UNIVERSIDADE DE ÉVORA

ESTUDO DA TRANSFERÊNCIA DE METAIS NO SISTEMA SOLO-PLANTA NA ZONA MINEIRA DE ALJUSTREL APLICADOS À ESTEVA (*Cistus ladanifer* L.)

Paula Maria da Luz Figueiredo de Alvarenga

MESTRADO EM QUÍMICA ANALÍTICA APLICADA A PROCESSOS BIOQUÍMICOS E BIOTECNOLÓGICOS

Évora, 1997

UNIVERSIDADE DE ÉVORA

ESTUDO DA TRANSFERÊNCIA DE METAIS NO SISTEMA SOLO-PLANTA NA ZONA MINEIRA DE ALJUSTREL APLICADOS À ESTEVA (*Cistus ladanifer* L.)

87576

Paula Maria da Luz Figueiredo de Alvarenga

MESTRADO EM QUÍMICA ANALÍTICA APLICADA A PROCESSOS BIOQUÍMICOS E BIOTECNOLÓGICOS

Évora, 1997

Este trabalho foi expressamente elaborado como dissertação original para efeitos de obtenção do grau de Mestre em Química Analítica Aplicada a Processos Bioquímicos e Biotecnológicos, sendo apresentado na Universidade de Évora

... ao amor incondicional de meus Pais...

AGRADECIMENTOS

Diversas pessoas contribuiram para a realização do presente trabalho. A todos desejo expressar o meu mais sincero agradecimento.

Pelo apoio particularmente relevante justifica-se uma referência especial:

Ao Professor Doutor José Armando Silva, Orientador Científico do trabalho, pela revisão crítica e paciente das diversas versões que o manuscrito foi tendo, pelos conhecimentos científicos valiosos que sempre me fez questão de proporcionar, e pela imensa compreensão, disponibilidade e dedicação manifestadas desde a primeira hora.

À Professora Doutora Rosa Maria Fernandes, que me colocou no caminho do estudo que aqui apresento, e que sempre me apoiou com amizade ao longo da sua execução.

À Dra. Fátima Araújo, que, para além do importante contributo científico que deu a este trabalho, se revelou uma amiga sempre presente.

Ao Professor Mário de Carvalho, o importante contributo para o tratamento estatístico dos resultados.

À Escola Superior Agrária de Beja, pela facilidade de meios concedidos durante a realização do Curso de Mestrado, especialmente na sua parte experimental.

Ao Instituto Tecnológico e Nuclear, pela disponibilização de meios para a realização de parte das análises apresentadas neste trabalho.

Aos Intituto Geológico e Mineiro, na pessoa do Dr. João Matos, agradeço a cedência de dados e o apoio pessoal e científico proporcionado.

À Teresa Barbosa e Pedro Valério, um muito obrigado por todo o apoio que me deram durante a minha estadia no ITN.

Aos meus colegas Pedro Oliveira e Silva, Jorge Cravo e Isabel Guerreiro, pelas importantes sugestões e ajuda que foram dando ao longo da realização deste trabalho.

A todos os funcionários da ESAB que de alguma forma contribuiram para a execução deste trabalho, especialmente ao António Lopes Vasquez e ao Pedro Pena, cuja ajuda desejo agradecer.

Um obrigado muito especial às minhas colegas de laboratório: Ivone, Estrela, Mariana, Isabel, Aurora e Graça, que muito contribuiram com a sua amizade para a execução deste trabalho.

Finalmente, ao Bartolomeu, que faz com que tudo seja importante...

RESUMO

Estudam-se neste trabalho os solos da zona mineira de Aljustrel, e uma componente do seu recobrimento vegetativo autóctone, a esteva (*Cistus ladanifer* L.), com os seguintes objectivos gerais: (1) determinar a composição química dos solos e plantas, no que respeita aos elementos maiores, menores e traço; (2) quantificar alguns dos metais mais abundantes, ou com maior potencial poluente, bem como a sua biodisponibilidade para as plantas; (3) obter informações sobre as interacções solo-planta, ao nível da absorção dos metais analisados, bem como do seu transporte ao longo da planta (raíz-caule-folhas); e (4) contribuir para a possível fitorremediação deste tipo de solos.

Numa 1ª fase do estudo efectuou-se a caracterização multielementar dos solos e folhas de esteva por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X Dispersiva de Energia. De acordo com a abundância no solo ou na planta, e também com o potencial poluente e/ou interesse biológico, seleccionaram-se o Cu, Zn, Mn e Pb para análise posterior. Numa 2ª amostragem, englobando maior número de pontos, recolheram-se amostras de solos, raízes, caules e folhas de esteva, as quais foram analisados em relação aos metais referidos por Espectrometria de Absorção Atómica, com Chama ou com Câmara de Grafite. Nas amostras de solos analisadas obtiveram-se os seguintes intervalos de valores: Cu (164-1800 mg/kg), Zn (140-945 mg/kg), Mn (75-9990 mg/kg) e Pb (215-5352 mg/kg).

Para avaliação da biodisponibilidade desses metais para a planta foram testadas quatro soluções extractantes: solução de EDTA 0,01 M pH 7,0; solução de acetato de amónio 1,0 M pH 7,0; solução de acetato de amónio 0,5 M + ácido acético 0,5 M + EDTA 0,02 M pH 4,7; e solução de cloreto de cálcio 0,01 M pH 7,0, tendo-se verificado a existência de correlações significativas em alguns dos casos.

A esteva comporta-se como exclusora de Cu e de Pb ao nível da raíz, com restrições ao transporte de Cu da raíz para a parte aérea da planta; indicadora de Zn; e acumuladora de Mn, principalmente nas folhas.

ABSTRACT

The aim of this work is the study of the soils in Aljustrel's mining area, and it's autochthonal vegetation, namely gum cistus (*Cistus ladanifer* L.), with the following objectives: (1) to survey the soils and plants chemical composition in concerning to major, minor and trace elements; (2) to quantify the more abundant metals, or those with a greater polluent potencial, as well as their bioavailability to plants; (3) to get information about the soil-plant relationships regarding the plant uptake capacity to those metals, as well as their transport through the plant (root-stem-leaves); and (4) to contribute to the potencial phytoremediation of that area.

In an early stage, the multielementary characterization of the soils and gum cistus leaves was made by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence. Because of their abundance in the soil or in the plant, and also because of their poluent potencial and/or biological interest, Cu, Zn, Mn and Pb were selected to future analysis. In a second stage of the work, gathering more sampling sites, samples of soils, roots, stems and leaves were collected, and analysed by Atomic Absorption Spectrometry, with Flame or Grafite Furnace, in respect to the chosen metals. In the soil samples analysed the total metal contents were: Cu (164-1800 mg/kg), Zn (140-945 mg/kg), Mn (75-9990 mg/kg) e Pb (215-5352 mg/kg).

To evaluate the bioavailability of those metals, four extractants solutions were tested: EDTA 0,01 M pH 7,0; ammonium acetate 1,0 M pH 7,0; ammonium acetate 0,5 M + acetic acid 0,5 M + EDTA 0,02 M pH 4,7; and calcium chloride 0,01 M pH 7,0. Significant correlations were found in some of the cases studied.

Gum cistus acts as a Cu and Pb excluder at the root level, showing restritions to the transport of Cu from the root up to the aerial parts of the plant; Zn indicator; and Mn accumulator, specialy in the leaves.

The gum cistus capacity to resist to unfavourable soil conditions with high toxic metals concentrations, makes it a potentialy important plant to consider in a phytoremediation strategy for that mining zone.

PALAVRAS-CHAVE: minas, pirites, esteva (*Cistus ladanifer* L.), EDXRF, Cu, Zn, Mn, Pb, AAS, biodisponibilidade, fitorremediação.

KEY-WORDS: mining activity, pyrites, gum cistus (*Cistus ladanifer* L.), EDXRF, Cu, Zn, Mn, Pb, AAS, bioavailability, phytoremediation.

ÍNDICE GERAL

Resumo i
Abstract ii
Palavras-Chave iii
Key-Words iii
Índice Geral iv
Índice de Figuras viii
Índice de Gráficos x
Índice de Tabelas xi
Abreviaturas, Acrónimos e Símbolos usados no texto xvii

1. Introdução geral 1

2. As Minas de Aljustrel 4
2.1. Caracterização 5
2.2. Exploração das Minas de Aljustrel 6
2.3. Classificação geográfica e climática 7
2.4. Poluição ambiente 9
2.4.1. Caracterização genérica 9
2.4.2. A poluição na zona mineira de Aljustrel 11

3. A esteva 14
3.1. Caracterização 15
3.2. Distribuição geográfica 15
3.3. Factores de adaptação ao meio 16
3.3.1. Mecanismos de resistência à secura 16
3.3.2. Interferência com outras espécies 18
3.3.3. Adaptação ao fogo 18
3.4. Utilização 19

4. Os metais no sistema solo-planta 21
4.1. Critérios de classificação dos metais 22
4.2. Fontes, quantidades e formas de metais tóxicos nos sistemas solo-planta 24
4.3.Fitorremediação 27
4.3.1. Fitoextracção 28
4.3.2. Fitoestabilização 30
4.4. A biodisponibilidade dos metais no solo 32
4.4.1. Aumento da biodisponibilidade de metais no solo 33
4.4.2. Avaliação da biodisponibilidade de metais no solo 34
4.5. Processos biológicos associados à acumulação do metal na planta 37
4.5.1. Composição inorgânica das plantas 38
4.5.2. Critérios de essencialidade 38
4.5.3. A absorção dos metais pela planta 39

4.5.3.1. Movimento dos iões metálicos no solo....39
4.5.3.2. Absorção através da raíz....39
4.5.3.3. Transporte ao longo da raíz até ao sistema vascular....41
4.5.3.4. Cinética de absorção do metal....42
4.5.4. Toxicidade e tolerância ao metal....43
4.5.4.1. Toxicidade....43
4.5.4.2. Tolerância ao metal....45
4.5.5. Classificação das plantas em relação à quantidade de metal absorvido....47
4.5.6. Significado biológico da acumulação de metais....48

5. Métodos Analíticos....50
5.1. Espectrometria de Fluorescência de Raios-X Dispersiva de Energias....51
5.1.1. Princípios de análise....52
5.1.1.1. Estados electrónicos....52
5.1.1.2. Os espectros de fluorescência de raios-X....53
5.1.1.3. Interacção dos raios-X com a matéria....54
5.1.1.3.1. Efeito fotoeléctrico e efeito de Auger....56
5.1.1.3.2. Difusão elástica (Difusão de Rayleigh) e inelástica (Efeito de Compton)....56
5.1.1.3.3. Coeficiente de absorção de massa....57
5.1.2. Introdução à espectrometria de fluorescência de raios-X como método de análise qualitativo e quantitativo....58
5.1.2.1. Análise qualitativa....58
5.1.2.2. Análise quantitativa....59
5.1.2.3. O uso da fluorescência de raios-X como técnica analítica....60
5.1.2.4. Preparação das amostras....60
5.1.3. Tipos de espectrómetros de fluorescência de raios-X....61
5.1.4. Instrumentação....62
5.1.5. Descrição do Espectrómetro Dispersivo de Energias - "Kevex Delta XRF Analyst"....62
5.1.6. Calibração e análise quantitativa....64

5.2. Espectrometria de absorção atómica....68
5.2.1. Instrumentação....68
5.2.2. Calibração através do método da recta de calibração....69
5.2.3. A Lei de Lambert-Beer....70
5.2.4. Espectrometria de absorção atómica com chama....71
5.2.4.1. Princípios da técnica....71
5.2.4.2. Interferências....72
5.2.5. Espectrometria de absorção atómica com câmara de grafite....74
5.2.5.1. Princípios da técnica....74
5.2.5.2. Interferências....76
5.2.5.3. Utilização de modificadores químicos....78
5.2.6. Comparação das técnicas de FAAS e GFAAS....79

6. Materiais e métodos....81
6.1. Amostragem....82
6.1.1. 1ª Fase do estudo....82
6.1.2. 2ª Fase do estudo....82

6.2. Análise por fluorescência de raios-X dispersiva de energias....85
6.2.1. Análise das amostras de solos....85
6.2.1.1. Preparação das amostras....85
6.2.1.2. Pulverização das amostras....86
6.2.1.3. Preparação das pastilhas....86
6.2.1.4. Análise das amostras....87
6.2.2. Análise das amostras biológicas....88
6.2.2.1. Preparação das amostras....88
6.2.2.2. Pulverização das amostras....88
6.2.2.3. Preparação das pastilhas....89
6.2.2.4. Análise das amostras....89
6.3. Análise por absorção atómica....90
6.3.1. Preparação das amostras de solos....90
6.3.2. Digestão dos solos para determinação de metais totais....90
6.3.3. Extracção dos solos com soluções extractantes....91
6.3.4. Digestão das amostras biológicas (folhas, caules e raízes) para determinação de metais totais....91
6.3.5. Análise por espectrometria de absorção atómica com chama....92
6.3.5.1. Preparação dos padrões....92
6.3.5.2. Parâmetros instrumentais....93
6.3.5.3. Análise....94
6.3.5.4. Cálculos....94
6.3.5.5. Limitações do método e do instrumento de medida....94
6.3.6. Análise por espectrometria de absorção atómica com câmara de grafite....95
6.3.6.1. Preparação dos padrões....95
6.3.6.2. Parâmetros instrumentais....96
6.3.6.3. Perfil de temperaturas na câmara de grafite....97
6.3.6.4. Análise....97
6.3.6.5. Cálculos....98
6.3.6.6. Limitações do método e do instrumento de medida....98
6.4. Outros métodos utilizados na caracterização dos solos....99
6.4.1. Determinação do pH dos solos....99
6.4.2. Determinação da matéria orgânica total....99
6.4.3. Determinação do azoto total....99
6.4.4. Determinação do fósforo e potássio "assimiláveis"....100
6.5. Reagentes utilizados....100

7. Discussão dos Resultados....102
7.1. 1ª Fase do estudo: resultados obtidos por fluorescência de raios-X....103
7.2. 2ª Fase do estudo....110
7.2.1. Caracterização do estado dos solos....110
7.2.2. Resultados obtidos por absorção atómica....114
7.2.2.1. Resumo dos resultados obtidos para o Cu....115
7.2.2.2 Resumo dos resultados obtidos para o Zn....120
7.2.2.3. Resumo dos resultados obtidos para o Mn....124
7.2.2.4. Resumo dos resultados obtidos para o Pb....129
7.2.3. Análise de variância aos valores de concentração em Cu, Zn, Mn e Pb ao longo das várias partes da planta (folhas caules e raízes)....135
7.2.4. Teste LSD de comparação de médias....135

