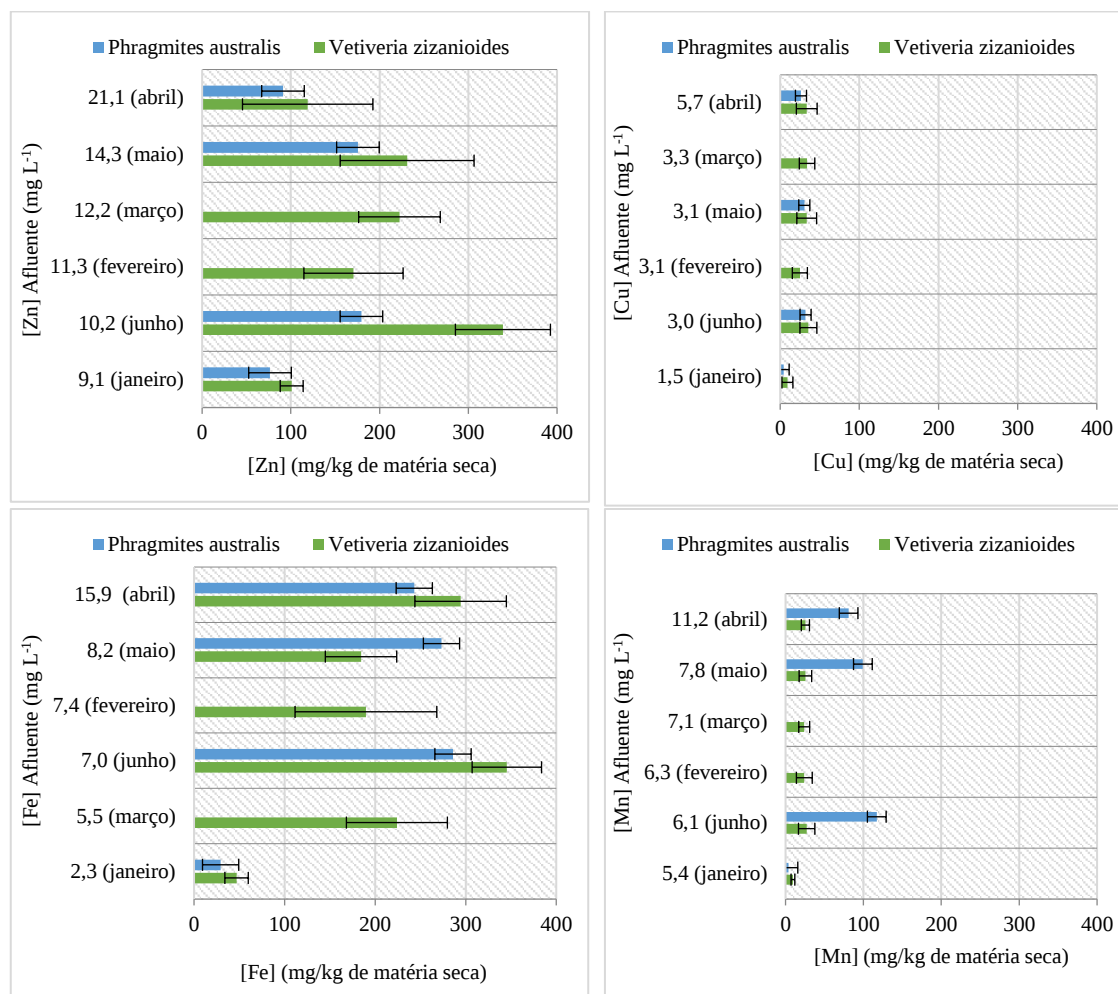


Figura 41-Influência de diferentes concentrações afluentes dos metais Zn, Cu, Fe e Mn na capacidade de acumulação pela *Phragmites australis* e *Vetiveria zizanioides*, durante o período de monitorização (Média $\pm$ D.P.:n=3).

A partir da Figura 41, pode se observar que não há uma relação direta entre as concentrações afluentes de metais e a capacidade de acumulação nas espécies vegetais, verificando-se, contudo, maior acumulação no mês mais quente (junho), constatando-se novamente que a sazonalidade e a temperatura interfere no processo de assimilação das plantas.

De facto, as diferenças na captação dos iões metálicos pelas plantas e entre as espécies de plantas são geneticamente controladas e influenciadas pela ação conjunta e simultânea de vários fatores, como seja, temperatura ambiente e do meio, dinâmica de crescimento da planta, variações

de concentrações de metais disponíveis na água e intensidade de radiação solar, entre outros (Bragato, Brix, & Malagoli, 2006; Alexandre, 2016). Estas conclusões estão alinhadas com o que foi obtido ao longo deste trabalho.

5.3.5. Fator de Bioconcentração e Fator de Translocação

O Fator de Bioconcentração (FBC) indica a eficiência da planta em acumular um metal nos seus tecidos a partir do ambiente na qual está inserida. Quando o FBC é superior a 1, indica a acumulação de metais pesados na biomassa da planta (Liu et al., 2014). Por outro lado, o Fator de Translocação (FT) é uma proporção da capacidade da planta de extrair metais pesados da raiz para a parte aérea (Mendez & Maier, 2008). Quando FT é inferior a 1 significa que a maior parte dos metais pesados se acumulam na raiz e vice-versa (Moresco, 2016). As plantas podem imobilizar metais pesados através da absorção e acumulação por raízes e adsorção nas raízes. Este processo reduz a mobilidade do metal e também reduz a biodisponibilidade do metal para entrada na cadeia alimentar (Joseph et al., 2019).

Na Figura 42 e na Figura 43 pode-se observar a evolução do FBC (L/kg) e do FT da *Vetiveria zizanioides* e da *Phragmites australis* para os metais: Zn, Cu, Fe e Mn, respetivamente.

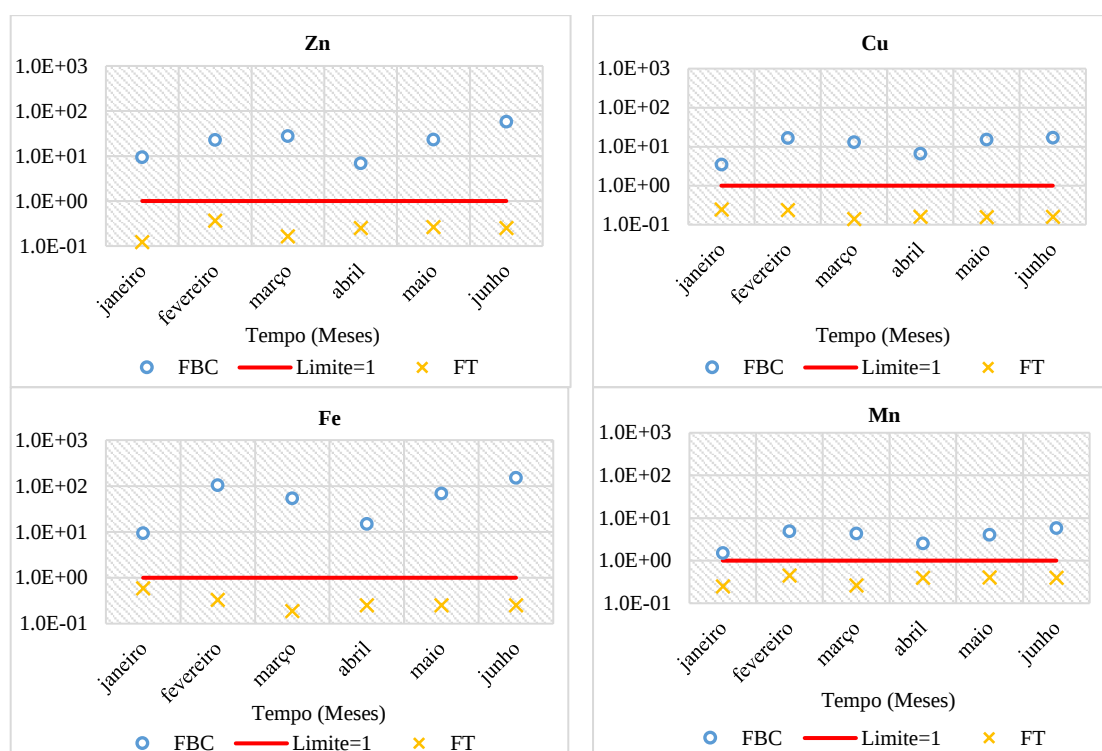


Figura 42-Evolução do Fator de Bioconcentração (FBC) e Fator de Translocação (FT) na *Vetiveria zizanioides* para os elementos: Zn, Cu, Fe e Mn.

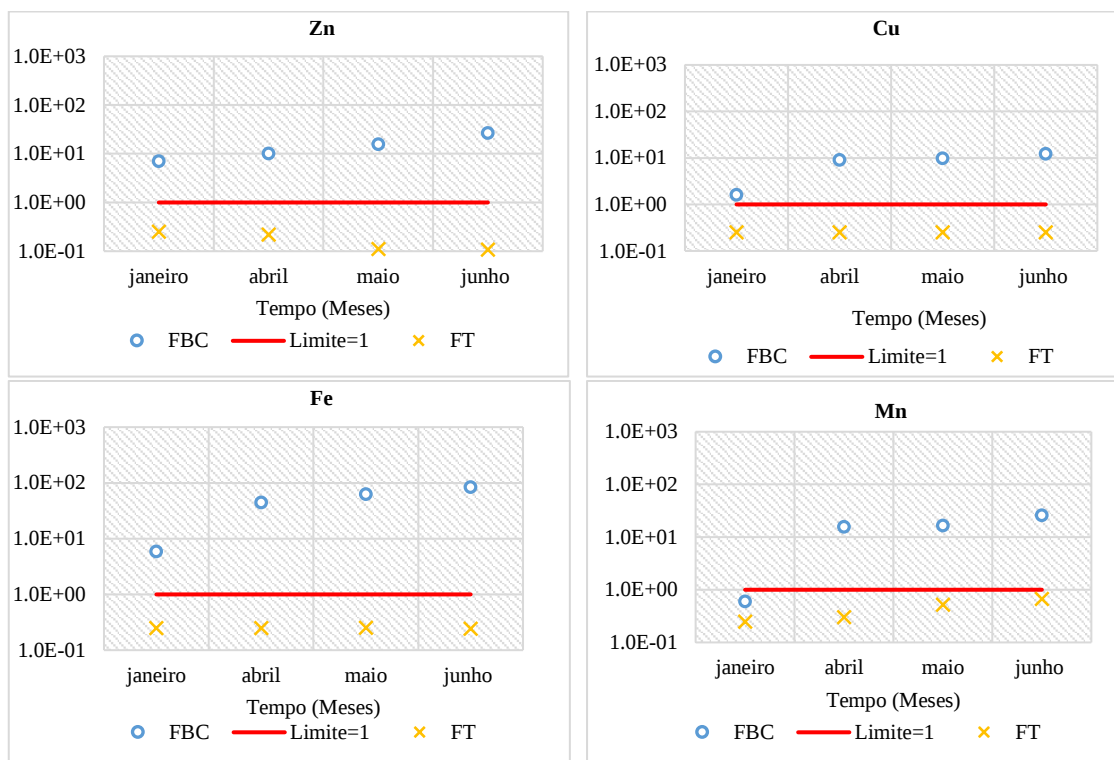


Figura 43- Evolução do Fator de Bioconcentração (FBC) e Fator de Translocação (FT) na *Phragmites australis* para os elementos: Zn, Cu, Fe e Mn.