7.2.5. Classificação da esteva em relação à quantidade de metais absorvidos.....137
7.2.5.1. Classificação da esteva em relação à absorção de cobre.....138
7.2.5.2. Classificação da esteva em relação à absorção de zinco.....139
7.2.5.3. Classificação da esteva em relação à absorção de manganês.....141
7.2.5.4. Classificação da esteva em relação à absorção de chumbo.....142
7.2.5.5. Comparação com outros casos publicados.....143
7.2.6. Correlações entre as concentrações de Cu, Zn, Mn, e Pb existentes na planta e no solo com o extraído pelas várias soluções extractantes.....145
7.2.6.1. Correlações entre as concentrações de Cu existentes na planta e no solo com o extraído pelas várias soluções extractantes.....146
7.2.6.2. Correlações entre as concentrações de Zn existentes na planta e no solo com o extraído pelas várias soluções extractantes.....147
7.2.6.3. Correlações entre as concentrações de Mn existentes na planta e no solo com o extraído pelas várias soluções extractantes.....148
7.2.6.4. Correlações entre as concentrações de Pb existentes na planta e no solo com o extraído pelas várias soluções extractantes.....149

8. Conclusões.....151

Bibliografia.....155

ANEXO I - Especificações do espectrómetro "Kevex Delta XRF Analyst".....I

ANEXO II - Fotografias dos locais de amostragem junto da mina.....IV

ANEXO III - Determinação das limitações do método e do instrumento de medida em fluorescência de raios-X.....XII

ANEXO IV - Resultados experimentais e cálculo de erros em absorção atómica.....XX

ANEXO V - Determinação das limitações do método e do instrumento de medida em absorção atómica.....LVIII

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Esquema da poluição provocada pela actividade mineira no meio ambiente circundante. (1) Decomposição de ambientes piríticos; (2) Efluentes ácidos e com elevadas concentrações em metais solubilizados; e (3) Diluição nos cursos de água. Adaptado de Canteiro (1995) e Williamson (1981)..... 11

Figura 3.1. A esteva (Cistus ladanifer L.). Gravura retirada da Grande Enciclopédia Portuguesa e Brasileira (1982)..... 15

Figura 4.1. Curva de resposta de um organismo um função da dose de metal a que este está exposto (Fieden, 1984)..... 23

Figura 4.2. Corte transversal numa raíz mostrando o córtex e a medula (Farago, 1986)..... 40

Figura 4.3. Processos que ocorrem no solo e na planta que contribuem para a biodisponibilidade e absorção de metais pela planta (Ross *et al.*, 1994)..... 43

Figura 5.1. Diagrama parcial de níveis energéticos mostrando a origem das riscas de emissão de raios-X das séries K e L (adaptada de Tertian e Claisse, 1982)..... 54

Figura 5.2. Interacção da radiação electromagnética com a matéria (adaptada de Jenkins *et al.*, 1981)..... 55

Figura 5.3. Esquema geral de excitação directa, directa/filtrada e secundária..... 64

Figura 5.4. Representação esquemática de um espectrómetro de absorção atómica com atomização por chama (Lajunen, 1992)..... 69

Figura 6.1. Mapa adaptado a partir do Plano de Localização das Infraestruturas da Empresa P.A. Pirites Alentejanas, S.A. Os pontos 1, 2, 3 e 4 assinalados correspondem a locais de amostragem. Escala aproximada: 1/20000..... 83

Figura 6.2. Mapa adaptado a partir das Cartas Militares de Portugal, dos Serviços Cartográficos do Exército (Folhas 529 e 530). Os pontos 5 e 6 assinalados correspondem a locais de amostragem. Escala aproximada: 1/90000..... 84

Figura II.1. Ampliação de parte de uma esteva (*Cistus ladanifer* L.), mostrando o tipo de folhagem e de floração. Registo fotográfico em 1/12/96..... VI

Figura II.2. Panorâmica geral da área das Minas de Aljustrel (Algares). Registo fotográfico em 1/12/96..... VI

Figura II.3. Local de amostragem 1, junto ao Campo de Tiro. Registo fotográfico em 1/12/96.....VII

Figura II.4. Algumas das estevas do local de amostragem 1. Registo fotográfico em 10/1/97.....VII

Figura II.5. Local de amostragem 2, entre o Campo de Tiro e o Campo de Jogos, junto ao portão das inatalações da Pirites Alentejanas, S.A. Registo fotográfico em 10/1/97.....VIII

Figura II.6. Local de amostragem 2. Registo fotográfico em 10/1/97.....VIII

Figura II.7. Local de amostragem 3, junto à área de escorrência da Mina de Algares. Registo fotográfico em 10/1/97.....IX

Figura II.8. Algumas das estevas do local de amostragem 3. Registo fotográfico em 10/1/97.....IX

Figura II.9. Local de amostragem 4, junto ao Bairro do Plano (perto de uma via férrea de entrada nas galerias da mina). Registo fotográfico em 10/1/97.....X

Figura II.10. Local de amostragem 4. Pormenor da via férrea. Registo fotográfico em 10/1/97.....X

Figura II.11. Local de amostragem 5, nas margens da Ribeira da Água Forte, junto à ponte da Estrada Nacional 2, ao Km 616. São visíveis os precipitados alaranjados de hidróxido de ferro (III) no leito da Ribeira. Registo fotográfico em 1/12/96.....XI

Figura II.12. Local de amostragem 5. Pormenor do leito da Ribeira da Água Forte. Registo fotográfico em 1/12/97.....XI

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 7.1. Concentrações dos principais metais nos solos: Mn, Cu, Zn e Pb (valores em ppm ou mg/kg)..... 106

Gráfico 7.2. Concentrações de Mn, Cu, Zn e Pb nas folhas de esteva (valores em ppm ou mg/kg)..... 109

Gráfico 7.3. Representação dos teores de cobre nos solos em relação aos extraídos pelas várias soluções extractantes..... 116

Gráfico 7.4. Representação dos teores de cobre nas várias partes da planta..... 119

Gráfico 7.5. Representação dos teores de zinco nos solos em relação aos extraídos pelas várias soluções extractantes..... 121

Gráfico 7.6. Representação dos teores de zinco nas várias partes da planta..... 123

Gráfico 7.7. Representação dos teores de manganês nos solos em relação aos extraídos pelas várias soluções extractantes..... 126

Gráfico 7.8. Representação dos teores de manganês nas várias partes da planta..... 128

Gráfico 7.9. Representação dos teores de chumbo nos solos em relação aos extraídos pelas várias soluções extractantes..... 131

Gráfico 7.10. Representação dos teores de chumbo nas várias partes da planta..... 134

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1. Intervalos de concentração típicos para alguns metais traço no solo e nas plantas: concentrações normais e valores considerados tóxicos (Ross, 1994).....25

Tabela 4.2. Principais formas químicas dos elementos traço em soluções de solos ácidos e alcalinos (Davies *et al.*, 1988).....26

Tabela 4.3. Alguns extractantes comuns para determinar a composição química das várias fracções dos solos (Davies *et al.*, 1988).....36

Tabela 4.4. Classificação dos elementos no que se refere à nutrição das plantas (Hewitt *et al.*, 1975).....38

Tabela 5.1. Alvos secundários e filtros disponíveis no espectrómetro "Kevex Delta XRF Analyst".....64

Tabela 6.1. Condições de excitação utilizadas na análise das amostras de solos.....87

Tabela 6.2. Condições de excitação utilizadas na análise das amostras biológicas.....89

Tabela 6.3. Soluções padrão para calibração utilizadas em FAAS.....93

Tabela 6.4. Condições instrumentais de trabalho para a determinação de cobre, zinco, manganês e chumbo em FAAS.....93

Tabela 6.5. Limitações de método e do instrumento de medida em FAAS.....95

Tabela 6.6. Volumes a pipetar pelo pipetador automático.....96

Tabela 6.7. Perfil de temperaturas na câmara de grafite (Beach, 1989).....97

Tabela 6.8. Limitações do método e do instrumento de medida para a medição do chumbo em GFAAS.....98

Tabela 6.9. Reagentes utilizados nos diversos métodos experimentais, tipo de pureza e marca comercial.....100

Tabela 7.1. Concentração elementar dos solos nos vários pontos de amostragem.....104

Tabela 7.2. Composição elementar média da crusta terrestre e de um solo (Salomons *et al.*, 1984).....105

Tabela 7.3. Concentração elementar das folhas de esteva colhidas nos mesmos pontos de amostragem.....107

Tabela 7.4. Valores de pH (razão solo:água 1:2,5), matéria orgânica total (método de Walkley-Black), azoto total (método de Kjeldahl) e fósforo e potássio "assimiláveis" (método de Egner-Riehm) obtidos para as várias amostras de solos analisadas.....111

Tabela 7.5. Classificação dos solos quanto ao seu valor de pH (H_2O) (Quelhas dos Santos, 1983).....111

Tabela 7.6. Classificação dos solos quanto ao seu teor em matéria orgânica (Quelhas dos Santos, 1983).....112

Tabela 7.7. Classificação do teor em fósforo e potássio "assimiláveis" (Quelhas dos Santos, 1983).....112

Tabela 7.8. Concentrações de cobre: totais no solo e obtidas por extracção com várias soluções extractantes.....115

Tabela 7.9. Representação dos teores de cobre nas várias partes da planta.....117

Tabela 7.10. Concentrações de zinco: totais no solo e obtidas por extracção com várias soluções extractantes.....120

Tabela 7.11. Representação dos teores de zinco nas várias partes da planta.....122

Tabela 7.12. Concentrações de manganês: totais no solo e obtidas por extracção com várias soluções extractantes.....125

Tabela 7.13. Representação dos teores de manganês nas várias partes da planta.....127

Tabela 7.14. Concentrações de chumbo: totais no solo e obtidas por extracção com várias soluções extractantes.....129

Tabela 7.15. Representação dos teores de chumbo nas várias partes da planta.....132

Tabela 7.16. Análise de variância aos valores de concentração em Cu, Zn, Mn e Pb ao longo das várias partes da planta (ANOVA a uma via, executada com o programa MCSTAT).....135

Tabela 7.17. Teste LSD de comparação das médias aos valores de concentração de Cu, Zn e Mn nas várias partes da planta (raízes caules e folhas), a um nível de significância de 5%.....136

Tabela 7.18. Teste LSD de comparação das médias aos valores de concentração de Cu, Zn e Mn nas várias partes da planta (raízes caules e folhas), a um nível de significância de 1%.....136

Tabela 7.19. Teste LSD de comparação das médias aos valores de concentração de Pb nas várias partes da planta (raízes caules e folhas), a um nível de significância de 10%.....137

Tabela 7.20. Razões de concentração para o Cu na esteva.....139

Tabela 7.21. Razões de concentração para o Zn na esteva.....140

Tabela 7.22. Razões de concentração para o Mn na esteva.....141

Tabela 7.23. Razões de concentração para o Pb na esteva.....142

Tabela 7.24. Correlações entre as concentrações de Cu existentes na planta e no solo, com o extraído pelas várias soluções extractantes.....147

Tabela 7.25. Correlações entre as concentrações de Zn existentes na planta e no solo, com o extraído pelas várias soluções extractantes.....148

Tabela 7.26. Correlações entre as concentrações de Mn existentes na planta e no solo, com o extraído pelas várias soluções extractantes.....149

Tabela 7.27. Correlações entre as concentrações de Pb existentes na planta e no solo, com o extraído pelas várias soluções extractantes.....150

Tabela III.1. Valores de concentração obtidos experimentalmente, concentração certificada e respectivo erro relativo para o padrão de referência SRM 2704.....XIV

Tabela III.2. Valores de concentração obtidos experimentalmente, concentração certificada e respectivo erro relativo para o padrão de referência Orchard Leaves.....XV

Tabela III.3. Valores de concentração obtidos experimentalmente, concentração certificada e respectivo erro relativo para o padrão de referência Kale.....XVI

Tabela III.4. Valores de LD obtidos por Paiva (1992) na análise dos padrões geológicos SRM 2704, Soil 7 e MAG1 no espectrómetro "Kevex Delta XRF Analyst" em condições semelhantes às utilizadas neste estudo.....XVIII

Tabela III.5. Valores de LD obtidos por Araújo e Valério (1997) na análise do padrão biológico Orchard Leaves na espectrómetro "Kevex Delta XRF Analyst" em condições semelhantes às utilizadas neste estudo.....XIX

Tabela IV.1. Rectas de calibração obtidas pelo método dos mínimos quadráticos e utilizadas na parte experimental deste trabalho para a determinação das concentrações das várias amostras por AAS, para os elementos Cu, Zn, Mn e Pb. Apresentam-se também os erros e intervalos de confiança dos erros.....XXIV

Tabela IV.2. Determinação do cobre total nas amostras de solos.....XXV

Tabela IV.3. Determinação do cobre nos solos extractável com solução de EDTA 0,01 M, pH 7,0.....XXVI

Tabela IV.4. Determinação do cobre nos solos extractável com mistura de acetato de amónio 0,5 M, ácido acético 0,5 M e EDTA 0,02 M, pH 4,7.....XXVIII

Tabela IV.5. Determinação do cobre nos solos extractável com solução de acetato de amónio 1,0 M, pH 7,0.....XXIX

Tabela IV.6. Determinação do cobre nos solos extractável com solução de cloreto de cálcio 0,01 M, pH 7,0.....XXX

Tabela IV.7. Determinação do cobre nas folhas de esteva.....XXXI

Tabela IV.8. Determinação do cobre nos caules de esteva.....XXXII

Tabela IV.9. Determinação do cobre nas raízes de esteva.....XXXIII

Tabela IV.10. Determinação do zinco total nas amostras de solos.....XXXIV

Tabela IV.11. Determinação do zinco nos solos extractável com solução de EDTA 0,01 M, pH 7,0.....XXXV

Tabela IV.12. Determinação do zinco nos solos extractável com mistura de acetato de amónio 0,5 M, ácido acético 0,5 M e EDTA 0,02 M, pH 4,7.....XXXVI

Tabela IV.13. Determinação do zinco nos solos extractável com solução de acetato de amónio 1,0 M, pH 7,0.....XXXVII

Tabela IV.14. Determinação do zinco nos solos extractável com solução de cloreto de cálcio 0,01 M, pH 7,0.....XXXVIII

Tabela IV.15. Determinação do zinco nas folhas de esteva.....XXXIX

Tabela IV.16. Determinação do zinco nos caules de esteva.....XL

Tabela IV.17. Determinação do zinco nas raízes de esteva.....XLI

Tabela IV.18. Determinação do manganês total nas amostras de solos.....XLII

Tabela IV.19. Determinação do manganês nos solos extractável com solução de EDTA 0,01 M, pH 7,0.....XLIII

Tabela IV.20. Determinação do manganês nos solos extractável com mistura de acetato de amónio 0,5 M, ácido acético 0,5 M e EDTA 0,02 M, pH 4,7.....XLIV

Tabela IV.21. Determinação do manganês nos solos extractável com solução de acetato de amónio 1,0 M, pH 7,0.....XLV

Tabela IV.22. Determinação do manganês nos solos extractável com solução de cloreto de cálcio 0,01 M, pH 7,0.....XLVI

Tabela IV.23. Determinação do manganês nas folhas de esteva.....XLVII

Tabela IV.24. Determinação do manganês nos caules de esteva.....XLVIII

Tabela IV.25. Determinação do manganês nas raízes de esteva.....XLIX

Tabela IV.26. Determinação do chumbo total nas amostras de solos.....L

Tabela IV.27. Determinação do chumbo nos solos extractável com solução de EDTA 0,01 M, pH 7,0.....LI

Tabela IV.28. Determinação do chumbo nos solos extractável com mistura de acetato de amónio 0,5 M, ácido acético 0,5 M e EDTA 0,02 M, pH 4,7.....LII

Tabela IV.29. Determinação do chumbo nos solos extractável com solução de acetato de amónio 1,0 M, pH 7,0.....LIII

Tabela IV.30. Determinação do chumbo nos solos extractável com solução de cloreto de cálcio 0,01 M, pH 7,0.....LIV

Tabela IV.31. Determinação do chumbo nas folhas de esteva.....LV

Tabela IV.32. Determinação do chumbo nos caules de esteva.....LVI

Tabela IV.33. Determinação do chumbo nas raízes de esteva.....LVII

Tabela V.1. Cálculo do erro médio absoluto e do erro médio relativo para o método de absorção atómica.....LXIII

Tabela V.2. Cálculo da precisão para a determinação do cobre.....LXIV

Tabela V.3. Cálculo da precisão para a determinação do zinco.....LXIV

Tabela V.4. Cálculo da precisão para a determinação do manganês (λ = 279,5 nm, padrões mais diluídos).....LXIV

Tabela V.5. Cálculo da precisão para a determinação do manganês (λ = 403,1 nm, padrões menos diluídos).....LXV

Tabela V.6. Cálculo da precisao para a determinação do chumbo utilizando FAAS.....LXV

Tabela V.7. Cálculo da precisão para a determinação do chumbo utilizando câmara de grafite.....LXV

Tabela V.8. Cálculo da concentração característica para o cobre, zinco, manganês e chumbo.....LXVI

Tabela V.9. Cálculo do limite de detecção para a determinação do cobre.....LXVII

Tabela V.10. Cálculo do limite de detecção para a determinação do zinco.....LXVII

Tabela V.11. Cálculo do limite de detecção para a determinação do manganês (λ = 279,5 nm, padrões mais diluídos).....LXVIII

Tabela V.12. Cálculo do limite de detecção para a determinação do manganês (λ = 403,1 nm, padrões menos diluídos).....LXVIII

Tabela V.13. Cálculo do limite de detecção para a determinação do chumbo utilizando FAAS.....LXIX

Tabela V.14. Cálculo do limite de detecção para a determinação do chumbo utilizando GFAAS.....LXIX

ABREVIATURAS, ACRÓNIMOS E SÍMBOLOS UTILIZADOS NO TEXTO

A	Número de massa.
A.A.	Reagente específico para utilização em análises por absorção atómica
AAS	Acrónimo derivado da designação Inglesa: Atomic Absorption Spectrometry (Espectrometria de Absorção Atómica).
C_c	Concentração característica ou sensibilidade
CC	Coeficientes de Calibração
c.d.o.	Comprimento de onda
C.O.T.	Carbono Orgânico Total
DTPA	Ácido dietilenotriaminapentacético
EDXRF	Acrónimo derivado da designação Inglesa: Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (Fluorescência de Raios-X Dispersiva de Energias)
ETAR	Estação de Tratamento de Águas Residuais
EDTA	Ácido etilenodiaminatetracético
EDDHA	Ácido etilenodiamina di-(*-o*-hidroxifenilacético)
FAAS	Acrónimo derivado da designação Inglesa: Flame Atomic Absorption Spectrometry (Espectrometria de Absorção Atómica com Chama)
GFAAS	Acrónimo derivado da designação Inglesa: Grafite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (Espectrometria de Absorção Atómica com Câmara de Grafite).
IAEA	International Atomic Energy Agency
LD	Limite de Detecção
LSD	Acrónimo derivado da designação Inglesa: Lowest Significant Difference (Mínima Diferença Significativa).
NIST-NBS	National Institute of Standards & Technology - National Bureau of Standards
pH	Logaritmo negativo da actividade hidrogeniónica
p.a.	Reagente pró-análise
ppb	Partes por bilião. Refere-se a concentrações expressas em µg/kg ou µg/l
ppm	Partes por milhão. Refere-se a concentrações expressas em mg/kg ou mg/l
s.t.	Solução tampão
TEA	Trietanolamina
XRF	Acrónimo derivado da designação Inglesa X-Ray Fluorescence (Fluorescência de Raios-X)
Z	Número atómico
λ	Comprimento de onda
[ ]	Concentração

1. INTRODUÇÃO GERAL

1. INTRODUÇÃO GERAL

A exploração dos recursos minerais tem em Portugal uma tradição milenar, tendo deixado marcas de Norte a Sul de Portugal. Mas, como é facilmente previsível, as explorações mais antigas não foram planeadas de forma a minimizar os impactes ambientais inerentes ao seu funcionamento. Apenas empresas mais recentes foram concebidas com uma componente de protecção ambiental, minimizando o impacte devido ao seu funcionamento. Assim, desde há muito que os efeitos adversos deste tipo de actividade se têm vindo a sentir no meio ambiente circundante, deixando vastas áreas de solos desertas de vegetação, em que a acidez elevada, concentração de metais normalmente tóxica para a maioria das espécies vegetativas e a escassez de nutrientes, torna difícil, mas urgente, a sua recuperação. Por outro lado, o encerramento e abandono das explorações mineiras cria problemas ambientais ainda maiores, deixando vastas áreas abandonadas e completamente desertas de vegetação, onde os agentes erosivos contribuem para um agravamento gradual do problema.

A forma mais adequada até ao momento de recuperar essas zonas debilitadas mostra ser o seu recobrimento vegetativo. Todavia, para que se inicie a sua revegetação, é necessário ter um conhecimento detalhado da qualidade e quantidade dos metais mais poluentes e tóxicos no solo, bem como da sua biodisponibilidade para as plantas. O recobrimento vegetativo dos solos que se pretende recuperar deve ser efectuado, preferencialmente, utilizando espécies vegetativas nativas destas regiões, com capacidade de adaptação às condições adversas que este tipo de solos oferecem. De facto, só assim se pode ter alguma garantia de que a revegetação possa ser efectuada com bons resultados. Por isso, a flora de zonas contaminadas deve ser examinada, uma vez que as espécies vegetativas endémicas podem indicar adaptações de espécie e a evolução de ecotipos tolerantes. Para além disso, o sucesso de um plano de recuperação depende de uma adequada melhoria nas condições adversas ao crescimento das plantas. Uma atenção particular deve ser dada às condições climáticas gerais, à acidez e estado nutritivo do solo e aos problemas de contaminação pelos metais.

O estudo que aqui se desenvolve centra-se exactamente neste tipo de problemática. Serão estudados os solos na zona mais poluída das escombreiras da Mina de Aljustrel e

junto à margem da Ribeira da Água Forte, desde a zona da sua nascente em Aljustrel até à sua confluência com a Ribeira do Roxo. Aquela nasce na zona de maior poluição das minas, recebendo as águas de lexiviação na estação de maior pluviosidade, que contaminam todo o leito da ribeira e zonas adjacentes. Por observação das zonas escolhidas para análise verificou-se que a planta arbustiva que nelas predominava era a esteva (*Cistus ladanifer* L.), juntamente com algumas herbáceas. De facto, a esteva mostra uma boa capacidade de crescimento, mesmo em locais onde é explícita a poluição pelas escórias da mina, impondo-se numa primeira abordagem como a planta escolhida para este estudo.

Complementarmente, dada a invulgar adaptabilidade da esteva a um meio tão inóspito, pretende-se que este estudo abra caminho a um melhor conhecimento dos seus mecanismos de resistência aos metais existentes em grandes quantidades nesse habitat, e do seu comportamento em relação a eles. Estes nichos ecológicos, pelo seu carácter particular, podem fornecer informações preciosas sobre formas específicas de adaptação a condições de vida adversas.

Esta tese encontra-se organizada da seguinte forma: após esta breve Introdução Geral (1), será efectuada a apresentação aos objectos de estudo, as Minas de Aljustrel (2) e a Esteva (3). Em (4) serão abordadas algumas noções acerca dos Metais no Sistema Solo-Planta, que permitem analisar de forma adequada o comportamento da esteva naquele tipo de ecossistema. De seguida (5) serão discutidos os princípios dos Métodos Analíticos utilizados neste trabalho, a Fluorescência de Raios-X Dispersiva de Energias e a Absorção Atómica, com chama e com câmara de grafite. Em (6) serão apresentados os Materiais e Métodos empregues na parte experimental deste trabalho. Em (7) discutir-se-ão os resultados obtidos tomando em atenção os seguintes pontos: (i) avaliação, por comparação dos resultados da composição química dos solos e plantas com outros valores publicados na literatura, da dimensão da poluição naquela zona; (ii) determinação, através de tratamento matemático e estatístico adequado, da solução extractante mais adequada para avaliação da biodisponibilidade de cada tipo de metal estudado (Cu, Zn, Mn e Pb); (iii) determinação do tipo de comportamento da esteva em relação à absorção e transporte dos metais analisados, bem como dos possíveis mecanismos de resistência aos mesmos; e (iv) discussão da aplicabilidade da esteva em estratégias de fitorremediação a sugerir para a zona de Aljustrel. Finalmente, em (8), serão apresentadas as conclusões finais deste trabalho.

2. AS MINAS DE ALJUSTREL

2. AS MINAS DE ALJUSTREL

2.1. CARACTERIZAÇÃO

As Minas de Ajustrel ficam situadas na Faixa Piritosa Portuguesa, a qual representa a metade ocidental da Faixa Piritosa Ibérica. Esta constitui uma importante província metalogénica que se estende desde perto de Sevilha, em Espanha, até Grândola, ocupando uma área de 230 km de comprimento por 30 km de largura. Existem aí muitos depósitos, de dimensões variáveis, de sulfuretos polimetálicos e um número ainda maior de ocorrências de minério de manganês. A pirite continua ainda a ser explorada, mas a extracção de manganês cessou praticamente (*Schermerhorn et al.*, 1987).

Os jazigos de pirite constituem depósitos estratiformes de sulfuretos polimetálicos formados em associação e como produto do vulcanismo ácido. A pirite é o minério dominante e é acompanhada por quantidades variáveis de calcopirite, blenda e galena, e ainda proporções reduzidas de outros minérios. A pirite é explorada para a extracção do enxofre e a calcopirite, blenda e galena fornecem cobre, zinco e chumbo, respectivamente. O ouro e a prata podem representar importantes subprodutos (*Schermerhorn et al.*, 1987).

Na Faixa Piritosa Portuguesa, e de oeste para leste, estão situadas as minas de pirite da Caveira (desactivada), Lousal (desactivada), Aljustrel (em lavra suspensa), Neves-Corvo (em actividade), São Domingos (desactivada) e Chança (desactivada). O jazigo de Neves-Corvo, explorado actualmente pela Somincor, constitui o depósito mais rico da Faixa Piritosa Ibérica em Cu e Sn, sendo considerado pelas suas características (altos teores e dimensões) único à escala mundial (Fonte: Instituto Geológico e Mineiro, 1997).

Aljustrel, dada a dimensão e a qualidade do jazigo existente no seu subsolo, é igualmente considerada uma zona mineira à escala mundial. A área de Aljustrel-Gavião, com dimensões de 6x2 Km, tem, pelo menos, 250 milhões de toneladas de reservas (Carvalho *et al.*, 1976). Compare-se com os 1700 milhões de toneladas calculados para toda a Faixa Piritosa Ibérica e com os mais de 500 milhões estimados para a respectiva parte portuguesa (Barriga *et al.*, 1997).

2.2. EXPLORAÇÃO DAS MINAS DE ALJUSTREL

Segundo Ruy Freire de Andade (1971), o "grande chapéu de ferro de Algares" terá atraído a atenção dos homens desde o Eneolítico[1], quando a necessidade de cobre se começou a fazer sentir.

A exploração das Minas de Aljustrel pelos Romanos é feita activamente desde que estes ocuparam a Península no Séc. I A.C. até à 2ª metade do Séc. III D.C.. A povoação de Aljustrel assenta na área da antiga cidade lusitana de *Vipasca*, a que se chamou depois *Metallum Vispacensis*. Ali, foram encontrados vestígios de intensa actividade mineira juntamente com os espólios romanos (*Schermerhorn et al.*, 1987). Eles atingiram a profundidade de 118 metros na zona de Algares. O teor em cobre seria tão rico que os romanos, abaixo dos 100 metros abandonaram minério com 17% de cobre (Andrade, 1971).

Segundo Freire de Andrade, só em 1849 recomeçou o trabalho mineiro com carácter de continuidade nas minas de Aljustrel, mediante o impulso que foi dado pelo espanhol Sebastião de Gargamala e por concessão de 18 de Agosto do mesmo ano. Carlos Ribeiro, que foi o primeiro Director dos Serviços Geológicos, fez o reconhecimento da mina de Algares tendo observado na Ribeira da Água Forte a existência de conglomerados ferruginosos (Andrade, 1967). A concessão de Gargamala cessou em 1854, tendo-lhe sido retirada por irregularidade ou inactividade na exploração (Lobato, 1983).