Na Figura 42 e Figura 43, mostram claramente que com o passar dos meses os valores de FBC foram aumentando. Na Figura 42, referente à *Vetiveria zizanioides*, observa-se que o mês onde se verificou maior diminuição no FBC foi em abril, coincidindo com o aumento da concentração de metais no afluente, que poderá ter tido origem em alguma escorrência, visto que o mês de abril foi o mês em que ocorreu maior precipitação mensal (ver Anexo III).

Neste estudo observa-se que os valores de FBC na *Vetiveria zizanioides* são superiores aos da *Phragmites australis*. Os motivos para que estes tenham sido mais baixos nesta última, pode ser explicado pela dormência da planta que durou até abril, observando-se melhorias nos resultados em maio e junho.

Relativamente aos valores de FT, pode se observar que todos os valores de FT estão abaixo de 1, indicando que ambas as macrófitas não demonstraram serem hiperacumuladoras de metais, uma vez que estas preferiram armazená-los nas suas raízes, com translocação muito baixa para a parte aérea de forma a evitar a toxicidade, o que vai de encontro com o mencionado por Danh et al., (2009) e Majid et al., (2014). Moresco, (2016).

A restrição de translocação para a parte aérea acredita-se ser uma estratégia de tolerância aos metais das plantas não hiperacumuladoras, evitando desta forma potenciais efeitos das elevadas concentrações de metais nos tecidos fotossintéticos (Alexandre, 2016). De acordo com os resultados obtidos a *Phragmites australis* e a *Vetiveria zizanioides* atuam principalmente como *excluder*, ou seja, estas plantas podem restringir a entrada dos metais em função da sua tolerância e/ou reter a maioria dos metais tóxicos nos tecidos da raiz com uma translocação mínima para as folhas (Feng et al., 2016).

Neste estudo, o principal fator limitante para o processo de fitoextração é a fraca translocação do metal da raiz para as folhas (Majid et al., 2014), podendo, contudo, as macrófitas serem utilizadas em processos de rizofiltração (Truong, 2000; Yoon et al., 2006), demonstrando a *Vetiveria zizanioides* maior capacidade para tal.

As plantas utilizadas neste tipo de sistema devem ter a colheita anual de biomassa. Os resultados obtidos neste trabalho sugerem que os vários metais seguem diferentes padrões de assimilação mensais e, portanto, não é possível encontrar o “tempo ótimo” para a sua colheita, de forma a obter a máxima remoção de todos os metais ao mesmo tempo (Vymazal & Březinová, 2015), a fim de poderem ser: (i) incineradas; (ii) compostadas para reciclar os metais ou (iii) utilizadas para produção de coprodutos com valor acrescentado (fertilizantes, biogás, rações, entre outros) (Brisson & Chazarenc, 2009; Ladislav et al., 2015; Suelee et al., 2017).

5.3.6. Taxa de crescimento e produção de biomassa

O crescimento das plantas pode ser expressa pela determinação da sua taxa de crescimento e/ou produção de biomassa (Golubev, 2011).

Na Figura 44 pode-se observar a evolução do crescimento médio da biomassa radicular e foliar da *Phragmites australis* e da *Vetiveria zizanioides*.

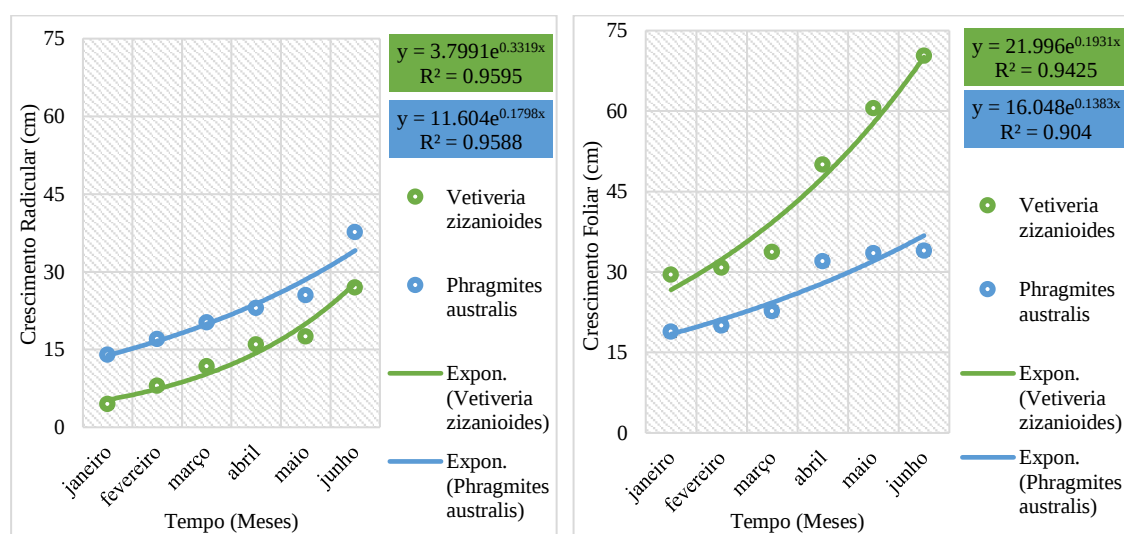


Figura 44-Taxa de crescimento médio da biomassa radicular e foliar da *Vetiveria zizanioides* e de *Phragmites australis* (Média ± D.P:n=3).

De uma maneira geral, os crescimentos observados na Figura 44 foram baixos, o que é confirmado pelo ajusto dos pontos experimentais à curva exponencial (R^2).

A taxa de crescimento radicular na *Phragmites australis* e na *Vetiveria zizanioides* foi de $4,1 \pm 0,2$ cm/mês e de $3,8 \pm 0,1$ cm/mês, respetivamente, tendo-se observado maior crescimento radicular na *Phragmites australis*. Relativamente à biomassa foliar registou-se uma taxa de crescimento na *Phragmites australis* de $2,5 \pm 0,0$ cm/mês e na *Vetiveria zizanioides* de $7,1 \pm 0,3$ cm/mês. Durante os primeiros três meses de monitorização a biomassa foliar da *Phragmites australis* manteve-se mais ou menos constante e a biomassa radicular cresceu significativamente

em comparação com a *Vetiveria zizanioides*. Observaram-se os primeiros rebentos foliares da *Phragmites australis* no final de março, o que coincidiu com o final do período de dormência da planta.

Comparando estes crescimentos com os observados em outros estudos, verifica-se que a *Phragmites australis* não teve um crescimento foliar e radicular tão vigoroso como o observado por Alexandre, (2016). Relativamente à *Vetiveria zizanioides* obteve-se um crescimento foliar e radicular maior em comparação com o estudo realizado por Rocha, (2017).

Na Tabela 13 apresenta-se a produção total de biomassa foliar e radicular, durante o período de monitorização.

Tabela 13- Produção total de biomassa foliar e radicular (Média $\pm$ D.P:n=3)

Macrófitas					
<i>Phragmites australis</i> (g m ⁻² MS)			<i>Vetiveria zizanioides</i> (g m ⁻² MS)		
Folha	Raiz	Total	Folha	Raiz	Total
515 $\pm$ 74	2 728 $\pm$ 396	3 243 $\pm$ 470	1 041 $\pm$ 248	3 858 $\pm$ 454	4 859 $\pm$ 702

Observa-se que a produção de biomassa total foi baixa em ambas as plantas, tendo a *Vetiveria zizanioides* obtido valores mais elevados. Estes resultados não são confirmados pela literatura. Assim, de acordo com Danh et al., (2009), a *Vetiveria zizanioides* cresce muito rapidamente, atingindo produções de biomassa extremamente altas (mais de 10 000 g m⁻² ano⁻¹ MS). Por outro lado, a *Phragmites australis* pode chegar a produzir 2 790 g m⁻² MS em apenas três meses (Salem et al., 2014).

A inibição do crescimento e produção de biomassa em ambas as macrófitas pode ser explicado por: (i) temperaturas baixas registadas nos primeiros meses de monitorização; (ii) valores de pH baixos, estes constituem um fator de *stress* para o crescimento e produção de biomassa das plantas pois podem interferir com os mecanismos de absorção de nutrientes (Jampeetong et al., 2013); (iii) aparecimento de algas que se fixaram na zona radicular impedindo o crescimento das raízes e das folhas e (iii) valores elevados de metais pesados.

5.3.7. Conteúdo de pigmentos fotossintéticos

As clorofilas são os pigmentos fotossintéticos básicos. Eles são essenciais para a fixação de radiação e consequentemente transformação de energia na fotossíntese. Os carotenoides (carotenos e xantofilas) servem como pigmentos acessórios. Eles funcionam na pigmentação e como antioxidantes, protegendo o aparelho fotossintético da planta (Scheer, 2013). O conteúdo e a composição dos pigmentos fotossintéticos são importantes indicadores do estado de saúde das plantas e de possíveis alertas de toxicidade, e dependem das espécies de plantas, nutrição e condições de crescimento (Golubev, 2011).

A fotossíntese das plantas expostas a contaminação por metais pesados é comprometida, uma vez que esses elementos podem reduzir os níveis de clorofila e carotenoides, pela inativação das enzimas responsáveis pela biossíntese desses pigmentos (Santos et al., 2011).

Na Figura 45 pode-se observar a evolução dos valores médios do conteúdo de pigmentos fotossintéticos: clorofila a (Cl_a), clorofila b (Cl_b), clorofila total (Cl_a+Cl_b) e carotenoides (C_x+C_c) totais nas folhas da *Phragmites australis* e da *Vetiveria zizanioides*, durante o período de monitorização.

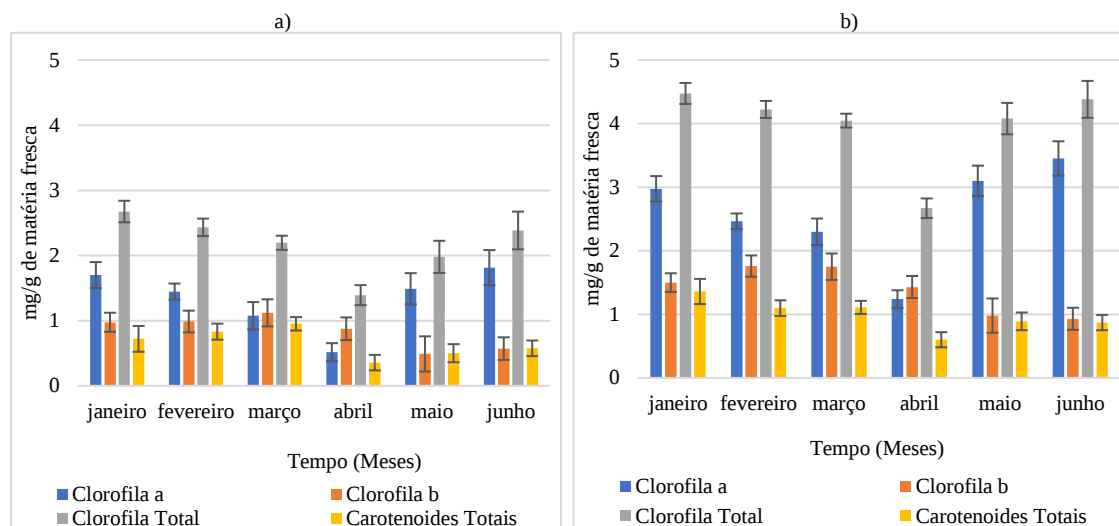


Figura 45-Conteúdo de pigmentos fotossintéticos: clorofila a (Cl_a), clorofila b (Cl_b), clorofila total (Cl_a+Cl_b) e carotenoides (C_x+C_c) totais nas folhas a) *Phragmites australis* e b) *Vetiveria zizanioides* (Média $\pm$ D.P.:n=3).

Verifica-se uma ligeira tendência, em ambas as macrófitas para a diminuição dos níveis de clorofila total, ao longo do período de monitorização. Tal pode ter ocorrido devido ao stress causado pela agressividade do meio (pH ácido) e pela excessiva exposição a metais pesados, o que foi particularmente evidente no mês de abril. Segundo Mishra & Tripathi, (2008) quando as plantas aquáticas são expostas a metais pesados, como o Fe, Cu, Zn, Cd, Cr, Ni e Pb, ocorre a redução dos níveis de pigmentos fotossintéticos, incluindo clorofila a (Cl_a) e clorofila b (Cl_b) e carotenoides (C_x+C_c). Quando ocorre a redução de clorofila nas folhas das plantas e subsequentemente a redução da fotossíntese, a produção de biomassa diminui (Monteiro et al., 2009).

Um outro motivo para tal ter ocorrido, poderá ter sido a proliferação de algas nos LFs da instalação piloto. De acordo com West et al., (2017) o desenvolvimento de algas, está relacionado com a diminuição dos níveis de Cl_a . A redução na Cl_a pode ser atribuída a vários mecanismos diferentes, tais como: i) competição de nutrientes e iii) alelopatia (Mowe et al., 2019).

De seguida, na Figura 46 pode-se observar a evolução média da razão clorofila a/clorofila b (Cl_a/Cl_b) e da razão clorofila total/carotenoides ($(Cl_a+Cl_b)/(C_x+C_c)$) nas folhas da *Phragmites australis* e da *Vetiveria zizanioides*, durante o período de monitorização.

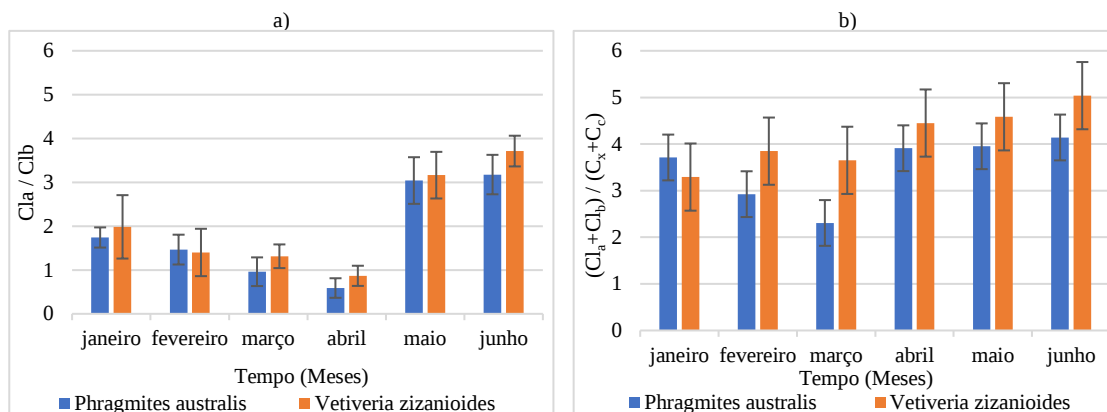


Figura 46-Evolução da a) razão Cl_a/Cl_b e b) razão $(Cl_a+Cl_b)/(C_x+C_c)$ na *Vetiveria zizanioides* e na *Phragmites australis* (Média $\pm$ D.P.:n=3).

A razão Cl_a/Cl_b é um indicador do funcionamento dos pigmentos e da adaptação à luz do aparelho fotossintético, em condições normais ocorre numa razão de aproximadamente 3 para 1 ($Cl_a/Cl_b \geq 3$). Por outro lado, a razão $(Cl_a+Cl_b)/(C_x+C_c)$ é um indicador de senescência, *stress* e/ou danos à planta e ao aparelho fotossintético, em condições normais situa-se entre 4,2-5 nas plantas expostas ao sol e entre 5,5-7 em plantas de sombra (Alexandre, 2016).

A partir da Figura 46 a), observa-se que a razão Cl_a/Cl_b manteve-se sempre baixa à exceção do mês de maio e junho, onde se registou um aumento em ambas as plantas. A redução do quociente Cl_a/Cl_b poderá ter tido origem na rápida hidrólise da Cl_a comparada com a Cl_b , que ocorre quando as plantas estão sob *stress*, resultante do aumento de metais dentro dos tecidos fotossintéticos e/ou da diminuição luminosidade, como referido por Tan et al., (2019).

O aumento da razão $(Cl_a+Cl_b)/(C_x+C_c)$ só foi mais significativa na *Vetiveria zizanioides* nos meses de abril, maio e junho (Figura 46 b). Por outro lado, os valores mais baixos observados poderão estar relacionados ao fato dos carotenoides servirem como antioxidantes, protegendo as plantas contra efeitos nocivos e promovendo mecanismos de adaptação (Sillanpää et al., 2008).

6. Conclusões e perspectivas futuras

Os resultados obtidos neste estudo permitiram concluir:

- A água da Ribeira de Água Forte demonstrou ter características de DMA, com pH ácido, com elevados teores de metais (Fe, Zn, Mn, Cu), sulfatos e baixos níveis de nutrientes.
- A matriz de suporte (jangada flutuante) testada demonstrou resistir às condições ambientais a que ficou sujeita, não se observando danos significativos na sua estrutura.
- Na monitorização das espécies de macrófitas utilizadas nos LFs (*Vetiveria zizanioides* e *Phragmites australis*) em instalação piloto, foi possível verificar a sua resistência a valores característicos de uma DMA, nomeadamente a valores de pH<4, se bem que apresentando, por vezes, sinais de intolerância ao défice de macronutrientes principais (N, P e K) e ao excesso de metais pesados (Fe, Zn, Mn, Cu).
- As macrófitas mostraram capacidade de assimilação dos metais pesados, tendo-se verificado uma ordem de acumulação de metais pesados na biomassa foliar e radicular da *Vetiveria zizanioides* de Fe>Zn>Mn>Cu e Fe>Zn>Cu>Mn, respetivamente, e na *Phragmites australis* de Fe>Mn>Zn>Cu e Fe>Zn>Mn>Cu, respetivamente.
- A absorção de metais e de nutrientes pelas macrófitas foram mais relevantes na Primavera do que no Inverno, tendo a sazonalidade influenciado a eficiência de remoção.
- Ao longo do período de monitorização, verificou-se que a *Vetiveria zizanioides* e *Phragmites australis* apresentam um FBC>1, o que significa que tem capacidade de acumular metais pesados, no entanto ambas as plantas possuem um FT<1, mostrando que têm capacidade de acumular os metais na biomassa radicular em detrimento da biomassa foliar (Rizofiltração).
- Verificou-se que a *Vetiveria zizanioides* e a *Phragmites australis* não são macrófitas hiperacumuladoras.
- Perante as conclusões enunciadas anteriormente a macrófita *Vetiveria zizanioides* mostrou ser mais promissora em relação à *Phragmites australis*, no tratamento de uma água de DMA.
- Comparando a qualidade da água de ambos os Efluentes em estudo, com o Anexo XVI do Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto e com os limiares máximos para o estabelecimento do Bom Estado Ecológico em Rios, a água teve melhorias para um período de monitorização de 6 meses, principalmente na eficiência de remoção de metais pesados e sulfatos na água do LF da *Vetiveria zizanioides* (Fe=40%; Zn=25%; Cu=15%; Mn=14% e SO₄²⁻=18%) e do LF da *Phragmites australis* (Fe=27%; Zn=17%; Mn=16%; Cu=6% e SO₄²⁻=10%).
- Embora tenha ocorrido diminuição em quase todos os parâmetros físico-químicos analisados, conclui-se que ambos os Efluentes ainda não se encontram aptos para rega e consideram-se pertencentes ao estado ecológico mau.

- Os resultados obtidos forneceram evidências de que os LFs em estudo poderão constituir um sistema de tratamento da DMA de longa duração, ecológico, económico e com possibilidade de utilização à escala real.

Limitações:

- O curto período de tempo (6 meses), coincidindo com estações do ano menos favoráveis ao desenvolvimento das plantas (Inverno e Primavera), pode ter dificultado a eficiência deste tipo de tratamento, uma vez que este é biológico e requer longos períodos de tempo.
- Quando as macrófitas foram colocadas nos reservatórios tinham um sistema radicular curto, o que pode ter dificultado a sua adaptação e talvez a sua eficiência de remoção de metais pesados.
- A descontaminação pode ser facilitada pelo aumento da densidade de plantas, que neste estudo foi um fator limitante.

Recomendações para futuras investigações:

- Sugere-se a utilização de plantas com um bom desenvolvimento radicular (15 cm até 30 cm).
- A maioria das pesquisas são, de modo geral, conduzidas em laboratórios, sob condições controladas e por curtos períodos de tempo. É necessário desenvolver pesquisas mais extensas em escala real, nas condições de campo, por longos períodos de tempo.
- Explorar a tolerância das plantas, com o maior número possível de metais pesados em uma única solução.
- Novos estudos que possam promover alternativas para o destino das plantas contaminadas, para não causarem impacto negativo no meio ambiente.
- Aumentar a duração dos ensaios.

7. Referências Bibliográficas

- Alexandre, L. J. T. (2016). Fitorremediação de Águas Ácidas de Minas. Dissertação apresentada ao Instituto Superior Técnico (UL) para cumprimento dos requisitos necessários para obtenção do grau de Doutor em Engenharia do Ambiente. Obtida a 1 de outubro de 2019.
- Ali, H., Khan, E., & Sajad, M. A. (2013). Phytoremediation of heavy metals - Concepts and applications. *Chemosphere*, 91, 869–881. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.01.075>
- Aljustrel, C. M. (2013). Diagnóstico para a Sustentabilidade do Concelho de Aljustrel. Municipio de Aljustrel terra viva, 1-37. Obtido a 2 de julho de 2019.
- Alloway, J. (1995). Heavy Metals in Soils. Chapman & Hall, London. *Soil and Water Res.*, 90(2), 270.
- Almeida, A. A. M. (2012). Remoção de Compostos de Azoto em Efluente de Suinicultura por Recurso à Fitorremediação. Tese de Doutoramento, Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior Técnico, 1-238. Obtido em 2 de dezembro de 2018.
- Almeida, A. A. M. (2017). Fitorremediação: uma tecnologia sustentável para remoção de compostos de azoto em águas residuais. Lição apresentada no âmbito das Provas Publicas de Avaliação de Competências Pedagógicas e Tecno-Científicas na área da disciplinar de tecnologia do ambiente, Instituto Politécnico de Beja, 1-187. Obtido a 21 de maio de 2019.
- Almeida, E. A. P. (2011). Avaliação do potencial da espécie vetiveria zizanioides na fitorremediação de metais-traço presentes em ambientes aquáticos. Dissertação apresentada à Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, 1-92. Obtido em 4 de maio de 2019.
- Anning, A. K., & Akoto, R. (2018). Assisted phytoremediation of heavy metal contaminated soil from a mined site with *Typha latifolia* and *Chrysopogon zizanioides*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 148, 97–104. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.10.014>
- APA. (2016). Relatório do Estado do Ambiente Portugal 2016. Agência Portuguesa do Ambiente. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- APHA. (2005). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st ed.; APHA: Washington, DC, USA, 2005. American Water Works Association/American Public Works Association/Water Environment Federation. <https://doi.org/10.2105/AJPH.51.6.940-a>
- Arivoli, A., Mohanraj, R., & Seenivasan, R. (2015). Application of vertical flow constructed wetland in treatment of heavy metals from pulp and paper industry wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(17), 13336–13343. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4594-4>