Em 1867 formou-se a Companhia de Mineração Transtagana, começando as suas actividades em 1868. Esta Companhia ligou Aljustrel por caminho de ferro à estação da Figueirinha. Instalou um importante campo de tratamento metalúrgico das duas minas que eram exploradas (São João por corta[2] e Algares por lavra subterrânea[3]) entre Algares e Feitais, onde havia calcinação, sulfuração, livração e precipitação do cobre por meio de ferro. Para isso foi construida a represa de água que durante muito tempo serviu as várias partes do processo onde era necessária. A Transtagana trabalhou intensamente a mina, vindo também a cessar a actividade em 1881 por motivo da crise do preço do cobre e por o enxofre ter baixo valor comercial na época.

---

[1] Eneolítico: período de transição do Neolítico para a Idade do Bronze, em que, à mistura com instrumentos de pedra já se utilizavam instrumentos de metal.
[2] Exploração superficial a céu aberto.
[3] Exploração em galerias subterrâneas.

Durante alguns anos foi tentada a reorganização da mina, até que em 1893 a Firma Fonseca Santos e Viana, de Lisboa, comprou em hasta pública o espólio da Empresa Transtagana. Esta Firma associou-se mais tarde a banqueiros belgas formando a Societé Anonyme Belge des Mines d'Aljustrel, a qual reiniciou a exploração das minas em 1898 (Lobato, 1983). Esta empresa aproveitou o primitivo campo de tratamento, instalando a melhor cementação de oxidação de minério cru que tem existido. Ampliou a represa de água doce e construiu uma represa de águas ácidas. Esta última foi construída porque, por volta de 1957, se verificou o aparecimento de peixes mortos na Ribeira do Roxo e no Rio Sado. A empresa executou então um estudo pormenorizado que incidiu sobre a qualidade dos cursos de água a jusante da região de Aljustrel. Com base neste estudo, verificou-se que seria suficiente praticar uma retenção periódica dos efluentes durante os períodos secos, com consequente evaporação e neutralização progressiva, e deixar correr as águas nos períodos chuvosos, para evitar os inconvenientes causados pelas águas ácidas.

Nesta fase da exploração da mina de Aljustrel fazia-se o tratamento das pirites por via húmida. Este tratamento tinha como parte inicial a *ustulação* ou *calcinação* do minério, em que o sulfureto de cobre se transforma em sulfato, solúvel na água, seguindo-se depois a *lexiviação* ou dissolução do sulfato na água, e terminado pela *cementação*, em que a solução é posta em contacto com o ferro, operando-se a precipitação do cobre.

Desde 1967 até muito recentemente a exploração das minas esteve a cargo da empresa Pirites Alentejanas S.A., que desenvolvia a sua actividade na produção de concentrados de cobre, chumbo, zinco e rejeitados de pirite (Costa, 1996). Na sequência da crise que se abateu sobre este sector do mercado, a empresa foi atingida por graves dificuldades financeiras. Parou então a exploração e a produção industrial, não se antevendo para breve o reinício da actividade, embora decorram actualmente trabalhos de prospeção geológica e geofísica sobre a Jazida da Estação (Fonte: Intituto Geológico e Mineiro, 1997).

2.3. CLASSIFICAÇÃO GEOGRÁFICA E CLIMÁTICA

As Minas de Aljustrel localizam-se no concelho de Aljustrel, Baixo Alentejo, a cerca de 150 Km a Sudeste de Lisboa. A região faz parte da bacia hidrográfica da Ribeira do Roxo, afluente da margem direita do Sado. Situa-se a 60 Km da costa ocidental de Alentejo

e a cerca de 30 Km a Sudoeste de Beja. Está a uma altitude que ronda os 240 m, valor que se aproxima do máximo de altitude da região (250 m). O declive médio da encosta da margem esquerda do Roxo, onde se localiza Aljustrel, é de 1,2%, direcção sul-norte (Costa, 1996).

Todos os elementos climáticos, excepto a pluviosidade, se referem à Estação Meteorológica de Beja[4], dado que as condições climatéricas são análogas, para os anos de 1961 a 1990. A classificação da precipitação da região é feita com base em resultados observados num período entre 1932 e 1986, nas estações udométricas de Aljustrel e também Castro Verde e Panóias, que se localizam a menos de 20 Km de Aljustrel.

As temperaturas médias do ar oscilam entre os valores de 9,6°C em Janeiro e 24,0°C em Agosto. A amplitude média diária da temperatura do ar em cada mês varia regularmente ao longo do ano, com os menores valores de Outubro a Março, 10,9°C a 8,2°C e os maiores valores de Maio a Setembro, 13,6°C a 17,4°C, com um máximo em Julho. Nos meses de Julho e Agosto atingem-se as temperaturas mais elevadas do ano, com valores de temperatuas máximas médias de 32,5°C e temperaturas mínimas médias de 15,4°C.

A insolação média no ano é de cerca de 227 horas, o que corresponde a 63,5% do valor máximo anual que é de 357,4 horas. O número médio de dias com céu muito nublado ou encoberto é da ordem de 45 dias/ano. Inversamente, o número médio de dias com céu pouco nublado ou limpo, é de 12 a 23 dias/mês.

A evaporação têm um elevado valor médio anual de cerca de 1046 mm. Os valores médios mensais apresentam uma variação regular ao longo do ano, com o máximo em Agosto (282,2 mm) e o mínimo em Janeiro (51,0 mm).

Os valores de humidade relativa oscilam durante o ano em cerca de 55% a 60% durante a tarde e 90% durante a madrugada.

O clima da região é moderadamente chuvoso, com uma precipitação de cerca de 560 mm por ano. Os valores médios mensais variam regularmente ao longo do ano, com os maiores valores em Janeiro e Dezembro (83 mm/mês) e o menor valor em Agosto (1 mm/mês). Os meses mais chuvosos são os de Novembro a Março, em média 67% da quantidade de precipitação anual. Nos meses de Julho e Agosto a precipitação é em regra muito escassa, isto é, inferior a 1% da precipitação anual média. Nos chamados meses de

[4] Dados fornecidos pelo Instituto de Meteorologia.

transição, Abril, Maio, Setembro e Outubro a quantidade de precipitação é de cerca de 29% da média anual e cerca de 2% em Junho.

A velocidade média do vento ao longo do ano é de 14,9 Km/h, sendo a sua velocidade média maior nos quadrantes Sudoeste e Noroeste, com o máximo de 16,6 Km/h associado ao rumo Oeste-Noroeste.

2.4. POLUIÇÃO AMBIENTAL

2.4.1. CARACTERIZAÇÃO GENÉRICA

Um dos maiores problemas associados a explorações mineiras de pirites, semelhantes a Aljustrel, é a produção de efluentes ácidos com elevadas concentrações em metais, os quais têm origem na oxidação de sulfuretos. Os sulfuretos são minerais compostos por enxofre, em diversos estados de oxidação, metais (e.g. ferro) e/ou semi-metais (e.g. arsénio) (Sengupta, 1993). Quando oxidados originam ambientes muito ácidos que promovem a solubilização dos restantes constituintes destes minerais (metais e/ou semi-metais). No caso das minas de Aljustrel o sulfureto mais abundante é a pirite, FeS_2, no qual o enxofre se encontra na forma de ião dissulfureto, S_2^{2-} (Cox, 1995).

Antes do início das actividades mineiras, a pirite não causa efeitos muito graves em termos ambientais visto que a sua exposição ao ar e à água é muito reduzida, não havendo assim condições propícias à sua oxidação. O processo de oxidação requer oxigénio, proveniente do ar, e água, que actua como reagente, como meio onde se desenvolvem as reacções e como elemento de transporte dos produtos formados.

O processo químico que traduz a decomposição da pirite é bem conhecido, sendo constituído pelas seguintes etapas (Salomons *et al.*, 1984; Sengupta, 1993; Evangelou *et al.*, 1995):

(1) Inicia-se com a produção de Fe(II) livre, sulfato e hidrogeniões:

$$FeS_2 + 7/2\ O_2 + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2\ SO_4^{2-} + 2\ H^+$$

(2) Os produtos desta reacção ficam em solução. Se o ambiente for suficientemente oxidante o ião Fe(II) é transformado em ião Fe(III):

$$Fe^{2+} + H^{+} + 1/4\ O_2 \rightarrow Fe^{3+} + 1/2\ H_2O$$

(3) O ião Fe(III) precipitará na forma de hidróxido, muito insolúvel, deixando muito pouco ião em solução:

$$Fe^{3+} + 3\ H_2O \rightarrow Fe(OH)_3\ (s) + 3\ H^{+}$$

(4) Estas reacções podem ser representadas numa só, que explica a produção de acidez e do precipitado de ferro que apresenta uma tonalidade alaranjada muito característica[5]:

$$FeS_2 + 15/4\ O_2 + 7/2\ H_2O \rightarrow Fe(OH)_3\ (s) + 2\ SO_4^{2-} + 4\ H^{+}$$

(5) O ião Fe(III) que se mantém em solução tem capacidade para oxidar mais pirite: produzindo simultâneamente mais hidrogeniões que contribuem para aumentar a acidez do meio.

$$FeS_2 + 14\ Fe^{3+} + 8\ H_2O \rightarrow 15\ Fe^{2+} + 2\ SO_4^{2-} + 16\ H^{+}$$

Convém referir que o processo natural de oxidação da pirite não é exclusivamente químico, mas também bioquímico, actuando algumas bactérias como catalisadores dessas reacções, nomeadamente a *Thiobacillus ferrooxidans* (Salomons *et al.*, 1984; Sengupta, 1993; Evangelou *et al.*, 1995).

Na Figura 2.1. representa-se um esquema simplificado que pretende ilustrar as fontes de poluição resultantes da actividade mineira, e o seu impacto no meio circundante.

[5] Note-se que se utilizaram coeficientes estequiométricos fraccionários para salientar a elevada acidez produzida com a oxidação da pirite (quatro moles de hidrogenião por mole de FeS_2 oxidada).

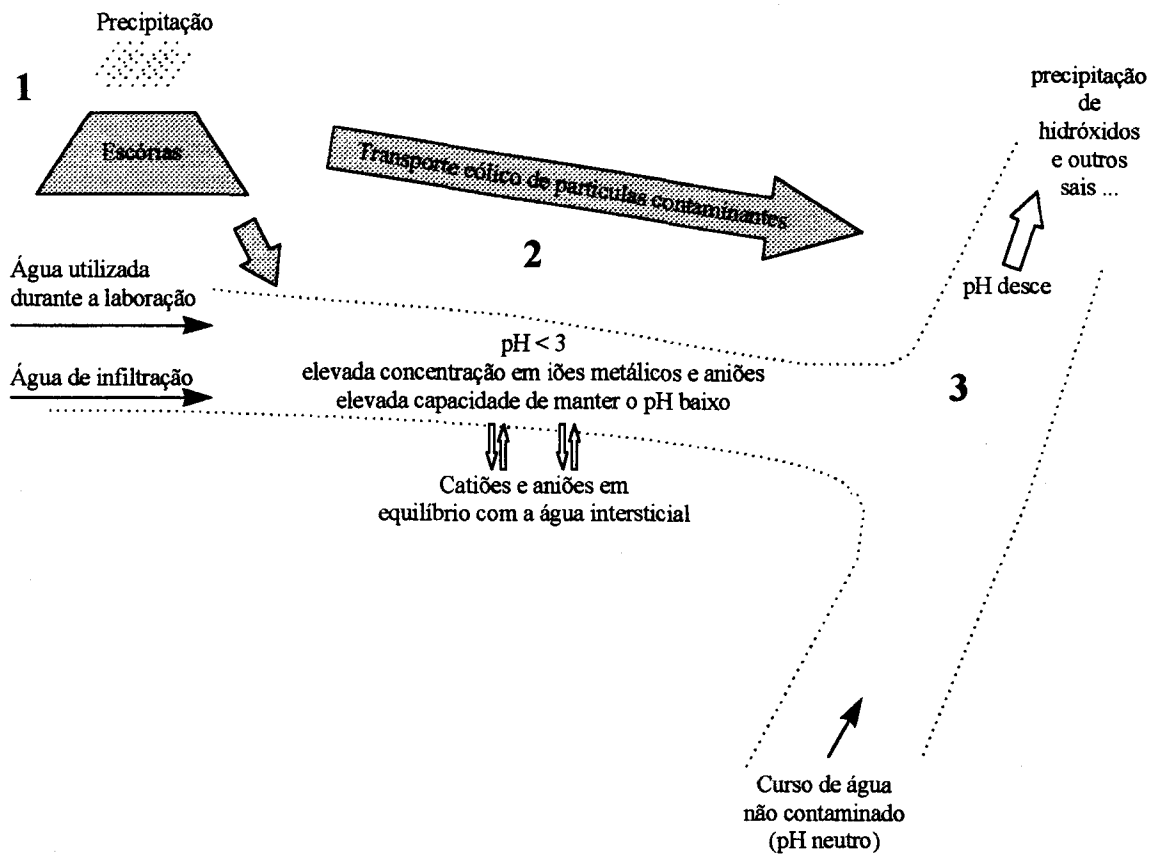


Figura 2.1. Esquema da poluição provocada pela actividade mineira no meio ambiente circundante. (1) Decomposição de ambientes piríticos; (2) Efluentes ácidos e com elevadas concentrações em metais solubilizados; e (3) Diluição nos cursos de água. Adaptado de Canteiro (1995) e Williamson (1981).

2.4.2. A POLUIÇÃO NA ZONA MINEIRA DE ALJUSTREL

A produção de escórias aquando da exploração da mina pelos romanos marca o início da poluição na zona de Aljustrel.

Em mapas anteriores a 1700 a Ribeira do Roxo encontra-se assinalada com este nome, o que indica seguramente que as águas já eram poluídas nessa época, notando-se a sua cor avermelhada (Andrade, 1967). Com efeito, nomes como o do Roxo, Ribeira da Água Forte e Ribeira da Água Azeda conferem um indicativo seguro sobre as características dos cursos de águas existentes na zona de Aljustrel. Exemplo idêntico será o Rio Tinto, na vizinha Espanha, cuja água é fortemente poluída pelos esgotos das minas existentes na região.