- Ashraf, M., Ahmad, M. S. A., & Ozturk, M. (2010). Plant adaptation and phytoremediation. In Springer (pp. 1–481). <https://doi.org/10.1007/978-90-481-9370-7>
- Ayeni, O., Ndakidemi, P., Snyman, R., & Odendaal, J. (2012). Assessment of Metal Concentrations, Chlorophyll Content and Photosynthesis in *Phragmites australis* along the Lower Diep River, CapeTown, South Africa. *Energy and Environment Research*, 2(1), 128–139. <https://doi.org/10.5539/eer.v2n1p128>
- Bonanno, G. (2011). Trace element accumulation and distribution in the organs of *Phragmites australis* (common reed) and biomonitoring applications. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 74(4), 1057–1064. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2011.01.018>
- Bragato, C., Brix, H., & Malagoli, M. (2006). Accumulation of nutrients and heavy metals in *Phragmites australis* (Cav.) Trin. ex Steudel and *Bolboschoenus maritimus* (L.) Palla in a constructed wetland of the Venice lagoon watershed. *Environmental Pollution*, 144(3), 967–975. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.01.046>
- Brisson, J., & Chazarenc, F. (2009). Maximizing pollutant removal in constructed wetlands: Should we pay more attention to macrophyte species selection? *Science of the Total Environment*, 407(13), 3923–3930. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.05.047>
- Brix, H. (2003). Plants used in constructed wetlands and their functions. 1 St. International Seminar on the Use of Aquatic Macrophytes for Wastewater Treatment in Constructed Wetlands, 68(December), 30. <https://doi.org/10.1016/j.ejphar.2014.05.01.3>
- Buosi, A., & Sfriso, A. (2017). Macrophyte assemblage composition as a simple tool to assess global change in coastal areas. Freshwater impacts and climatic changes. *Science of the Total Environment*, 606, 559–568. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.196>
- Buzzi, D. C., Viegas, L. S., Rodrigues, M. A. S., Bernardes, A. M., & Tenório, J. A. S. (2013). Water recovery from acid mine drainage by electrodialysis. *Minerals Engineering*, 40, 82–89. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.08.005>
- Bwapwa, J. K., Jaiyeola, A. T., & Chetty, R. (2017). Bioremediation of acid mine drainage using algae strains: A review. *South African Journal of Chemical Engineering*, 24, 62–70. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2017.06.005>
- Cai, Y., Li, D., Liang, Y., Luo, Y., Zeng, H., & Zhang, J. (2015). Effective start-up biofiltration method for Fe, Mn, and ammonia removal and bacterial community analysis. *Bioresource Technology*, 176, 149–155. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.11.025>
- Canais-Seco, T., Peres, J. A., & Bentes, I. (2008). Avaliação De Leitões De Macrófitas No Tratamento De Águas Residuais Domésticas Em Portugal: Sistemas De Fluxo Sub-Superficial Horizontal. 9º Congresso Da Água, 14.
- Catarino, A. J. (2017). Avaliação da eficiência química e ecotoxicológica da utilização de fitoremediação no tratamento de efluentes da Mina Neves Corvo. Dissertação apresentada à Escola Superior Agrária de Beja para cumprimento dos requisitos necessários para obtenção

- do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente. Obtido a 1 de março de 2019.
- Chen, Y., Wen, Y., Zhou, Q., Huang, J., Vymazal, J., & Kuschik, P. (2016). Sulfate removal and sulfur transformation in constructed wetlands: The roles of filling material and plant biomass. *Water Research*, 102, 572–581. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.07.001>
- Clemens, S., Palmgren, M. G., & Krämer, U. (2002). A long way ahead: Understanding and engineering plant metal accumulation. *Trends in Plant Science*, 7, 309–315. [https://doi.org/10.1016/S1360-1385\(02\)02295-1](https://doi.org/10.1016/S1360-1385(02)02295-1)
- Cordeiro, C. de O. G. (2012). Estudo da reutilização de uma água residual tratada na rega paisagística. Universidade Nova de Lisboa. Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, perfil Sanitária. Obtida a 15 de junho de 2019.
- Danh, L. T., Truong, P., Mammucari, R., Tran, T., & Foster, N. (2009). Vetiver grass, *Vetiveria zizanioides*: A choice plant for phytoremediation of heavy metals and organic wastes. *International Journal of Phytoremediation*, 11(8), 664–691. <https://doi.org/10.1080/15226510902787302>
- Decreto-Lei n.º 236/98. (1998). Ministério do Ambiente, 1 de Agosto de 1998. Diário Da República I Série A, N.º 178, 3676–3722.
- Decreto-Lei n.º 92/2019. (2019). Assembleia da República, 10 de julho de 2019. Diário Da República, 1.ª Série — N.º 130, 5688–5724.
- Deng, Y., & Ni, F. (2013). Review of Ecological Floating Bed Restoration in Polluted Water. *Journal of Water Resource and Protection*, 05(12), 1203–1209. <https://doi.org/10.4236/jwarp.2013.512128>
- Directiva 2000/60/CE, E. W. F. (2000). Official journal of the european communities. *Analytical Proceedings*, 21(6), 196. <https://doi.org/10.1039/AP9842100196>
- Dunqiu, W., Shaoyuan, B., Mingyu, W., Qinglin, X., Yinian, Z., & Hua, Z. (2012). Effect of Artificial Aeration, Temperature, and Structure on Nutrient Removal in Constructed Floating Islands. *Water Environment Research*, 84(5), 405–410. <https://doi.org/10.2175/106143012x13347678384684>
- Durão, A. C. R. (2013). Estratégias para a melhoria da qualidade da água na Bacia Hidrográfica do Rio Ardila. Tese elaborada na Universidade de Évora, para a obtenção do grau de doutor em Ciências da Engenharia do Território e Ambiente, Évora. Obtido em 19 de março de 2019.
- Ecosalix. (2019). Jangada Flutuante. Obtido a 6 de novembro de 2018. Retrieved from <http://ecosalix.pt/>
- Elsaesser, D., Blankenberg, A. G. B., Geist, A., Mæhlum, T., & Schulz, R. (2011). Assessing the influence of vegetation on reduction of pesticide concentration in experimental surface flow constructed wetlands: Application of the toxic units approach. *Ecological Engineering*,

- 37(6), 955–962. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2011.02.003>
- ETAD, P. L. (2012). Acid Drainage Mine (AMD). Ecological Treatment of Acid Drainage. Obtido a 4 de julho de 2019. Retrieved from <http://www.life-etad.com/index.php/en/component/content/article/17-prensa/233-a-new-technique-to-purify-river-waters-contaminated-by-the-mining-activity>
- FAO. (2018). Handbook for saline soil management. (R. Vargas, E. I. Pankova, S. A. Balyuk, P. V. Khasankhanova, & K. G.M., Eds.), Fao (1st ed.). Food and Agriculture Organization of the United Nations and Lomonosov Moscow State University.
- Feng, H., Qian, Y., Gallagher, F. J., Zhang, W., Yu, L., Liu, C., ... Tappero, R. (2016). Synchrotron micro-scale measurement of metal distributions in *Phragmites australis* and *Typha latifolia* root tissue from an urban brownfield site. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 41, 172–182. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.07.015>
- Ferreira, C. B. (2016). Estudo da Utilização de Lamas Residuais do Tratamento de Água para Consumo Humano na Fitoestabilização de Solos Afetados por Atividades Mineiras. Dissertação apresentada à Escola Superior Agrária de Beja para cumprimento dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente. Obtido a 2 de janeiro de 2019.
- Fike, D. A., Bradley, A. S., & Rose, C. V. (2015). Rethinking the Ancient Sulfur Cycle. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 43(1), 593–622. <https://doi.org/10.1146/annurev-earth-060313-054802>
- Fragoso, C. R., Ferreira, T., & Marques, D. da M. (2009). Modelagem Ecológica em Ecossistemas Aquáticos (1st ed.). <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.4337.6725>
- García, C., Moreno, D. A., Ballester, A., Blázquez, M. L., & González, F. (2001). Bioremediation of an industrial acid mine water by metal-tolerant sulphate-reducing bacteria. *Minerals Engineering*, 14(9), 997–1008. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(01\)00107-8](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(01)00107-8)
- Gautam, M., & Agrawal, M. (2017). Phytoremediation of metals using vetiver (*Chrysopogon zizanioides* (L.) Roberty) grown under different levels of red mud in sludge amended soil. *Journal of Geochemical Exploration*, 182, 218–227. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.03.003>
- Golubev, I. A. (2011). Handbook of phytoremediation. Handbook of Phytoremediation (1st ed.).
- Gomo, M., & Vermeulen, D. (2014). Hydrogeochemical characteristics of a flooded underground coal mine groundwater system. *Journal of African Earth Sciences*, 92, 68–75. <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2014.01.014>
- Gorito, A. M., Ribeiro, A. R., Almeida, C. M. R., & Silva, A. M. T. (2017). A review on the application of constructed wetlands for the removal of priority substances and contaminants of emerging concern listed in recently launched EU legislation. *Environmental Pollution*, 227, 428–443. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.04.060>

- Gräfe, M., Donner, E., Collins, R. N., & Lombi, E. (2014). Speciation of metal(loid)s in environmental samples by X-ray absorption spectroscopy: A critical review. *Analytica Chimica Acta*, 822, 1–22. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2014.02.044>
- Grande, J. A., Santisteban, M., Pérez-Ostale, E., Valente, T., de la Torre, M. L., Gomes, P., & Barrios-Parra, F. (2017). Dilution Versus Pollution in Watercourses Affected by Acid Mine Drainage: A Graphic Model for the Iberian Pyrite Belt (SW Spain). *Mine Water and the Environment*, 2, 1–6. <https://doi.org/10.1007/s10230-017-0495-8>
- Groudev, S., Spasova, I., Nicolova, M., & Georgiev, P. (2010). In situ bioremediation of contaminated soils in uranium deposits. *Hydrometallurgy*, 104(3–4), 518–523. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.02.027>
- Gude, J. C. J., Rietveld, L. C., & van Halem, D. (2017). As(III) oxidation by MnO₂ during groundwater treatment. *Water Research*, 111, 41–51. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.12.041>
- Guimarães, T. (2012). Modelação de Metais Pesados nos Solos e Sedimentos na Envolvente à Mina de Aljustrel. Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Geológica (Georrecursos). Obtido em 5 de janeiro de 2019.
- Guo, L., & Cutright, T. J. (2014). Effect of citric acid and rhizosphere bacteria on metal plaque formation and metal accumulation in reeds in synthetic acid mine drainage solution. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 104(1), 72–78. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.02.019>
- Guo, Wanli, Nazim, H., Liang, Z., & Yang, D. (2016). Magnesium deficiency in plants: An urgent problem. *Crop Journal*, 4(2), 83–91. <https://doi.org/10.1016/j.cj.2015.11.003>
- Guo, Wei, Zhang, H., & Huo, S. (2014). Organochlorine pesticides in aquatic hydrophyte tissues and surrounding sediments in Baiyangdian wetland, China. *Ecological Engineering*, 67, 150–155. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2014.03.047>
- Harrington, C., & Scholz, M. (2010). Assessment of pre-digested piggery wastewater treatment operations with surface flow integrated constructed wetland systems. *Bioresource Technology*, 101(18), 6950–6960. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.03.147>
- Indika Herath, Z., & Vithanage, M. (2015). Phytoremediation in constructed wetlands. In *Phytoremediation: Management of Environmental Contaminants*, Volume 2 (pp. 243–263). https://doi.org/10.1007/978-3-319-10969-5_21
- Instituto da Água. (2009). Critérios para a classificação do estado das massas de água superficiais. Ministério Do Ambiente, Ordenamento Do Território e Do Desenvolvimento Regional.
- IPMA. (2019). Previsão Meteorológica e Climatológica em Portugal. Instituto Português do Mar e da Atmosfera. Obtido 12 de novembro de 2018. Retrieved from <https://www.ipma.pt/pt/>
- Jampeetong, A., & Brix, H. (2009). Effects of NaCl salinity on growth, morphology,

- photosynthesis and proline accumulation of *Salvinia natans*. *Aquatic Botany*, 91(3), 181–186. <https://doi.org/10.1016/j.aquabot.2009.05.003>
- Jampeetong, A., Konnerup, D., Piwpuan, N., & Brix, H. (2013). Interactive effects of nitrogen form and pH on growth, morphology, N uptake and mineral contents of *Coix lacryma-jobi* L. *Aquatic Botany*, 111, 144–149. <https://doi.org/10.1016/j.aquabot.2013.06.002>
- Jeen, S. W., Bain, J. G., & Blowes, D. W. (2014). Evaluation of mixtures of peat, zero-valent iron and alkalinity amendments for treatment of acid rock drainage. *Applied Geochemistry*, 43, 66–79. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.02.004>
- Jesus, F. L. F. De. (2016). Desenpenho e Influência dos Capins Tifton 85(*Cynodon* sp.) e Vetiver (*Chrysopogon zizanioides*) no Tratamento de Esgotos Sanitários em Sistemas Alagados Construídos. Dissertação Apresentada à Universidade Federal de Viçosa, Como Parte Das Exigências Do Programa de Pós-Graduação Em Engenharia Agrícola, Para Obtenção Do Título de Magister Scientiae. Obtido a 23 de Fevereiro de 2019, 1(0), 113. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Johansson, J. (2008). Evolutionary responses to environmental changes: How does competition affect adaptation? *Evolution*, 62(2), 421–435. <https://doi.org/10.1111/j.1558-5646.2007.00301.x>
- Johnson, D. B., & Hallberg, K. B. (2005). Acid mine drainage remediation options: A review. *Science of the Total Environment*, 338(1-2 SPEC. ISS.), 3–14. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.09.002>
- Joseph, L., Jun, B. M., Flora, J. R. V., Park, C. M., & Yoon, Y. (2019). Removal of heavy metals from water sources in the developing world using low-cost materials: A review. *Chemosphere*, 229, 142–159. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.198>
- Kabata-Pendias, A. (2010). Trace elements in soils and plants: Fourth edition. *Trace Elements in Soils and Plants, Fourth Edition*, 1–520. <https://doi.org/10.1201/b10158>
- Kadlec, R. H., & Wallace, S. D. (2009). *Treatment Wetlands*. Second Edition (2nd ed.).
- Kalin, M., Fyson, A., & Wheeler, W. N. (2005). The chemistry of conventional and alternative treatment systems for the neutralization of acid mine drainage. In 22nd American Society of Mining and Reclamation Annual National Conference 2005. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.11.015>
- Kefeni, K. K., Msagati, T. A. M., & Mamba, B. B. (2017). Acid mine drainage: Prevention, treatment options, and resource recovery: A review. *Journal of Cleaner Production*, 151, 475–493. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.082>
- Khan, A., Khan, S., Khan, M. A., Qamar, Z., & Waqas, M. (2015). The uptake and bioaccumulation of heavy metals by food plants, their effects on plants nutrients, and associated health risk: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(18), 772–799. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4881-0>

- Khatri, N., Tyagi, S., & Rawtani, D. (2017). Recent strategies for the removal of iron from water: A review. *Journal of Water Process Engineering*, 19(13), 291–304. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.08.015>
- Köbbing, J., Thevs, N., & Zerbe, S. (2013). The utilisation of reed (*Phragmites australis*): a review. *Mires and Peat*, 13(01), 1–14.
- Kroukamp, E. M., Wondimu, T., & Forbes, P. B. C. (2016). Metal and metalloid speciation in plants: Overview, instrumentation, approaches and commonly assessed elements. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 77, 87–99. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.10.007>
- Kuyucak, N. (2014). Management of thiosalts in mill effluents by chemical oxidation or buffering in the lime neutralization process. *Minerals Engineering*, 60, 41–50. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.02.007>
- Ladislav, S., Gérente, C., Chazarenc, F., Brisson, J., & Andrès, Y. (2015). Floating treatment wetlands for heavy metal removal in highway stormwater ponds. *Ecological Engineering*, 80, 85–91. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2014.09.115>
- Lee, J. H. (2013). An overview of phytoremediation as a potentially promising technology for environmental pollution control. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 18(3), 431–439. <https://doi.org/10.1007/s12257-013-0193-8>
- Lei n.º 58/2005. (2005). Assembleia da República, 29 de Dezembro de 2005. *Diário Da República: I Série-A*.
- Lin, H., Liu, J., Dong, Y., & He, Y. (2019). The effect of substrates on the removal of low-level vanadium, chromium and cadmium from polluted river water by ecological floating beds. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 169(October 2018), 856–862. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.11.102>
- Lino, J. R. P. de A. (2014). Fitorremediação de águas residuais contaminadas com Cd e Ni por três genótipos de *Miscanthus*. Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Energia e Bioenergia. Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa. Obtido a 20 de março de 2019. Retrieved from <https://www.rcaap.pt/detail.jsp?id=oai:run.unl.pt:10362/14193>
- Liu, C. W., Chen, Y. Y., Kao, Y. H., & Maji, S. K. (2014). Bioaccumulation and translocation of arsenic in the ecosystem of the Guandu Wetland, Taiwan. *Wetlands*. <https://doi.org/10.1007/s13157-013-0491-0>
- Liu, F., Zhou, J., Zhou, L., Zhang, S., Liu, L., & Wang, M. (2015). Effect of neutralized solid waste generated in lime neutralization on the ferrous ion bio-oxidation process during acid mine drainage treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 299, 404–411. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.06.035>
- Liu, J., & Li, X. (2008). Sulfur cycle in the typical meadow *Calamagrostis angustifolia* wetland ecosystem in the Sanjiang Plain, Northeast China. *Journal of Environmental Sciences*, 20(4),

470–475. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(08\)62081-1](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)62081-1)

- Luís, A. T. L. F. (2007). Efeito da drenagem ácida nos cursos de água da envolvente à zona mineira de Aljustrel. Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestrado em Geoquímica. Obtido a 12 de fevereiro de 2019.
- Macedo, A. T. Z. N. (1993). Estudo de Metais Pesados Na Albufeira Do Roxo. Instituto Politécnico de Beja. , 1-125. Obtido em 14 de julho de 2019.
- Madigan, M. E., Martinko, J. M., & Parker, J. (2000). Brock Biology of Microorganisms, 9th ed. International Microbiology - The Official Journal of the Spanish Society for Microbiology, 9(2), 992. <https://doi.org/10.2436/im.v3i2.9263>
- Madzivire, G., Maleka, P. P., Vadapalli, V. R. K., Gitari, W. M., Lindsay, R., & Petrik, L. F. (2014). Fate of the naturally occurring radioactive materials during treatment of acid mine drainage with coal fly ash and aluminium hydroxide. Journal of Environmental Management, 133, 12–17. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.11.041>
- Maia, F., Pinto, C., Waerenborgh, J. C., Gonçalves, M. A., Prazeres, C., Carreira, O., & Sério, S. (2012). Metal partitioning in sediments and mineralogical controls on the acid mine drainage in Ribeira da água Forte (Aljustrel, Iberian Pyrite Belt, Southern Portugal). Applied Geochemistry, 27, 1063–1080. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.02.036>
- Majid, S., Khwakaram, A., & Rasul, G. A. M. (2014). Bioaccumulation, Enrichment and Translocation Factors of some Heavy Metals in Typha Angustifolia and Phragmites Australis Species Growing along Qalyasan Stream in Sulaimani City /IKR. Journal of Zankoy Sulaimani - Part A, 16(4), 93–109. <https://doi.org/10.17656/jzs.10350>
- Malhotra, H., Vandana, Sharma, S., & Pandey, R. (2018). Phosphorus nutrition: Plant growth in response to deficiency and excess. Plant Nutrients and Abiotic Stress Tolerance, 2, 171–190. https://doi.org/10.1007/978-981-10-9044-8_7
- Marchand, L., Nsanganwimana, F., Oustrière, N., Grebenshchykova, Z., Lizama-Allende, K., & Mench, M. (2014). Copper removal from water using a bio-rack system either unplanted or planted with Phragmites australis, Juncus articulatus and Phalaris arundinacea. Ecological Engineering, 64, 291–300. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2013.12.017>
- Meira, V. A. M. (2016). O potencial da fitorremediação para a recuperação das escombrelas das minas de Penedono e Aljustrel. Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Geológica. Obtido a 7 de dezembro de 2019.
- Mendez, M. O., & Maier, R. M. (2008). Phytostabilization of mine tailings in arid and semiarid environments - An emerging remediation technology. Environmental Health Perspectives, 116(3), 278–283. <https://doi.org/10.1289/ehp.10608>
- Mishra, V. K., & Tripathi, B. D. (2008). Concurrent removal and accumulation of heavy metals

- by the three aquatic macrophytes. *Bioresource Technology*, 99(15), 7091–7097. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.01.002>
- Mitsch, W. j. & Wise, K. M. (1998). Water quality, fate of metals, and predictive model validation of a constructed wetland treating acid mine drainage. *Water Research*, 32(6), 1888–1900. Retrieved from <http://0-ovidsp.ovid.com.wam.city.ac.uk/ovidweb.cgi?T=JS&PAGE=reference&D=emed4&NEW S=N&AN=1998243856>
- Monteiro, M. S., Santos, C., Soares, A. M. V. M., & Mann, R. M. (2009). Assessment of biomarkers of cadmium stress in lettuce. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 72(3), 811–818. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2008.08.002>
- Moore, J. W., & Ramamoorthy, S. (1984). Impact of Heavy Metals in Natural Waters. In *Series on Environmental Management* (pp. 205–233). https://doi.org/10.1007/978-1-4612-5210-8_10
- Moortel, A. M. K. Van De, Meers, E., Pauw, N. De, & Tack, F. M. G. (2010). Effects of vegetation, season and temperature on the removal of pollutants in experimental floating treatment wetlands. *Water, Air, and Soil Pollution*, 212(1–4), 281–297. <https://doi.org/10.1007/s11270-010-0342-z>
- Moresco, C. (2016). Avaliação do potencial da macrófita *Pistia stratiotes* na exposição de íon cromo (VI): Biossorção e tolerância. Dissertação apresentada à Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Obtido a 27 de junho de 2019.
- Mowe, M. A. D., Song, Y., Sim, D. Z. H., Lu, J., Mitrovic, S. M., Tan, H. T. W., & Yeo, D. C. J. (2019). Comparative study of six emergent macrophyte species for controlling cyanobacterial blooms in a tropical reservoir. *Ecological Engineering*, 129, 11–21. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2018.12.026>
- Muhammad, S. N., Kusin, F. M., Zahar, M. S. M., Halimoon, N., & Yusuf, F. M. (2015). Passive Treatment of Acid Mine Drainage Using Mixed Substrates: Batch Experiments. *Procedia Environmental Sciences*, 30, 157–161. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2015.10.028>
- Name, T., & Sheridan, C. (2014). Remediation of acid mine drainage using metallurgical slags. *Minerals Engineering*, 64, 15–22. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.03.024>
- Nemade, P. D., Kadam, A. M., & Shankar, H. S. (2009). Removal of iron, arsenic and coliform bacteria from water by novel constructed soil filter system. *Ecological Engineering*, 35(8), 1152–1157. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2009.03.013>
- Ning, D., Huang, Y., Pan, R., Wang, F., & Wang, H. (2014). Effect of eco-remediation using planted floating bed system on nutrients and heavy metals in urban river water and sediment: A field study in China. *Science of the Total Environment*, 485–486(1), 596–603. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.03.103>