Gerardo Pery (1892), ao descrever os rios e ribeiros deste concelho fá-lo da seguinte forma: "...nem a água da Ribeira dos Galhudos (Ribeira da Água Forte), nem as do Roxo,

para baixo da confluência daquela, são utilizáveis para a agricultura, porque se acham contaminadas pelas águas do esgoto da mina de pirite cuprífera de Aljustrel, envenenadas por sais de ferro, de cobre, de arsénio, e cuja influência funesta se exerce até ao Sado, impedindo a criação de peixe e destruindo a vegetação das margens..."

Actualmente a principal fonte de poluição tem origem na lexiviação da área de Algares pelas águas pluviais. Esta é uma zona com cerca de 58 hectares onde se encontram depósitos de minérios, antigas montanhas de cementação e escoriais romanos. O caudal daí proveniente é, naturalmente, variável e proporcional à pluviosidade sobre esta área. A empresa efectuou obras que veículam as águas de escorrência para uma barragem onde ficam armazenadas, a chamada Barragem da Água Forte.

Outra fonte de poluição acentuada, até à recente paragem da laboração, era o esgoto da mina de Algares/Feitais. Este esgoto era enviado para a Barragem da Água Forte, percorrendo parte da área poluída referida anteriormente. Durante a época seca, o esgoto desta mina, depois de atravessar as montanhas de cementação, afluia a tanques existentes antes da barragem, e só depois para aí seguia. Este percurso tinha como consequência a precipitação de sais na zona já poluída, agravando ainda mais o seu estado de intensa poluição.

Na época de maior pluviosidade a Barragem da Água Forte envia o sobrenadante para a Ribeira de Água Forte, sendo por vezes o esgoto de Algares/Feitais também para aí lançado directamente, sem percorrer o circuito de evaporação. Toda a área do leito da Ribeira de Água Forte, e os terrenos junto às suas margens, possuem assim algumas características semelhantes à área de Algares. Esta área encontra-se fora da zona de concessão da empresa e é uma fonte incontrolada de poluição.

Apesar disso, os únicos trabalhos efectuados que caracterizam o impacte da poluição provocada pela exploração da mina de Aljustrel na área envolvente, especialmente nas margens da Ribeira da Água Forte, foram elaborados pelo antigo Serviço de Fomento Mineiro (actual Instituto Geológico e Mineiro) em 1972 e 1974. Este organismo efectuou a cartografia geoquímica de metais pesados, teor em cobre e em zinco em solos, a qual permite observar a contaminação da rede hidrográfica a jusante da Mina de Aljustrel (Fonte: Instituto Geológico e Mineiro, 1997).

É por isso urgente efectuar um diagnóstico actual da poluição na zona de influência da mina, tanto ao nível dos solos como das plantas, procurando para além disso sugerir alguma solução para o problema.

3. A ESTEVA

3. A ESTEVA

A esteva, pela sua predominância na zona de influência da mina, inclusivé em locais de poluição explícita, tornaram-na a planta de eleição neste estudo. Para melhor compreender as razões da sua adaptação àquele tipo de solos, far-se-á uma caracterização sumária desta planta.

3.1. CARACTERIZAÇÃO

"Em quintares e pomares apagara-se o lume da primavera, mas da colina, num bafo morno, vinha o rescendor dos soutos e da *estêva* cheirosa"

Aquilino Ribeiro, *Estrada de Santiago*

Figura 3.1. A esteva (*Cistus ladanifer* L.). Gravura retirada da Grande Enciclopédia Portuguesa e Brasileira (1982).

Esteva é o nome vulgar do *Cistus ladanifer* L., podendo também em algumas zonas do País ser designada por Xara ou Jara. É um arbusto da família das cistáceas, erecto, fortemente aromático e muito viscoso nas suas partes superiores devido à produção da lábdano. As suas folhas do tipo perene são grandes, geralmente em forma de lança (lanceoladas), planas e trinérveas, verdes e lisas na página superior e brancas, cobertas de lanugem, na página inferior. As suas flores são grandes, terminais, normalmente solitárias, com pedúnculos curtos, pétalas brancas, imaculadas, ou com uma grande mancha sanguíneo-escura na variedade mais frequente (Grande Enciclopédia Portuguesa e Brasileira, 1982).

3.2. DISTRIBUIÇÃO GEOGRÁFICA

Espontânea em toda a bacia do Mediterrâneo Ocidental, pode encontrar-se em Marrocos, Argélia, Sudoeste da França e Península Ibérica (Bolaños *et al.*, 1984). Porém, o

seu bom aspecto e cheiro agradável justificam o seu cultivo como ornamental em países em que não ocorre espontaneamente, como é por exemplo o caso da Inglaterra (Dias *el al.*, 1987).

Em Portugal pode encontrar-se em todo o território continental, com excepção do Noroeste, e só esporadicamente na faixa litoral a Norte do Cabo da Roca. No entanto, é a Sul do Tejo, particularmente no Alentejo e Algarve, que o seu impacto se faz sentir de forma mais acentuada, ocupando frequentemente grandes extensões em povoamentos quase puros, tal como acontece por exemplo no concelho de Mértola, em que cerca de 60% da área está ocupada por estevais (Pena *et al.*, 1985).

Apesar da preferência por solos siliciosos, pode ser encontrada em solos calcários ou argilosos, distribuindo-se até altitudes próximas dos mil metros sempre em solos ligeiramente ácidos, que não recebem mais de 600 mm de precipitação anual. Surge, por vezes, em regiões de precipitação superior a 1000 mm anuais, mas em solos muito permeáveis, que não deixam de poder ser considerados como fisiologicamente secos (Bolaños *et al.*, 1984).

A esteva pode pois ser considerada como uma pioneira na ocupação de solos esqueléticos, capaz de se expandir e manter como espécie dominante, com uma cobertura relativamente estável ao longo dos anos (Dias *el al.*, 1989).

3.3. FACTORES DE ADAPTAÇÃO AO MEIO

Em meios ambientes extremamente desfavoráveis para qualquer outra espécie, a esteva dispõe de um conjunto de mecanismos deveras eficazes, que lhe permitem resistir a altas temperaturas e à secura estival, interferir com sucesso com outras espécies e recuperar de alterações bruscas do ambiente, como por exemplo o fogo.

3.3.1. MECANISMOS DE RESISTÊNCIA À SECURA

Os mecanismos de resistência à secura de que dispõe a esteva permitem-lhe essencialmente a economia de água durante a estação seca, factor essencial para que possa resistir aos ambientes agressivos em que se encontra.

As raízes da esteva, e do género *Cistus* em geral, são superficiais embora bastante extensas, o que se compreende dado os solos esqueléticos em que esta espécie frequentemente ocorre. Porém, no início da Primavera verifica-se uma multiplicação rápida e intensa das raízes, algumas das quais podem atingir comprimentos duplos da altura da planta (Bolaños *et al.*, 1984). É também neste período que se verifica um máximo surgimento de novas folhas (Martins, 1985) e se inicia a floração. Esta resposta radicular da planta é de curta duração, dado que as reservas de água que existem nestes solos rapidamente se esgotam. Assim, a área absortiva irá reduzir-se com o agravar das condições de secura no decorrer do Verão (Dias *el al.*, 1987) tal como acontece com outros arbustos de ecossistemas semelhantes.

Também a nível foliar a esteva possui mecanismos de adaptação à secura. Imediatamente antes do Verão regista-se a máxima perda de folhas (Martins, 1988), donde resulta uma redução da superfície transpirante. A alteração da orientação das folhas, que durante o Verão tendem a apresentar-se mais paralelas que perpendiculares aos raios solares (Bolaños *et al.*, 1984), permite minimizar a intercepção de energia radiante, sendo considerado um meio eficiente de reduzir a temperatura foliar e a taxa de transpiração. Simultaneamente, com o avanço do Verão, a página superior das folhas cobre-se abundantemente de lábdano, uma secreção resinosa complexa, de cheiro intenso, produzida na superfície foliar (Bolaños *et al.*, 1984). O lábdano torna as folhas viscosas e brilhantes, provocando um aumento de reflectância foliar, o que permite que a temperatura da folha esteja alguns graus abaixo da temperatura ambiente, diminuindo a perda de água por transpiração (Dias *el al.*, 1987). A camada de lábdano oferece uma resistência adicional para a difusão de vapor de água a somar à resistência cuticular. De facto, os compostos terpénicos voláteis do lábdano aumentam a concentração dos gases nos espaços intercelulares e na superfície da folha, diminuindo a evaporação da água. Para além disso, a existência de um revestimento denso (lanugem) na página inferior das folhas, juntamente com a localização dos estomas em criptas afundadas e protegidas por pêlos de revestimento, contribui para a manutenção de uma elevada humidade relativa junto à folha, mesmo se houver vento (Martins, 1985).

Ao nível dos caules, a sua completa lenhificação contribui para a redução das perdas de água, mantendo-se os caules ainda verdes também cobertos de lábdano (Dias *el al.*, 1987).

3.3.2. INTERFERÊNCIA COM OUTRAS ESPÉCIES

Dadas as características já referidas do sistema radicular, a esteva têm todas as condições para ser bem sucedida na competição com outras espécies por água e nutrientes, em ambientes onde estes são predominantemente escassos.

Por outro lado a esteva consegue desviar a pressão alimentar e patogénica para outras espécies. De facto, reconhecem-se ao lábdano propriedades antiherbívoras, antibióticas, antifitófagas e fungistáticas (Dias *el al.*, 1987), o que contribuirá para uma maior incidência de pressão alimentar e de pragas nas espécies acompanhantes da esteva.

Por outro lado a esteva produz e liberta compostos alelopáticos[6] voláteis na Primavera e Verão, bem como outros compostos hidrossolúveis que são lexiviados no Outono, os quais possuem uma elevada capacidade inibitória do crescimento radicular (Dias *el al.*, 1987), explicando-se também assim o reforço da dominância desta espécie sobre outras possíveis.

3.3.3. ADAPTAÇÃO AO FOGO

O ciclo reprodutivo da esteva, que se conclui antes do início da estação seca, envolve a produção de um elevado número de sementes. Estas sementes têm no solo um comportamento típico, apresentando germinações baixas, relativamente ao número de sementes existentes no solo, mas sendo este comportamento substancialmente alterado após a passagem de um fogo, tendo-se verificado aumentos de 20 vezes (Borges, 1986). Por isso se considera o género Cistus como activamente pirófito, sendo um importante constituinte do recobrimento vegetativo que se impõe após a passagem de um fogo.

O aparente estímulo da germinação pode ser atribuído a: (i) ruptura mecânica do tegumento envolvente da semente; (ii) aumento da razão entre radiações vermelho/infra-vermelho por remoção do coberto vegetal, com o consequente estímulo do sistema responsável pela indução da germinação e (iii) inactivação ou destruição de compostos alelopáticos existentes no solo (Margaris, 1981).

---

[6] Alelopatia: segundo a definição de Molish (1937), o termo refere-se a interacções bioquímicas, inibitórias ou estimulatórias, entre todos os tipos de plantas, incluindo microrganismos.

3.4. UTILIZAÇÃO

Apesar dos estevais serem tradicionalmente considerados como inúteis, Dias *et al.* (1989) sugerem algumas utilizações mais ou menos viáveis para a esteva. É claro que, não constituíndo nenhuma das utilizações por si só uma fonte de rendimento muito elevada, mas tendo em conta as particularidades sócio-económicas de Aljustrel, sugere-se a simultaniedade de vários tipos de aplicações:

- *Apicultura e Pólen*: apesar do período de floração da esteva ser relativamente curto, existe sempre a possibilidade desta ser utilizada para apicultura itinerante ou então, para extracção do polén para uso directo na alimentação. Apesar deste hábito alimentar não fazer parte do regime alimentar dos portugueses, poderá efectuar-se a sua exportação para mercados onde já é utilizado;

- *Indústria Farmacêutica*: a utilização medicinal de compostos produzidos pela esteva é já bastante antiga e generalizada (Bolaños *et al.*, 1984), tendo constituído uma componente importante da farmacopeia tradicional, difícil de avaliar. São também reconhecidas ao lábdano produzido pela esteva certa actividades antibióticas específicas contra bactérias, fungos e vírus. Poderia pois ser investigada a possibilidade da utilização de certos compostos aí existentes para a produção de determinados medicamentos. Todavia sabe-se que hoje em dia nesta indústria se aposta muito mais em produtos sintéticos do que em naturais, mas poderá ser uma possibilidade a explorar;

- *Indústria de Perfumaria*: o lábdano, não necessariamente o de esteva, é utilizado como fonte de óleos essencias a utilizar neste tipo de indústria. Neste caso, o investimento teria que ser feito de forma a possibilitar a sua extracção e exportação;

- *Combustível*: a utilização da esteva como fonte energética é muito antiga, tendo desempenhado no passado um papel importante nos recursos combustíveis do Sul do País. Actualmente esta utilização da esteva encontra-se quase abandonada, excepto em algumas indústrias tradicionais como por exemplo a olaria. No entanto, e dada a recente valorização

dos recursos endógenos, a utilização da esteva com este objectivo poderá ser revalorizada, inclusivé como produto para exportação;

- *Estudo*: a esteva constitui, pelas suas características únicas, um objecto de estudo do maior interesse, como exemplo de uma espécie Mediterrânica que, com uma economia de meios extraordinária, consegue sobreviver em condições extremas. Será pois de considerar de interesse o seu estudo, fomentando-o, de forma a melhor conseguir caracterizar o ecossistema Mediterrânico.

4. OS METAIS NO SISTEMA SOLO-PLANTA

4. OS METAIS NO SISTEMA SOLO-PLANTA

4.1. CRITÉRIOS DE CLASSIFICAÇÃO DOS METAIS

Quando se fala no papel dos metais nas interacções solo-planta, não se está, certamente, a utilizar a definição clássica do metal, que se refere quase exclusivamente às propriedades físicas do seu estado elementar (maleabilidade, ductibilidade, condutividade, etc.), o que é bastante irrelevante para este propósito, sendo neste caso mais adequada a sua *classificação funcional*. Porém, é necessário levar em linha de conta que esses termos funcionais possuem limitações, sendo bastante imprecisos e utilizados com arbitrariedade conforme o autor. Muitas das categorias sobrepõem-se, tornando difícil escolher o termo certo para utilizar em determinado contexto. Apresentam-se de seguida algumas definições funcionais comuns, utilizadas para classificar metais em estudos bioambientais (Phipps, 1981):

Metal: O metal pode ser definido pelas propriedades físicas do seu estado elementar, mas é melhor identificado através de algumas das suas propriedades químicas. O termo é utilizado indiscriminadamente para se referir ao elemento ou a compostos desse elemento (e.g., "...a absorção de cobre por..." não distingue a forma no qual o metal é absorvido.