- Nyquist, J., & Greger, M. (2009). A field study of constructed wetlands for preventing and treating acid mine drainage. *Ecological Engineering*, 35(5), 630–642. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2008.10.018>
- Oliver, R. L., & Ganf, G. G. (2006). Freshwater Blooms. In *The Ecology of Cyanobacteria* (pp. 149–194). https://doi.org/10.1007/0-306-46855-7_6
- Packer, J. G., Meyerson, L. A., Skálová, H., Pyšek, P., & Kueffer, C. (2017). Biological Flora of the British Isles: *Phragmites australis*. *Journal of Ecology*, 105(4), 1123–1162. <https://doi.org/10.1111/1365-2745.12797>
- Paerl, H. W., Gardner, W. S., Havens, K. E., Joyner, A. R., McCarthy, M. J., Newell, S. E., ... Scott, J. T. (2016). Mitigating cyanobacterial harmful algal blooms in aquatic ecosystems impacted by climate change and anthropogenic nutrients. *Harmful Algae*, 54, 213–222. <https://doi.org/10.1016/j.hal.2015.09.009>
- Paerl, H. W., & Huisman, J. (2008). Climate: Blooms like it hot. *Science*, 320(5872), 57–58. <https://doi.org/10.1126/science.1155398>
- Panigrahi, S., Velraj, P., & Subba Rao, T. (2019). Functional Microbial Diversity in Contaminated Environment and Application in Bioremediation. In *Microbial Diversity in the Genomic Era* (pp. 359–385). <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-814849-5.00021-6>
- Panja, S., Sarkar, D., & Datta, R. (2018). Vetiver grass (*Chrysopogon zizanioides*) is capable of removing insensitive high explosives from munition industry wastewater. *Chemosphere*, 209, 920–927. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.155>
- Parnian, A., Chorom, M., Jaafarzadeh, N., & Dinarvand, M. (2016). Use of two aquatic macrophytes for the removal of heavy metals from synthetic medium. *Ecohydrology and Hydrobiology*, 16(3), 194–200. <https://doi.org/10.1016/j.ecohyd.2016.07.001>
- Pavlineri, N., Skoulikidis, N. T., & Tsihrintzis, V. A. (2017). Constructed Floating Wetlands: A review of research, design, operation and management aspects, and data meta-analysis. *Chemical Engineering Journal*, 308, 1120–1132. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.140>
- Peel, M. C., Finlayson, B. L., & McMahon, T. A. (2007). Updated world map of the Köppen-Geiger climate classification. *Hydrology and Earth System Sciences Discussions*, 4(2), 439–473. <https://doi.org/10.5194/hessd-4-439-2007>
- Pérez-López, M. E., Arreola-Ortiz, A. E., & Malagón Zamora, P. (2018). Evaluation of detergent removal in artificial wetlands (biofilters). *Ecological Engineering*, 122, 135–142. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2018.07.036>
- Perry, V. R., Krogstad, E. J., El-Mayas, H., & Greipsson, S. (2012). Chemically Enhanced Phytoextraction of Lead-Contaminated Soils. *International Journal of Phytoremediation*, 14(7), 703–713. <https://doi.org/10.1080/15226514.2011.619236>
- Ramanaidou, E. R., & Wells, M. A. (2013). Sedimentary Hosted Iron Ores. *Treatise on*

- Geochemistry (2nd ed.). <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.01115-3>
- Ray Campbell, C., & Owen Plank, C. (1997). Preparation Of Plant Tissue For Laboratory Analysis. Handbook of Reference Methods for Plant Analysis (1st ed.). <https://doi.org/10.1201/9781420049398.ch3>
- Reddy, K. R., & DeLaune, R. D. (2008). Biogeochemistry of Wetlands. Biogeochemistry of Wetlands. 1-800. <https://doi.org/10.1201/9780203491454>
- Remesh, M., Masrahi, Y. S., & Sayed, O. H. (2018). *Phragmites australis* (Poaceae): New addition to flora of southwestern Saudi Arabia. Saudi Journal of Biological Sciences, 1, 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2018.11.001>
- Rocha, C. S. C. (2017). Estudo da possibilidade de utilização de leitos flutuantes de macrófitas para a melhoria da qualidade de água da Ribeira de Água Forte. Dissertação para obtenção de Grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, Instituto Politécnico de Beja. Obtido em 20 de novembro de 2018. Retrieved from [https://comum.rcaap.pt/bitstream/10400.26/3972/1/Projeto terminado 9 abril.pdf](https://comum.rcaap.pt/bitstream/10400.26/3972/1/Projeto%20terminado%209%20abril.pdf)
- Roongtanakiat, N., Tangruangkiat, S., & Meesat, R. (2007). Utilization of vetiver grass (*Vetiveria zizanioides*) for removal of heavy metals from industrial wastewaters. ScienceAsia, 33(4), 397–403. <https://doi.org/10.2306/scienceasia1513-1874.2007.33.397>
- Roy, N. R., Finck, A., Blair, J. G., & Tandon, H. L. S. (2007). Plant Nutrition for Food Security. A guide for integrated nutrient management. In Experimental Agriculture (Vol. 43, pp. 132–132). <https://doi.org/10.1017/s0014479706394537>
- Runtti, H., Tolonen, E. T., Tuomikoski, S., Luukkonen, T., & Lassi, U. (2018). How to tackle the stringent sulfate removal requirements in mine water treatment—A review of potential methods. Environmental Research, 167, 207–222. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.07.018>
- Sağlam, A., Yetişsin, F., Demiralay, M., & Terzi, R. (2016). Copper stress and responses in plants. In: Plant Metal Interaction - Emerging Remediation Techniques. In Plant Metal Interaction - Emerging Remediation Techniques (pp. 21–40).
- Salem, Z. Ben, Laffray, X., Ashoor, A., Ayadi, H., & Aleya, L. (2014). Metal accumulation and distribution in the organs of Reeds and Cattails in a constructed treatment wetland (Etuefont, France). Ecological Engineering, 64, 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2013.12.027>
- Santos, F. S., Sobrinho Amaral, N. M. B. Do, Mazur, N., Garbisu, C., Barrutia, O., & Becerril, J. M. (2011). Resposta antioxidante, formação de fitoquelatinas e composição de pigmentos fotoprotetores em *brachiaria decumbens* stapf submetida à contaminação com cd e Zn. Quimica Nova, 34(1), 16–20.
- Sarwar, N., Imran, M., Shaheen, M. R., Ishaque, W., Kamran, M. A., Matloob, A., ... Hussain, S. (2017). Phytoremediation strategies for soils contaminated with heavy metals:

- Modifications and future perspectives. *Chemosphere*, 171, 710–721. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.12.116>
- Scheer, H. (2013). Chlorophylls and Carotenoids. In *Encyclopedia of Biological Chemistry: Second Edition* (pp. 498–505). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-378630-2.00134-1>
- Sheoran, A. S., & Sheoran, V. (2006). Heavy metal removal mechanism of acid mine drainage in wetlands: A critical review. *Minerals Engineering*, 19(2), 105–116. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2005.08.006>
- Short, F. T., Kosten, S., Morgan, P. A., Malone, S., & Moore, G. E. (2016). Impacts of climate change on submerged and emergent wetland plants. *Aquatic Botany*, 135, 3–17. <https://doi.org/10.1016/j.aquabot.2016.06.006>
- Sillanpää, S., Salminen, J. P., Lehtikoinen, E., Toivonen, E., & Eeva, T. (2008). Carotenoids in a food chain along a pollution gradient. *Science of the Total Environment*, 406(1–2), 247–255. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.07.065>
- Singh, S. N., & Tripathi, R. D. (2007). *Environmental Bioremediation Technologies*. Springer (Vol. 2). <https://doi.org/10.1192/bjp.112.483.211-a>
- SNIRH. (2019). Sistema Nacional de Recursos Hídricos. Obtido a 3 de março de 2019. Retrieved from <http://snirh.apambiente.pt/>
- Srivastava, J., Kalra, S. J. S., & Naraian, R. (2014). Environmental perspectives of *Phragmites australis* (Cav.) Trin. Ex. Steudel. *Applied Water Science*, 4(3), 193–202. <https://doi.org/10.1007/s13201-013-0142-x>
- Sturman, P. J., Stein, O. R., Vymazal, J., & Kröpfelová, L. (2008). Sulfur cycling in constructed wetlands. In *Wastewater Treatment, Plant Dynamics and Management in Constructed and Natural Wetlands* (pp. 329–344). https://doi.org/10.1007/978-1-4020-8235-1_29
- Suelee, A. L. (2016). *Phytoremediation Potential of Vetiver Grass (Vetiveria zizanioides) for Water Contaminated with Selected Heavy Metal*. A project report submitted to the Faculty of Environmental Studies, Universiti Putra Malaysia, in partial fulfilment of the requirement for the degree of Bachelor of Environmental Science and Technology. Obtido a 6 de junho de 2019. <https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-b-000238666>
- Suelee, A. L., Hasan, S. N. M. S., Kusin, F. M., Yusuff, F. M., & Ibrahim, Z. Z. (2017). Phytoremediation Potential of Vetiver Grass (*Vetiveria zizanioides*) for Treatment of Metal-Contaminated Water. *Water, Air, and Soil Pollution*, 228(4), 1–15. <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3349-x>
- Tabatabai, M. A. (1998). *Handbook of Reference Methods for Plant Analysis*. Crop Science (Vol. 38). <https://doi.org/10.2135/cropsci1998.0011183x003800060050x>
- Tan, B. C., He, H., Gu, J., & Li, K. Y. (2019). Effects of nutrient levels and light intensity on aquatic macrophyte (*Myriophyllum aquaticum*) grown in floating-bed platform. *Ecological*

- Engineering, 128(73), 27–32. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2018.12.011>
- Tang, X. Y., Yang, Y., McBride, M. B., Tao, R., Dai, Y. N., & Zhang, X. M. (2019). Removal of chlorpyrifos in recirculating vertical flow constructed wetlands with five wetland plant species. *Chemosphere*, 195–202. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.150>
- Teixeira, S. R. M. (2012). Biorremediação de um efluente mineiro por *Lemna minor*. Dissertação para obtenção de Grau de Mestre em Ciências exactas e naturais, Universidade do Porto. Obtido a 7 de julho de 2019.
- Thomason, H. E., & Thomason, H. J. L. (1973). Solar houses/heating and cooling progress report. *Solar Energy*, 15(1), 27–39. [https://doi.org/10.1016/0038-092X\(73\)90003-0](https://doi.org/10.1016/0038-092X(73)90003-0)
- Truong, P. (2000). The global impact of vetiver grass technology on the environment. *Proceedings of the Second International Conference on Vetiver*. Office of the Royal Development Projects Board, (January), 18–22.
- Truong, P. (2006). Vetiver System for Prevention and Treatment of Contaminated Land and. *International Vetiver*, 1–16. Retrieved from <http://www.vetiver.com/ICV4pdfs/P08.pdf>
- Truong, P. N. V., Foong, Y. K., Guthrie, M., & Hung, Y.-T. (2010). Phytoremediation of Heavy Metal Contaminated Soils and Water Using Vetiver Grass. In *Environmental Bioengineering* (pp. 233–275). https://doi.org/10.1007/978-1-60327-031-1_8
- Uddin, M. N., & Robinson, R. W. (2018). Can nutrient enrichment influence the invasion of *Phragmites australis*? *Science of the Total Environment*, 613–614, 1449–1459. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.131>
- United Nations, U. N. (2015). International Initiative on Water Quality. International Hydrological Programme.
- Vargas, C., Pérez-Esteban, J., Escolástico, C., Masaguer, A., & Moliner, A. (2016). Phytoremediation of Cu and Zn by vetiver grass in mine soils amended with humic acids. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(13), 13521–13530. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6430-x>
- Vymazal, J. (2007). Removal of nutrients in various types of constructed wetlands. *Science of the Total Environment*, 380(1–3), 48–65. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.09.014>
- Vymazal, J., & Březinová, T. (2015). The use of constructed wetlands for removal of pesticides from agricultural runoff and drainage: A review. *Environment International*, 75, 11–20. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.10.026>
- Vymazal, J., & Březinová, T. (2016). Accumulation of heavy metals in aboveground biomass of *Phragmites australis* in horizontal flow constructed wetlands for wastewater treatment: A review. *Chemical Engineering Journal*, 290, 232–242. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.12.108>
- Walker, C., Tondera, K., & Lucke, T. (2017). Stormwater treatment evaluation of a Constructed

- Floating Wetland after two years operation in an urban catchment. *Sustainability* (Switzerland), 9(10), 1–10. <https://doi.org/10.3390/su9101687>
- Wang, H., & Jia, Y. (2009). Bioaccumulation of heavy metals by *Phragmites australis* cultivated in synthesized substrates. *Journal of Environmental Sciences*, 21(10), 1409–1414. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(08\)62433-X](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)62433-X)
- Wang, M., Zheng, Q., Shen, Q., & Guo, S. (2013). The critical role of potassium in plant stress response. *International Journal of Molecular Sciences*, 14(4), 7370–7390. <https://doi.org/10.3390/ijms14047370>
- Wang, W. H., Wang, Y., Li, Z., Wei, C. Z., Zhao, J. C., & Sun, L. qin. (2018). Effect of a strengthened ecological floating bed on the purification of urban landscape water supplied with reclaimed water. *Science of the Total Environment*, 622–623, 1630–1639. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.035>
- Water and Sanitation Program. (2008). Constructed Wetlands : A promising wastewater treatment system for small localities. *Water*, 2, 105–111. <https://doi.org/10.3390/w2030530>
- Wen, L., & Recknagel, F. (2002). In situ removal of dissolved phosphorus in irrigation drainage water by planted floats: Preliminary results from growth chamber experiment. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 90, 9–15. [https://doi.org/10.1016/S0167-8809\(01\)00292-4](https://doi.org/10.1016/S0167-8809(01)00292-4)
- Werner, T. T., Bebbington, A., & Gregory, G. (2019). Assessing impacts of mining: Recent contributions from GIS and remote sensing. *The Extractive Industries and Society*, 6(3), 993–1012. <https://doi.org/10.1016/j.exis.2019.06.011>
- West, M., Fenner, N., Gough, R., & Freeman, C. (2017). Evaluation of algal bloom mitigation and nutrient removal in floating constructed wetlands with different macrophyte species. *Ecological Engineering*, 108(August), 581–588. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2017.07.033>
- White, R. A., Freeman, C., & Kang, H. (2011). Plant-derived phenolic compounds impair the remediation of acid mine drainage using treatment wetlands. *Ecological Engineering*, 37(2), 172–175. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2010.08.008>
- Woulds, C., & Ngwenya, B. T. (2004). Geochemical processes governing the performance of a constructed wetland treating acid mine drainage, Central Scotland. *Applied Geochemistry*, 19(11), 1773–1783. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2004.04.002>
- Wu, H., Zhang, J., Wei, R., Liang, S., Li, C., & Xie, H. (2013). Nitrogen transformations and balance in constructed wetlands for slightly polluted river water treatment using different macrophytes. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(1), 443–451. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-0996-8>
- Wu, S., Kuschik, P., Wiessner, A., Müller, J., Saad, R. A. B., & Dong, R. (2013). Sulphur transformations in constructed wetlands for wastewater treatment: A review. *Ecological Engineering*, 52, 278–289. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2012.11.003>

- Xian, Q., Hu, L., Chen, H., Chang, Z., & Zou, H. (2010). Removal of nutrients and veterinary antibiotics from swine wastewater by a constructed macrophyte floating bed system. *Journal of Environmental Management*, 91(12), 2657–2661. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.07.036>
- Xu, X., & Mills, G. L. (2018). Do constructed wetlands remove metals or increase metal bioavailability? *Journal of Environmental Management*, 218, 245–255. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.04.014>
- Xu, X., Mills, G., Lindell, A., Peck, E., Korotasz, A., & Burgess, E. (2019). The performance of a free surface and metal-removing constructed wetland: How a young wetland becomes mature. *Ecological Engineering*, 133, 32–38. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2019.04.020>
- Yang, W., Ding, Z., Zhao, F., Wang, Y., Zhang, X., Zhu, Z., & Yang, X. (2013). Comparison of manganese tolerance and accumulation among 24 *Salix* clones in a hydroponic experiment: Application for phytoremediation. *Journal of Geochemical Exploration*, 149, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2014.09.007>
- Yoon, J., Cao, X., Zhou, Q., & Ma, L. Q. (2006). Accumulation of Pb, Cu, and Zn in native plants growing on a contaminated Florida site. *Science of the Total Environment*, 368(2–3), 456–464. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.01.016>
- Younger, P. L., Banwart, S. A., & Hedin, R. S. (2005). Mine Water: Hydrology, Pollution and Remediation. *Ecological Engineering*, 25(4), 470–472. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2005.05.003>
- Zhang, X., Gao, B., & Xia, H. (2014). Effect of cadmium on growth, photosynthesis, mineral nutrition and metal accumulation of bana grass and vetiver grass. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 106, 102–108. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.04.025>
- Zhao, F., Yang, W., Zeng, Z., Li, H., Yang, X., He, Z., ... Peng, H. (2012). Nutrient removal efficiency and biomass production of different bioenergy plants in hypereutrophic water. *Biomass and Bioenergy*, 42, 212–218. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.04.003>
- Ziemkiewicz, P. F., Skousen, J. G., & Simmons, J. (2003). Long-term Performance of Passive Acid Mine Drainage Treatment Systems. *Mine Water and the Environment*, 22(3), 118–129. <https://doi.org/10.1007/s10230-003-0012-0>

Anexos

Anexo I- Anexo XVI do Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto

Tabela 14-Anexo XVI do Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto

Parâmetro S	Expressão dos resultados	VMR	VMA	Observações
Alumínio (<i>Al</i>)	mg/l	5,0	20	Risco de improdutividade em solos com <i>pH</i> <5,5. Em solos com <i>pH</i> >7 o risco de toxicidade é eliminado por precipitar o alumínio.
Arsénio (<i>As</i>)	mg/l	0,10	10	Toxicidade variável consoante as culturas, oscilando entre 12 mg/l para a erva-do-sudão e 0,05 mg/l para o arroz.
Bário (<i>Ba</i>)	mg/l	1,0		
Berílio (<i>Be</i>)	mg/l	0,5	1,0	
Boro (<i>B</i>)	mg/l	0,3	3,75	Para solos de textura fina e em curtos períodos recomenda-se como concentração máxima 2 mg/l.
Cádmio (<i>Cd</i>)	mg/l	0,01	0,05	Tóxico para o feijoeiro, beterraba e nabo em concentrações da ordem dos 0,1 mg/l em soluções nutritivas. Recomenda-se limites mais restritivos, dado este ião se acumular nas plantas e no solo, podendo prejudicar o ser humano.
Chumbo (<i>Pb</i>)	mg/l	5,0	20	As concentrações muito elevadas podem inibir o desenvolvimento celular das culturas.
Cloretos (<i>Cl</i>)	mg/l	70	–	Para a cultura do tabaco recomenda-se uma concentração inferior a 20 mg/l, não devendo exceder os 70 mg/l.
Cobalto (<i>Co</i>)	mg/l	0,05	10	Tóxico em soluções nutritivas para a cultura do tomate na ordem dos 0,1 mg/l. Tende a ser inactivo em solos neutros ou alcalinos.
Cobre (<i>Cu</i>)	mg/l	0,20	5,0	Tóxico em soluções nutritivas com concentrações entre 0,1 mg/l e 1 mg/l para diversas culturas.
Crómio total (<i>Cr</i>)	mg/l	0,10	20	Por se desconhecer o seu efeito tóxico, recomendam-se limites mais restritivos.
Estanho (<i>Sn</i>)	mg/l	2,0		
Ferro (<i>Fe</i>)	mg/l	5,0		Não tóxico em solos bem arejados, mas pode contribuir para a acidificação do solo, tornando indisponível o fósforo e o molibdénio.
Flúor (<i>F</i>)	mg/l	1,0	15	Inactivado em solos neutros e alcalinos.
Lítio (<i>Li</i>)	mg/l	2,5	5,8	Tolerado pela maioria das culturas em concentrações superiores a 5 mg/l; móvel no solo. Tóxico para os citrinos a baixas concentrações (<0,075 mg/l).
Manganés (<i>Mn</i>)	mg/l	0,20	10	Tóxico para um certo número de culturas desde algumas décimas até poucos mg/l, mas normalmente só em solos ácidos.
Molibdénio (<i>Mo</i>)	mg/l	0,005	0,05	Não é tóxico em concentrações normais. Em solos ricos em molibdénio livre as forragens podem no entanto ocasionar toxicidade nos animais.
Níquel (<i>Ni</i>)	mg/l	0,5	2,0	Tóxico para um certo número de culturas entre 0,5 mg/l e 1 mg/l; reduzida toxicidade para <i>pH</i> neutro ou alcalino.
Nitratos (<i>NO₃</i>)	mg/l	50		Concentrações elevadas podem afectar a produção e qualidade das culturas sensíveis. No plano de fertilização da parcela convirá contabilizar o azoto veiculado pela água de rega.
Salinidade: CE SDT	dS/m mg/l	1 640		Depende muito da resistência das culturas à salinidade, bem como do clima, do método de rega e da textura do solo.
SAR (°)		8		Depende da salinidade da água, características do solo e do tipo de cultura a ser irrigada.
Selénio (<i>Se</i>)	mg/l	0,02	0,05	Tóxico para culturas em concentrações da ordem dos 0,025 mg/l. Em solos com um teor relativamente elevado em selénio absorvido as forragens podem ocasionar toxicidade nos animais.
Sólidos suspensos totais (SST)	mg/l	60		Concentrações elevadas poderão ocasionar colmatagem em solos e assoreamento nas redes de rega, bem como entupimentos nos sistemas de rega gota-a-gota e aspersão, bem como neste último sistema a água poderá provocar depósitos sobre as folhas e frutos.
Sulfatos (<i>SO₄</i>)	mg/l	575		
Vanádio (<i>V</i>)	mg/l	0,10	1,0	Tóxico para diversas culturas em concentrações relativamente baixas.
Zinco (<i>Zn</i>)	mg/l	2,0	10,0	Tóxico para diversas culturas numa gama ampla, toxicidade reduzida a <i>pH</i> >6 e solos de textura fina ou de solos orgânicos.
<i>pH</i>	Escala de Sorensen	6,5-8,4	4,5-9,0	
Coliformes fecais	/100 ml	100		
Ovos de parasitas intestinais	N/l		1	

Adaptado do Anexo XVI do Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto

Anexo II- Limiares máximos definidos para o Bom Estado Ecológico em Rios

Tabela 15-Limiares máximos para os parâmetros físico-químicos gerais para o estabelecimento do Bom Estado Ecológico em Rios.