Metal essencial: Designa-se por metal essencial aquele que é necessário no ciclo de vida completo do organismo, e cuja ausência produz sintomas específicos de deficiência, ultrapassáveis apenas pela administração desse metal. O efeito do metal no organismo pode ser estudado utilizando uma curva de dose-resposta (Figura 4.1.).

Metal tóxico: Todos os metais são tóxicos, mas o grau de toxicidade varia enormemente de metal para metal e de organismo para organismo. A toxicidade, tal como a essencialidade, pode ser definida na forma de uma curva de dose-resposta, correspondendo a toxicidade a doses superiores às usualmente consideradas essenciais (Figura 4.1.).

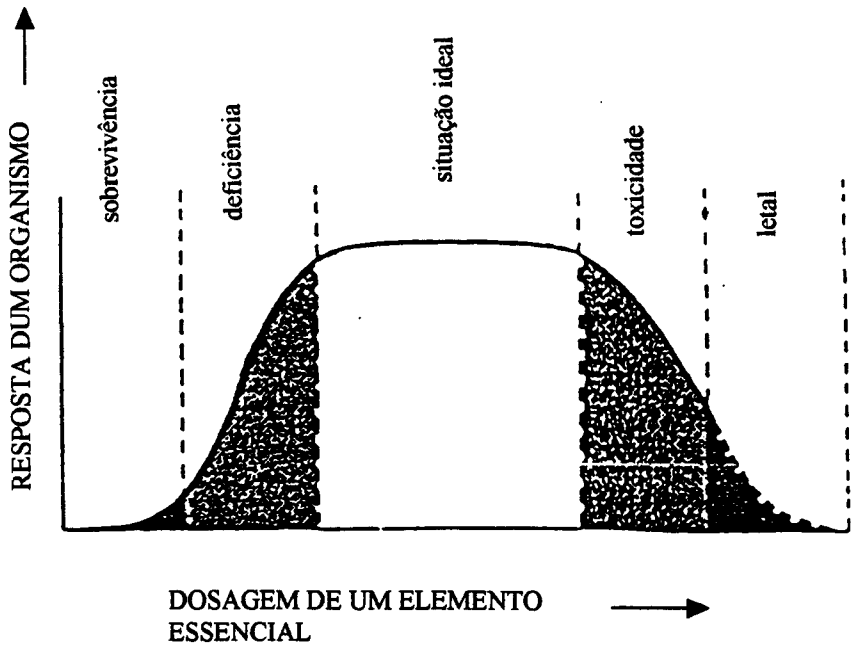


Figura 4.1. Curva de resposta de um organismo em função da dose de metal a que este está exposto (Fieden, 1984).

Metal pesado: Trata-se de um termo muito impreciso e que pode levantar grandes objecções! É originalmente um termo baseado na densidade do elemento, o que possui um significado a nível biológico pouco significativo. Hoje em dia utiliza-se, embora de forma não consensual, para designar metais com número atómico > 20. É um termo erradamente utilizado com uma conotação perjurativa de poluição e toxicidade, mas que é, por conveniência de utilização, amplamente utilizado por muitos autores.

Metal disponível: Diz-se daquele que se encontra na forma passível de ser assimilado pelo organismo vivo. A quantidade de metal disponível é avaliada através da *biodisponibilidade*.

Metal traço: Um metal que se encontra em baixas concentrações, alguns ppm ou concentrações inferiores, numa determinada fonte específica, por exemplo, solo, planta, água, etc.

Micronutriente: Metal que é necessário, a nível nutricional, em pequenas quantidades para um determinado organismo.

Neste trabalho serão empregues alguns destes termos, dependendo do contexto da sua aplicação. Tentar-se-á, todavia, evitar a utilização da designação metal pesado, excepto

quando a referência ao autor assim o imponha. Por outro lado, dar-se-á especial preferência ao termo metal, ou então metal tóxico, porque, apesar da toxicidade ser um termo que necessita de concretização em termos de organismo/metal/quantidade, neste trabalho referem-se, duma maneira geral, níveis de concentração de metais em solos que são tóxicas para a maioria das plantas. Por isso, embora de uma forma um pouco abusiva, será este o termo geralmente empregue para facilidade de descrição.

4.2. FONTES, QUANTIDADES E FORMAS DE METAIS TÓXICOS NOS SISTEMAS SOLO-PLANTA

Os metais estão presentes nos solos como componentes resultantes de fenómenos naturais ou como consequência de actividades humanas. Indústrias extractivas de minérios (Dudka *et al.*, 1995; Amonoo-Neizer *et al.*, 1995; Walder *et al.*, 1995; Brandvold *et al.*, 1995), fundições de metais (Rebele *et al.*, 1993: Lacatusu *et al.*, 1995), indústrias (electrodeposição, plásticos, têxteis, microelectrónica, refinarias, etc.) (Ustyak *et al.*, 1995), exaustão de partículas de gases de motores, centrais de produção de energia, agricultura intensiva (Esser, 1995), efluentes e resíduos municipais (Giordano *et al.*, 1983; Gigliotti *et al.*, 1996), são actividades humanas que promovem contaminação com metais tóxicos no solo. Há que referir, em adição às fontes antropogénicas de metais, que existem disseminadas um pouco por todo o planeta, fontes naturais, como sejam depósitos de minérios e rochas, contendo quantidades relativamente elevadas de metais, os quais, ao longo do tempo, se vão desgastando pela acção de agentes erosivos, e disseminando no ambiente em redor (Ross, 1994).

Porém, um ambiente poluído não significa necessariamente ausência de crescimento de algum tipo de vegetação. A composição elementar das plantas é, no entanto, muito diferente da dos solos em que estas crescem, podendo apresentar ou não alguma relação com ela. Muitas destas diferenças podem ser atribuídas à capacidade que as plantas têm de fixar carbono do ar e de absorver, de forma diferencial, macro- e micro-nutrientes essenciais a partir do solo, entre os quais metais pesados. Baker (1983) descreveu as plantas como "... mineiras de [nutrientes] da crusta terrestre...", o que é uma expressão muito elucidativa do facto das plantas serem altamente selectivas para todo o tipo de nutrientes inorgânicos (Kumar *et al.*, 1995).

Na Tabela 4.1. apresentam-se intervalos de concentração normais e tóxicas de alguns metais traço no solo e nas plantas. Embora possa parecer que existem contradições e erros na elaboração dessa Tabela, o facto é que ela foi organizada como tentativa de sistematização de todos os dados publicados. Como estes se referem a uma grande variedade de ecossistemas e espécies vegetativas diferentes, os valores encontrados também abarcam uma vasta gama de concentrações, em que os intervalos de concentrações normais e tóxicas se podem por vezes sobrepor.

Tabela 4.1. Intervalos de concentração típicos para alguns metais traço no solo e nas plantas: concentrações normais e valores considerados tóxicos (Ross, 1994).

	Solo		**Planta**	
Elemento	Intervalo de concentrações normal (total) (mg/kg peso seco)	Intervalo de concentrações considerado tóxico (total) (mg/kg peso seco)	Intervalo de concentrações normal (mg/kg peso seco)	Intervalo de concentrações em plantas contaminadas (mg/kg peso seco)
Cr	5-1000	75-100	0,03-15	5-30
Mn	200-2000	1500-3000	15-1000	300-500
Co	1-70	25-50	0,05-0,5	15-50
Ni	10-1000	100	0,02-5	10-100
Cu	2-100	60-125	4-15	20-100
Zn	10-300	70-400	8-400	100-400
Cd	0,01-7	3-8	0,2-0,8	5-30
Sn	<5	50	0,2-6,8	60
Hg	0,02-0,2	0,3-5	0,005-0,5	1-3
Pb	2-200	100-400	0,1-10	30-300

Os metais no ambiente do solo existem como componentes de diferentes fracções: iões na solução do solo; iões metálicos especificamente adsorvidos em constituintes inorgânicos do solo, nomeadamente argilas; metais ligados a compostos orgânicos; na forma de compostos precipitados ou insolúveis; e metais na estrutura cristalina de minerais (Salt *et al.*, 1995). A fonte imediata de metais para a planta é a solução do solo. Porém, existe ainda pouca informação acerca da sua composição, especialmente porque os metais se encontram nela em concentrações micromolares, estando em equilíbrio com os iõs especificamente adsorvidos e ligados à matéria orgânica.

Os iões metálicos raramente estão presentes na solução do solo como iões simples, uma vez que eles são levados a formar complexos, tanto com ligandos orgânicos como com

ligandos inorgânicos. Na Tabela 4.2. listam-se as principais formas químicas previstas em solos aeróbios em condições ácidas e alcalinas, sendo a ordem da esquerda para a direita relativa a concentração decrescente.

Tabela 4.2. Principais formas químicas dos elementos traço em soluções de solos ácidos e alcalinos (Davies *et al.*, 1988).

Metal	Solos ácidos	Solos alcalinos
Mn (II)	Mn^{2+}, $MnSO_4$, Org*	Mn^{2+}, $MnSO_4$, $MnCO_3$, $MnHCO_3^+$
Ni (II)	Ni^{2+}, $NiSO_4$, $NiHCO_3^+$, Org*	$NiCO_3$, $NiHCO_3^+$, Ni^{2+}
Cu (II)	Org*, Cu^{2+}	$CuCO_3$, Org*
Zn (II)	Zn^{2+}, $ZnSO_4$	$ZnHCO_3$, $ZnCO_3$, Zn^{2+}, $ZnSO_4$
Cd (II)	Cd^{2+}, $CdSO_4$, $CdCl^+$	Cd^{2+}, $CdCl^+$, $CdSO_4$, $CdHCO_3^+$
Pb (II)	Pb^{2+}, Org*, $PbHCO_3^+$	$PbCO_3$, $PbHCO_3^+$, $Pb(CO_3)_2^{2-}$, $PbOH^+$

Nota: Org*: Metal complexado com a matéria orgânica do solo.

Não obstante o número sempre crescente de locais contaminados com metais, os métodos mais comuns para remover os metais pesados em excesso no solo são muito dispendiosos, fazendo com que a sua utilização seja muito limitada. As abordagens correntes para o tratamento de solos contaminados com metais tóxicos são: (1) *Remoção de terras*: implica a escavação, transporte e deposição de solos contaminados em locais de armazenamento de resíduos perigosos; (2) *Fixação*: processamento químico dos solos de forma a imobilizar os metais, usualmente seguido pelo tratamento da superfície do solo de maneira a impermeabilizá-la; e (3) *Lexiviação*: utilização de soluções ácidas, ou com propriedades lexiviantes, de forma a provocar a desadsorção e lexiviação dos metais do solo, seguido pelo recobrimento do local com uma camada de solo limpo (Williamson, 1981; Salt *et al.*, 1995). Qualquer uma destas abordagens envolve grandes orçamentos, com a desvantagem adicional de os próprios métodos de tratamento poderem implicar outras perturbações ambientais, como sejam a perda da actividade biológica dos solos tratados.

Mais grave ainda do que o tratamento, contínua a ser o simples abandono das áreas afectadas, como acontece na maioria das explorações de minas abandonadas, ficando estas áreas expostas a uma lexiviação contínua por efeitos erosivos, aumentando cada vez mais o seu raio de influência.

4.3. FITORREMEDIAÇÃO

As áreas contaminadas, de forma natural ou antropogénica, possuem por vezes uma flora característica, que viceja nestes locais ricos em metais. Algumas destas espécies podem acumular elevadas quantidades de metais tóxicos a níveis que excedem o teor existente nos solos. Encontram-se referências a plantas acumuladoras de níquel, cobre, manganês, chumbo, zinco e selénio (Farago *et al.*, 1992; Ross, 1994; Baker *et al.*, 1994; Brown *et al.*, 1994; Kumar *et al.*, 1995; Salt *et al.*, 1995; Varennes *et al.*, 1996; Kramer *et al.*, 1996). Esta propriedade das plantas é já utilizada como indicador de poluição ambiental específica (Aksoy *et al.*, 1996; Al-Shayeb *et al.*, 1995) ou então, aproveitando a sua associação com depósitos específicos de minérios, muitas plantas metalófitas são inclusivé utilizadas na sua prospecção (Legittimo *et al.*, 1995). Para além disso, desde há algum tempo que se põe a hipótese desta propriedade poder também ser bem explorada para a recuperação de solos muito contaminados por metais, se for identificada uma planta com essas características, que possa ser facilmente cultivada nesses solos (Kumar *et al.*, 1995).

Durante muito tempo, a capacidade das plantas para acumular metais foi considerada de forma negativa. Situadas na base de muitas cadeias alimentares naturais, as plantas acumuladoras de metais eram, directa ou indirectamente, responsáveis pela entrada de uma elevada proporção de metais tóxicos na dieta humana e de alguns animais. Apesar de alguns desses metais serem essenciais para a vida, a sua acumulação excessiva nos organismos vivos é sempre tóxica. O perigo de alguns metais, como por exemplo o Pb, é agravada pela sua persistência quase definitiva no ambiente (Kumar *et al.*, 1995).

Só muito recentemente a utilidade das plantas acumuladoras de metais tem sido compreendida em toda a sua dimensão, dando origem a uma nova tecnologia conhecida por fitorremediação, biorremediação, biorreconversão ou "remediação verde", como também a designaram Baker *et al.* (1994). Salt *el al.* (1995), definem fitorremediação como a utilização das plantas para a limpeza do ambiente, e consideram que a fitorremediação de ambientes poluídos em metais pesados pode ser subdividida em três campos de aplicação: (1) *fitoextracção*, na qual plantas acumuladoras de metais são utilizadas no transporte e concentração de metais do solo para partes da planta que possam ser colhidas, nomeadamente as suas folhas; (2) *rizofiltração*, na qual as plantas acumuladoras de metais absorvem, precipitam e concentram metais tóxicos a partir de efluentes poluídos; e (3)

fitoestabilização, na qual plantas tolerantes a metais pesados são utilizadas na revegetação de áreas muito contaminadas com metais, reduzindo a mobilidade dos metais pesados, diminuindo por isso os riscos de uma maior degradação ambiental por lexiviação dos metais para águas superficiais e subterrâneas, para além do espalhamento de partículas pelo vento.

Como neste estudo o processo que poderá aplicar-se parece estar mais relacionado com a fitoextracção e/ou fitoestabilização, estes processos serão referidos seguidamente de forma mais detalhada.

4.3.1. FITOEXTRACÇÃO

A planta óptima para um processo de fitoextracção deve não só tolerar e acumular teores elevados de metais tóxicos nos orgãos que possam ser colhidos (principalmente folhas), como também possuir uma rápida taxa de crescimento e a capacidade de produzir um elevado rendimento em biomassa (Kumar *et al.*, 1995). Neste processo podem ser utilizadas várias culturas/colheitas sequenciais de plantas acumuladoras de forma a reduzir as concentrações de metais nos solos até níveis aceitáveis para o ambiente. Os resíduos das plantas secos, calcinados ou compostos, altamente ricos em metais tóxicos, podem ser isolados como resíduos perigosos, e tratados como tal, ou então reciclados para lhes serem retirados os metais (Baker *et al.*, 1994).

Existem muitas vantagens em utilizar as plantas acumuladoras de metais na sua remoção de solos contaminados: baixos custos; produção de material vegetal rico em metais e reciclável; aplicável a uma gama alargada de metais tóxicos e radionuclídos; perturbação ambiental mínima; eliminação de produção de resíduos secundários gasosos ou líquidos que outros métodos envolvem; e aceitação pública (Kumar *et al.*, 1995).

Apesar da pesquisa sobre o processo de fitoextracção estar ainda numa fase embrionária, ensaios de campo em pequena escala, envolvendo plantas selvagens acumuladoras de metais, colhidas em locais contaminados, demonstraram a sua exequibilidade. Foi o que se pretendeu com o primeiro estudo de pesquisa em campo utilizando plantas selvagens acumuladoras de Ni e Zn, a crescer em solos contaminados com metais pesados pela aplicação continuada de lamas provenientes de Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR) (Baker *at al.*, 1994). Os autores utilizaram plantas acumuladoras de Zn: a *Thlaspi caerulescens*, *Cochlearia pyrenaica* e várias espécies do

género *Alyssum*. No entanto, apesar de se ter demonstrado com este estudo que o processo é aplicável, mesmo a planta com um maior potencial para acumulação de Zn identificada, a *T. caerulescens*, demoraria 13 a 14 anos de cultivação continuada para baixar a concentração de Zn no solo de 444 mg/kg até 300 mg/kg (valor imposto pela Comissão das Comunidades Europeias, 1986). Isso verifica-se porque, infelizmente, a maioria das plantas acumuladoras de metais identificadas até ao momento são de crescimento lento, pequenas e/ou daninhas, que produzem uma quantidade diminuta de biomassa e que possuem necessidades de crescimento e características desconhecidas. Ernst (1996), alerta exactamente para o mesmo problema: consegiu demonstrar experimentalmente que os solos com uma contaminação muito grande em metais podiam ser revegetados utilizando plantas resistentes a metais, mas, a sua capacidade de descontaminação é restrita devido ao seu baixo rendimento em biomassa. Por isso, muito do esforço para desenvolver a fitoextracção tem sido concentrado na identificação de culturas conhecidas, ou espécies com elas relacionadas, que possam acumular metais pesados, enquanto produzem um elevado rendimento em biomassa como resposta a estratégias agrícolas bem estabelecidas. Uma atenção particular tem sido dada às culturas relacionadas com a família Brassicaceae (grupo a que pertencem as couves) que têm ligação com muitas das plantas selvagens acumuladoras de metais conhecidas até ao momento. O Pb é utilizado inicialmente na maioria dos estudos, devido à sua importância como poluente ambiental (Cook *et al.*, 1996). Para além disso, o Pb encontra-se fortemente ligado na maioria dos solos, uma propriedade que o torna um metal interessante, como desafio, para fitoextracção (Kumar *et al.*, 1995).

Assim, Kumar *et al.* (1995) identificaram várias espécies da família das Brassicaceae, que constituem culturas com elevado rendimento em biomassa, que acumulam eficientemente Pb e outros metais pesados. Caracterizaram os parâmetros biológicos da acumulação de metais nas raízes e folhas, e avaliaram a potencial utilização dessa cultura em estratégias de fitoextracção. Enquanto que todas as culturas de Brassicaceae testadas (*B. nigra, B. oleracea, B. campestris, B. carinata, B. juncea, e B. napus*) acumulavam chumbo, algumas estirpes de *Brassica juncea* (L.) mostraram uma grande capacidade de acumular Pb nas raízes e de o transportar para as folhas (108,3 mg Pb/g peso seco nas raízes e 34,5 mg Pb/g peso seco nas folhas). *B. juncea* mostrou também ser capaz de concentrar Cr, Cd, Ni, Zn, e Cu nas folhas: 58, 52, 31, 17, e 7 vezes mais,

respectivamente, do que na solução fertilizante contendo sulfatos e fosfatos utilizada na sua adubação.

Salt *et al.* (1995), em trabalho posterior, compararam as capacidades de acumulação de metais (Cd, Cu, Cr, Ni, Pb e Zn) nas folhas da *B. juncea* e da espécie acumuladora selvagem *T. caerulescens* cultivadas em idênticas circunstâncias. Para todos os metais, excepto o Cd, a razão da concentração do metal nos tecidos da planta em relação à concentração inicial do metal na solução de tratamento era maior para a *T. caerulescens* do que para a *B. juncea*. Esta comparação directa demonstrou a capacidade da *T. caerulescens* para acumular maiores quantidades de Zn e Ni nas suas folhas quando comparada com a *B. juncea*. No entanto, a *B. juncea* produz, pelo menos, 20 vezes mais biomassa do que a *T. caerulescens* em condições de campo, dando àquela a possibilidade de remover uma maior quantidade de metal numa única colheita. Brown *et al.* (1994) demonstraram que a *T. caerulescens*, quando comparada com outras duas espécies de plantas, *Silene vulgaris* L. e *Lycopersicon esculentum* L. (tomateiro), é mais resistente a efeitos tóxicos de Zn e Cd, conseguindo transportar uma maior quantidade desses metais do solo para as suas folhas.

Porém, a menos que sejam descobertas e empregues práticas agrícolas especiais, de forma a tornar os metais do solo mais disponíveis para a planta, espera-se que os coeficientes de fitoextracção para as plantas crescidas no campo sejam muito mais baixos do que os obtidos em trabalhos de laboratório, em que se adiciona o metal a estudar na solução nutritiva. Por exemplo, o Pb no solo liga-se a argilas e a matéria orgânica, encontrando-se também em inclusões na forma precipitada, o que torna uma fracção significativa de Pb indisponível para ser absorvida pelas raízes das plantas crescidas no campo (Kumar *et al.*, 1995).

4.3.2. FITOESTABILIZAÇÃO

Os solos muito poluídos por metais pesados, principalmente os que se encontram nas proximidades de indústrias de extracção de minérios, apresentam-se na maioria das vezes desprovidos de vegetação devido aos efeitos tóxicos dos metais. Os solos estéreis são presa fácil para os agentes erosivos, levando rapidamente à disseminação dos poluentes no ambiente circundante, por lexiviação das águas da chuva ou por intermédio do vento, que aumentam a cada dia o raio de acção do agente de poluição (Williamson, 1981). Uma

solução muito simples para a estabilização destas áreas poluídas seria a sua revegetação com espécies vegetativas tolerantes.

Uma planta adequada a um processo de fitoestabilização é aquela que, para além de tolerar elevadas concentrações de metais tóxicos no solo, é capaz de os tornar mais inofensivos por absorção através da raíz, precipitação ou redução. Para além disso, estas plantas devem concentrar pouco metal nas suas folhas, de forma a que o material colhido não tenha que ser tratado como resíduo perigoso (Salt *et al.*, 1995).

O estabelecimento e manutenção de vegetação deve fazer parte dos planos de recuperação de zonas afectadas por poluição de indústrias de extracção de minérios. No entanto, para que tal seja possível, é necessário perceber muito bem os constrangimentos físico-químicos e biológicos ao crescimento das plantas, de forma a poder tornar possível o seu crescimento nesses solos. De facto, estes possuem características muito adversas ao crescimento de plantas, no que se refere a: textura e estrutura; capacidade de retenção de água; estado nutritivo; pH; existência de metais tóxicos em elevadas concentrações e salinidade (Williamson, 1981). Por isso, para que qualquer plano de fitoestabilização seja aplicável, é necessário em primeiro lugar efectuar um melhoramento das condições do solo a revegetar. A possibilidade de adição de lamas de ETAR, e também de produtos de compostagem de resíduos sólidos, a este tipo de solo tem sido muito estudada (Rodgers *et al.*, 1995; Pichtel *et al.*, 1994). De facto, aquelas permitem melhorar as propriedades físico-químicas dos solos por: (i) adição de nutrientes para o crescimento das plantas; (ii) aumento do teor em húmus e pH; e (iii) aumento da capacidade de retenção de água. Verifica-se que os solos tratados com estas lamas possuem uma capacidade mais elevada para produção de biomassa vegetal do que os solos não tratados (Rodgers *et al.*, 1995).

O recobrimento vegetativo deve ser feito, preferencialmente, com espécies endémicas, porque só essas possuem a necessária adaptação ao clima, para além de tolerância aos níveis de metais tóxicos existentes no local. Para a estabilização de zonas poluídas por escombreiras de minas na zona de Liverpool, na Grã-Bretanha, Smith *et al.* (1979) utilizaram espécies vegetativas autóctones, resistentes aos metais. Utilizando técnicas de cultivo e fertilização adequadas, foram capazes de estabilizar o local, estabelecendo um excelente recobrimento vegetativo. Com base nestes estudos, encontram-se presentemente comercializadas em Inglaterra três variedades de gramíneas adaptadas a climas temperados: *Agrostis tenuis* (variedade Goginan) para solos ácidos com

contaminação Pb/Zn, *Festusca rubra* (variedade Merlin) para solos calcários com contaminação Pb/Zn, e *Agrostis tenuis* (variedade Parys) para solos com contaminação por Cu (Williamson, 1981). No entanto, existe uma grande necessidade de descobrir espécies vegetativas resistentes a climas tropicais, sub-tropicais e áridos, em que as espécies mencionadas não crescem convenientemente.

De Koe (1994), analisou os teores em metais pesados e arsénio nos solos e plantas (*Agrostis castellana* e *Agrostis delicatula*) de 15 locais próximos de minas, no Noroeste de Portugal. A partir deste estudo verificou que estas eram espécies resistentes a elevadas concentrações a metais e arsénio, adequadas para planos de revegetação a desenvolver naquela zona do País.

4.4. A BIODISPONIBILIDADE DOS METAIS NO SOLO

A eficácia da fitoextracção para a remediação de solos contaminados com metais está altamente dependente da disponibilidade dos metais para serem absorvidos pela planta. Os metais no ambiente do solo existem, como foi referido atrás, como componentes de diferentes fracções: (1) iões metálicos livres ou complexos solúveis desses iões na solução do solo; (2) iões metálicos a ocupar locais de permuta iónica e especificamente adsorvidos em constituintes inorgânicos do solo; (3) metais ligados a compostos orgânicos; (4) na forma de compostos precipitados ou insolúveis, nomeadamente óxidos, carbonatos e hidróxidos, e (5) metais na estrutura cristalina de minerais. Os metais contaminantes no solo originados por fonte antropogénica encontram-se mormalmente na forma (1) - (4), enquanto que o metal na fracção (5) é indicativa de poluição de fundo inerente à origem geológica desses solos. O maior obstáculo que se põe à fitoextracção é que apenas a fracção (1) e, possivelmente, alguns componentes da fracção (2) e (3) se encontram na forma biodisponível para as plantas (Salt *et al.*, 1995).

Para além disso, as plantas variam muito na quantidade de metais pesados que retiram do solo, quer de espécie para espécie, quer ao longo de vários estádios de crescimento, com as condições ambientais, etc. (Jones *et al.*, 1981), apresentando absorções diferentes para o mesmo tipo de metal, consoante as características do solo em que se encontram (Vágó *et al.*, 1996).

4.4.1. AUMENTO DA BIODISPONIBILIDADE DE METAIS NO SOLO

Como se disse, a manipulação dos solos de forma a aumentar a biodisponibilidade dos metais presentes é crítica numa estratégia de fitoextracção. Porém, pouco se sabe sobre estratégias para aumentar a biodisponibilidade dos metais no solo, uma vez que, muita da investigação conduzida até hoje pretendia justamente o contrário: como diminuir a biodisponibilidade dos metais nos solos de forma a eliminar ou minimizar os seus efeitos tóxicos (Salt *et al.*, 1995).

A mobilidade, actividade e biodisponibilidade do metal, e dos compostos que ele pode formar, podem ser influenciados por um variado número de factores: pH, temperatura, composição química, condições redox do solo e interacções entre espécies iónicas (Farago *et al.*, 1992). Será através do controle desses factores que se conseguirá aumentar a sua biodisponibilidade, e como tal, aumentar a eficácia do processo de fitoextracção.

O pH é um factor importante para controlar o valor da solubilidade dos metais no solo. Fenómenos de quelação e de adsorção superficiais (em argilas e óxidos hidratados), dependem, entre outros factores, do pH do solo, e isto por seu turno afecta a disponibilidade de nutrientes e de elementos tóxicos. Numerosos estudos mostraram que o abaixamento do pH do solo provoca uma diminuição da quantidade de metais adsorvidos, ou precipitados sob a forma de hidróxidos aumentando consequentemente a quantidade do metal na solução do solo (Ross, 1994). Mantendo um pH moderadamente ácido no solo, com a utilização por exemplo de fertilizantes à base de amónio ou acidificantes, consegue-se um aumento da biodisponibilidade e, como tal, da absorção de metais pela planta (Salt *et al.*, 1995).

Outra estratégia para aumentar a biodisponibilidade de metais tem sido a utilização de agentes complexantes. A formação de complexos com o metal previnem a sua precipitação e adsorção, mantendo assim o metal livre para ser absorvido pela planta. A adição de agentes complexantes ao solo liberta metais para a solução, que antes se encontravam adsorvidos, permitindo a dissolução de óxidos de Fe e Mn, e a dissolução de alguns compostos precipitados (Salt *et al.*, 1995). Huang *et al.* (1996) demonstraram que a quantidade de Pb absorvido por plantas a crescer em solos tratados com agentes complexantes para o chumbo aumentava bastante. Neste caso o aumento foi de 40 mg/kg, de Pb nas folhas das plantas a crescer em solo sem tratamento, para 10 600 mg/kg de Pb

nas plantas a crescer nos solos tratados com o agente complexante. Por outro lado, estando o Pb numa forma complexada, é mais inócuo para a planta uma vez absorvido, permitindo que maiores quantidades sejam absorvidas sem que se verifiquem efeitos nocivos para a planta.