Parâmetros	Limite para o Bom Estado	
	Agrupamento Norte Tipos: M, N1 $\leq$ 100 km ² , N1 $\geq$ 100 km ² , N2, N3, N4	Agrupamento Sul Tipos: L, S1 $\leq$ 100 km ² , S1 $\geq$ 100 km ² , S2, S3, S4
Oxigênio Dissolvido (1)	≥ 5 mg O ₂ /L	≥ 5 mg O ₂ /L
Taxa de Saturação em Oxigênio (1)	entre 60% e 120%	entre 60% e 120%
Carência Bioquímica de Oxigênio (CBO₅) (1)	≤ 6 mg O ₂ /L	≤ 6 mg O ₂ /L
pH (1)	Entre 6 e 9 *	Entre 6 e 9 *
Azoto Amoniacal (1)	≤ 1 mg NH ₄ /L	≤ 1 mg NH ₄ /L
Nitratos (2)	≤ 25 mg NO ₃ /L	≤ 25 mg NO ₃ /L
Fósforo Total (2)	$\leq 0,10$ mg P/L	$\leq 0,13$ mg P/L

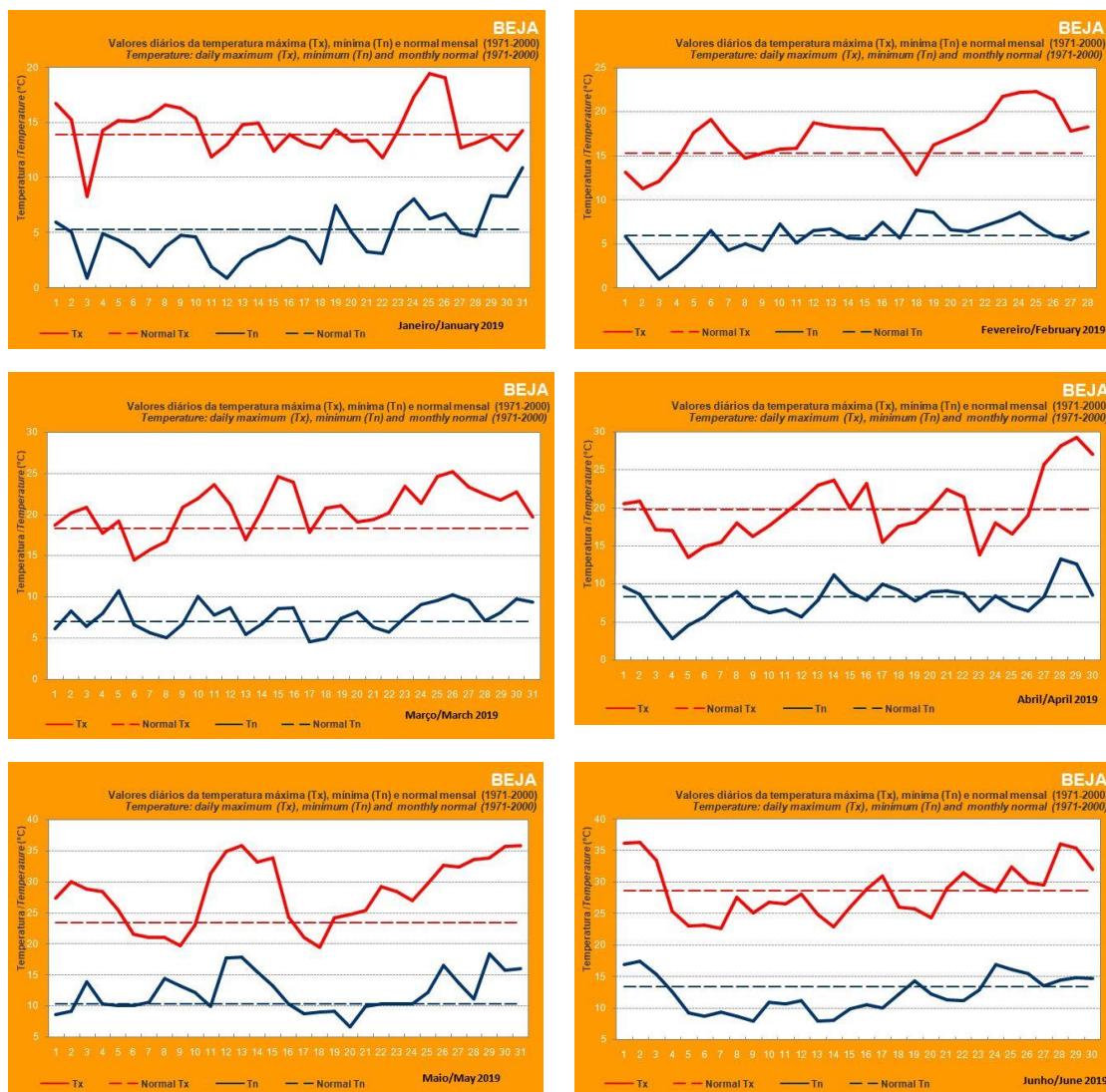
(1) – 80% das amostras se a frequência for mensal ou superior

(2) - Média Anual

* - Os limites indicados poderão ser ultrapassados caso ocorram naturalmente

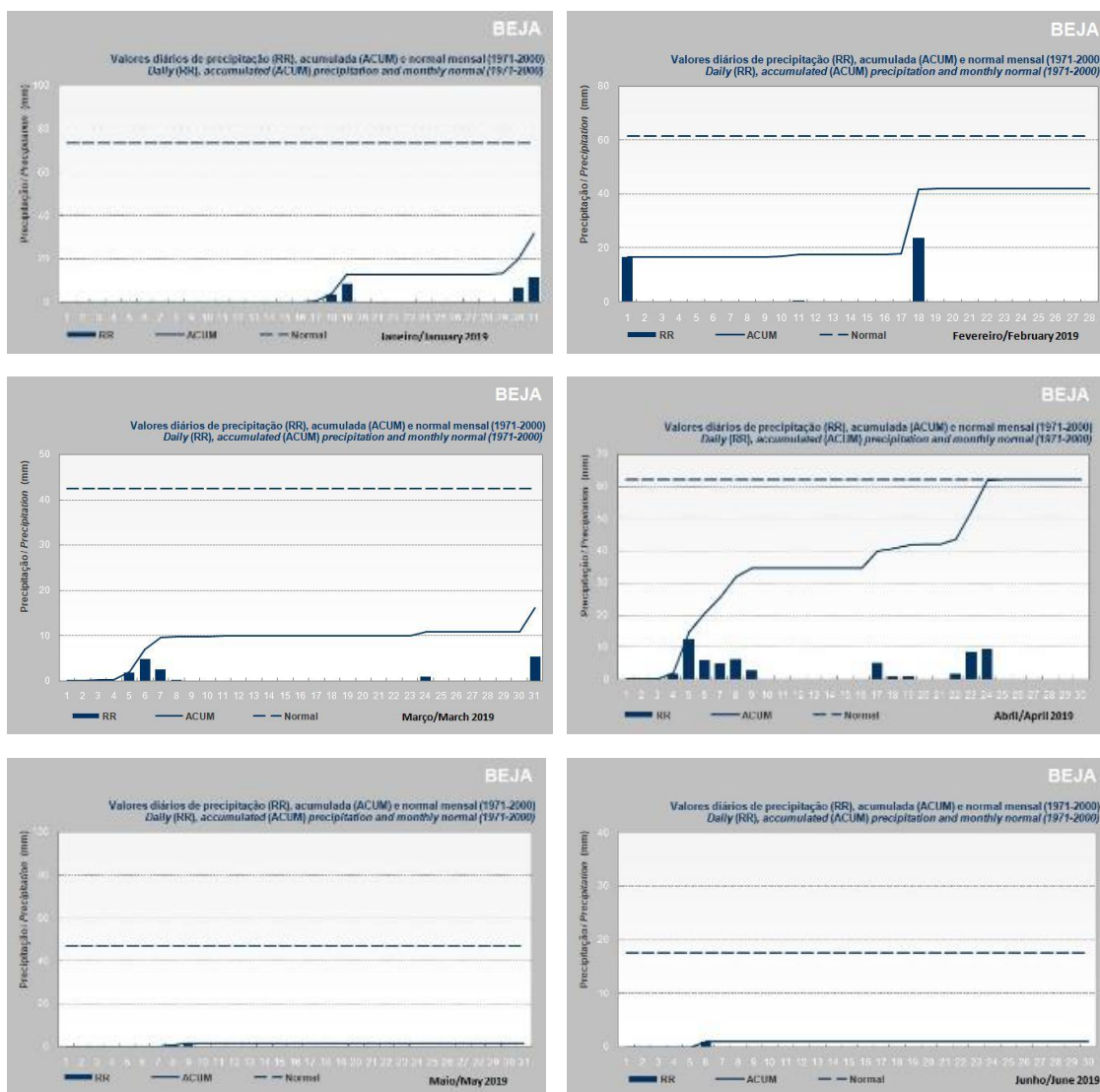
Adaptado do Instituto da Água, 2009

Anexo III- Temperatura e Precipitação do distrito de Beja de janeiro a junho 2019.



Adaptado de IPMA, 2019

Figura 47-Temperatura diária (RR), acumulada (ACUM) e normal mensal dos meses de janeiro a junho de 2019 para a região de Beja.



Adaptado de IPMA, 2019

Figura 48-Precipitação diária (RR), acumulada (ACUM) e normal mensal dos meses de janeiro a junho de 2019 para a região de Beja

Anexo IV – Metodologia utilizada na monitorização dos parâmetros físico químicos analisados

Tabela 16-Metodologia utilizados para os parâmetros físico-químicos.

Parâmetro	Técnica Analítica
Sódio	FC
Potássio	
Alcalinidade	Método Volumétrico
Cálcio	
Magnésio	
Azoto amoniacal	
Azoto kjeldhal	
Nitratos	EAM
Nitritos	EAM
CQO	Método do Dicromato
CBO ₅	Método Respirométrico
Sulfuretos	Método de Titulação
Sulfitos	
Tiosulfatos	
Sulfatos	CI
Cloretos	
Zinco	EAA
Cobre	
Manganês	
Ferro	
Fósforo	EAM
Fosfato	
Boro	EAM

EAA- Espectrometria de Absorção Atômica; EAM- Espectrometria de Absorção Molecular; CI- Cromatografia Iônica; FC- Fotometria de Chama

Anexo V– Métodos de monitorização das macrófitas

Tabela 17-Metodologia utilizada na monitorização das plantas utilizadas.

Parâmetro	Método
Humidade	Método Gravimétrico
Azoto kjeldhal	Método de Kjeldhal
Fósforo	EAM
Sódio	FC
Potássio	
Pigmentos fotossintéticos (C_a ; C_b ; C_{a+b} ; C_{x+c})	EAM (Lichtenthaler., 1987)
Produção de biomassa	Método Gravimétrico
Cálcio	EAA
Magnésio	
Zinco	
Cobre	
Ferro	
Manganês	

EAA- Espectrometria de Absorção Atómica; EAM- Espectrometria de Absorção Molecular; FC- Fotometria de Chama

Os métodos anteriormente descritos foram executados segundo Ray Campbell & Owen Plank, (1997) e Tabatabai, (1998).