Dado que a maior parte dos metais nos solos se encontram ligados ou adsorvidos em óxidos, há a possibilidade de aumentar a quantidade de metais biodisponíveis no solo por dissolução desses óxidos. Muitas plantas são capazes de libertar para o solo agentes redutores, nomeadamente ácidos orgânicos, através das suas raízes, de forma a aumentar a solubilidade dos metais por variação do seu estado de oxidação. Assim, uma outra estratégia para aumentar a biodisponibilidade do metal do solo será através da adição de ácidos orgânicos ou de outros agentes redutores (Salt *et al.*, 1995).

Também é possível, em alguns casos, aumentar a absorção de metais pela planta utilizando-a em combinação com os microrganismos do solo. É sabido que a absorção de certos nutrientes minerais, como sejam o Fe e o Mn, pode ser facilitada pelos microrganismos na rizosfera. Pensa-se que um determinado número de microrganismos, seleccionados em meios de cultura feitos a partir de solos contaminados por metais pesados, podem estimular a absorção de metais por plantas, através de uma série de complexas reacções bioquímicas de quelação, redução, solubilização, etc. Por exemplo, várias estirpes de *Pseudomonas* e de *Bacillus* foram capazes de aumentar a quantidade total de Cd acumulado por plantas de *B. juncea* criadas em viveiro. Assim, povoando a rizosfera com esse tipo de microrganismos deve ser possível aumentar a absorção de metais pesados pela planta a partir dos solos durante o processo de fitoextracção (Salt *et al.*, 1995).

4.4.2. AVALIAÇÃO DA BIODISPONIBILIDADE DOS METAIS NO SOLO

As fracções de metal que são solúveis na solução do solo, ou extractáveis para esta sob determinadas condições, são consideradas disponíveis. A quantidade de metal disponível é mais importante para o estado nutricional e toxidade de uma planta do que a quantidade de metal total.

A avaliação dos metais disponíveis para a planta pode ser realizada utilizando *extractantes*. Os extractantes são geralmente soluções diluídas (< 1 M) de ácidos orgânicos ou minerais, sais simples e agentes complexantes orgânicos ou inorgânicos. Eles são

geralmente utilizados com três finalidades diferentes (Davies *et al.*, 1988). Historicamente, a primeira, e que continua ainda a ser a mais importante utilização, é na de avaliação do estado nutritivo do solo (confirmar a deficiência num determinado nutriente que se segue à observação de um crescimento anómalo ou identificar os solos em que se espera obter um melhor rendimento por aplicação de um micronutriente como fertilizante). A segunda utilização é prever a absorção de elementos traço pelas culturas, o que é especialmente importante nos sítios contaminados por elementos tóxicos, como por exemplo o chumbo ou o arsénio. Uma terceira utilização é no fraccionamento químico do solo para identificar e avaliar as principais formas químicas de micronutrientes e de metais tóxicos. Os mesmos extractantes são utilizados para qualquer uma destas finalidades e a utilização de qualquer um deles não se baseia em nenhum fundamento teórico aplicável à totalidade dos casos. Porém, apesar do carácter empírico associado à sua utilização, estes extractantes têm-se revelado de grande interesse prático para qualquer dos estudos anteriores, obviando o problema de não haver nenhum método de medição directo para a biodisponibilidade. Alguns dos reagentes mais vulgarmente utilizados encontram-se listados na Tabela 4.3., juntamente com uma indicação de qual a fracção química que se supõe que eles extraíam. A ordem descendente pela qual se apresentam os extractantes na Tabela tem a ver com a eficiência crescente de extracção do metal da amostra de solo, de forma que, uma solução que extrai, por exemplo, o metal da matéria orgânica no solo, também extrairá o metal da solução do solo e a fracção permutável.

Apesar do resultado de cada método poder ser influenciado por factores experimentais, como sejam a duração da extracção, a razão de volumes extractante/sólido e o pH, os métodos têm sido utilizados com sucesso por alguns autores. Dos muitos estudos encontrados na bibliografia apenas se referirão alguns daqueles cujas soluções extractantes tenham alguma coisa a ver com as utilizadas neste trabalho, que se procurou serem as de maior consenso.

Num estudo comparativo de quatro extractantes: 0,1 M HCl; 1 M HCl; 0,5 M ácido acético; e 0,5 M acetato de amónio + 0,5 M acetato de amónio + 0,02 M EDTA a pH 4,65, Cala *et al.* (1989) demonstraram que o último era o mais indicado como extractante para o Pb, Cu e Zn, enquanto que o 1 M HCl era o mais apropriado para o Cd, Ni e Cr.

Para a extracção de metais complexados com a matéria orgânica do solo utilizam-se normalmente agentes complexantes relativamente fortes: soluções de EDTA ou DTPA,

Tabela 4.3. Alguns extractantes comuns para determinar a composição química das várias fracções dos solos (Davies *el al.*, 1988).

Fracção do solo	**Extractante comum**
Solução do solo	H_2O; 0,01 M $CaCl_2$
Facilmente trocável ou permutável	0,5 M CH_3COONH_4; 0,2 M $MgSO_4$
	0,1 M NH_4Cl; 1 M NH_4NO_3
Especificamente adsorvido	0,5 M CH_3COOH; 0,1 M HCl;
	0,1 M HNO_3
Ligado à matéria orgânica	0,05 M EDTA*; 0,05 M EDDHA**;
	0,005 M DTPA*** + 0,1 M TEA[§] + 0,01 M $CaCl_2$
Ligado a óxidos hidratados	1 M CH_3COONH_4 + 0,002 M $C_6H_6O_2$[§§];
	0,2 M $(COO)_2(NH_4)_2$ + 0,15 M $(COOH)_2$ a pH 3
Residual	HF; misturas de ácidos concentrados a quente, nomeadamente: HNO_3 + $HClO_4$; HNO_3; HNO_3 + HCl

Notas:
* EDTA: ácido etilenodiaminatetracético, ou o seu sal dissódico ou di-amónio;
** EDDHA: ácido etilenodiamina di-(-*o*-hidroxifenil acético);
*** DTPA : ácido dietilenotriaminapentacético;
[§] TEA: trietanolamina;
[§§] $C_6H_6O_2$: hidroquinona (ou 1,4-dihidroxibenzeno);
$(COOH)_2$: ácido oxálico;
$(COO)_2(NH_4)_2$: oxalato de amónio.

tamponizado com trietanolamina a pH 7,3, mas este último extrai menos Cu, Zn, Mn e outros metais pesados do que o EDTA (Ure, 1996).

Por outro lado, obtiveram-se correlações significativas entre a quantidade de metais extractáveis com uma solução de acetato de amónio 1 M, pH 7, e o conteúdo desses metais nas plantas (Ahlf, 1988; Haq *et al.*, 1980).

Garcia *et al.* (1995), mostraram que as fracções de Pb, Cu e Cd extraídas por uma solução de acetato de amónio 1 M pH 7, se correlacionavam de maneira significativa com o teor total em metais no solos (com o Zn isso não acontecia). Mas, apenas para o Cd se encontravam correlações significativas entre o teor na planta e o extraído pela solução referida.

Novozamsky *et al.* (1993) utilizaram vários tipos de soluções extractantes para estudar a biodisponibilidade em Cd, Cu, Ni e Zn para várias plantas a crescer em determinado tipo de solos. Eles concluíram ser a solução 0,01 M em $CaCl_2$ a mais eficaz para as extracções no caso estudado, porque essa solução apresentava aproximadamente a mesma concentração salina que a "solução média do solo". Em estudos mais recentes, Houba *et al.* (1996) recomendam de facto a solução 0,01 M de $CaCl_2$ como podendo ser utilizada como único extractante para estudar a biodisponibilidade de uma grande variedade de metais e macronutrientes, uma vez que esta solução possui um pH, concentração química e composição muito semelhantes às da solução do solo, tendo-se obtido valores de metal extraído que se correlacionam com o teor total na planta. A utilização de apenas uma solução extractante, em alternativa às estratégias habituais em que se utilizava praticamente uma solução extractante por cada um dos elementos a estudar, é bastante mais prática, permitindo obter bons resultados de correlação para a maioria dos metais. É também dentro desse espírito de pensamento que muitos outros autores indicam a solução de acetato de amónio 1 M como podendo ser utilizada como único extractante para uma gama alargada de macronutrientes e metais (Kennedy *et al.*, 1997). O acetato de amónio constitui um bom extractante uma vez que o ião NH_4^+ têm capacidade para se permutar com os catiões mais fracamente ligados electrostaticamente, para além do ião acetato poder evitar a readsorção ou precipitação dos iões metálicos libertados por complexação com os mesmos. No caso do $CaCl_2$ o papel atribuído ao catião é o mesmo, podendo também formar-se cloro-complexos entre o cloreto e os catiões metálicos permutados (Ure, 1996). O poder de complexação e a velocidade dessas reacções surge pois, em muitos casos, como a maneira de explicar a eficiência da extracção.

4.5. PROCESSOS BIOLÓGICOS ASSOCIADOS À ACUMULAÇÃO DO METAL NA PLANTA

Uma estratégia a longo prazo de utilização de plantas acumuladoras/resistentes a metais pesados para a fitoextracção/fitoestabilização de solos contaminados com elevadas quantidades de metais, deve implicar a tentativa de conhecer cada vez melhor os mecanismos biológicos envolvidos neste processo. A acumulação de metais nas plantas pode ser dividida em três áreas de estudo: (1) a biologia da absorção dos metais, (2) o seu

transporte ao longo da planta e (3) os mecanismos de resistência/tolerância a esses metais (Salt *et al.*, 1995).

4.5.1. COMPOSIÇÃO INORGÂNICA DAS PLANTAS

O material das plantas frescas é constituído por 80-90% de água e, dos restantes, mais de 90% é composto por C, H e O. Se o material orgânico for removido da planta seca por calcinação, os restantes 1,5% do peso total da planta fresca representam o seu conteúdo mineral. É sabido que as plantas necessitam de, pelo menos, dez elementos para o seu crescimento saudável: C, H, O, N, P, K, S, Ca, Mg, Fe, (Farago, 1986). Estes elementos, com excepção do Fe, são designados *macronutrientes*, uma vez que eles são necessários em quantidades relativamente grandes. Quanto ao Fe são apenas necessárias pequenas quantidades, sendo um determinado número de outros elementos necessários em quantidades ainda menores: estes são os *micronutrientes*.

4.5.2. CRITÉRIOS DE ESSENCIALIDADE

Nem todos os elementos detectados nos tecidos das plantas são considerados essenciais. Alguns podem estar simplesmente a substituir outros, ou então desconhecemos ainda o seu papel. Epstein (1972) define os critérios de essencialidade: um elemento é considerado essencial (a) se, sem ele, a planta não pode completar o seu ciclo de vida ou (b) se o elemento faz parte de uma molécula de um constituinte ou metabolito essencial da planta. Na Tabela 4.4. encontram-se referidos os macronutrientes essenciais, os micronutrientes essenciais e os que são benéficos ou essenciais apenas para algumas espécies.

Tabela 4.4. Classificação dos elementos no que se refere à nutrição das plantas (Hewitt *et al.*, 1975).

Macronutrientes essenciais	K, Ca, Mg, C, H, O, P, N, S
Micronutrientes essenciais	Fe, Cu, Mn, Zn, Mo, Co, V, Na, Rb, B, Si, Cl, I, Se
Benéficos ou restritamente essenciais	Ni, Al, Sr, Sn, Cr, Br, F

4.5.3. A ABSORÇÃO DOS METAIS PELA PLANTA

Apenas três elementos são absorvidos pelas partes aéreas da planta: C, O e H. A raíz é o orgão da planta através do qual os nutrientes inorgânicos entram na planta. Segundo Bowling (1976), existem quatro elos na cadeia de entrada dos minerais na planta: (1) movimento dos iões; ou dos respectivos complexos no solo até à raíz; (2) entrada na raíz; (3) transporte ao longo da raíz até ao sistema vascular; e (4) transporte do elemento para os diversos orgãos da planta.

4.5.3.1. MOVIMENTO DOS IÕES METÁLICOS NO SOLO

Tanto a *difusão,* através da solução do solo, comandada pelo gradiente de concentrações criado pela absorção de iões pela raíz, como o *fluxo de massa,* da solução do solo, à medida que esta se move para a raíz e é absorvida por esta, são importantes no movimento dos iões, actuando em simultaniedade (Jones *et al.*, 1981).

Para os iões dos metais pesados, que se encontram firmemente agarrados no solo, outros processos podem estar envolvidos na sua disponibilização e transporte iónico. A raíz e os microrganismos associados produzem vários agentes quelantes orgânicos que são muito eficazes a libertar metais pesados dos colóides do solo (Jones *et al.*, 1981). Por outro lado, a raíz pode reduzir os metais "ligados ao solo" utilizando enzimas, as metal-redutases, que se encontram na sua membana plasmática (Salt *et al.*, 1995). Para além disso, pode solubilizar os metais indisponíveis baixando o pH do solo por libertação de protões para o exterior da raíz. Com qualquer um dos procedimentos anteriores conseguirá, provavelmente, que se estabelecem maiores gradientes de difusão entre o seio da solução e a concentração junto da raíz absorvente, disponibilizando assim mais iões para absorção.

4.5.3.2. ABSORÇÃO ATRAVÉS DA RAÍZ

As teorias referentes ao complexo mecanismo de entrada de nutrientes pela raíz das plantas foi discutida por Epstein (1972) e Bowling (1976). A camada exterior da raíz, a *epiderme*, é constituída por extensões, os *pêlos radiculares*, que possuem um revestimento péctico que permite a aderência de partículas do solo. Os pêlos radiculares aumentam

consideravelmente a área de contacto com o solo. Um corte transversal numa raíz é mostrado na Figura 4.2. A maioria das raízes é composta por células de *parênquima*, em número elevado e com um arranjo livre, com espaços de ar entre elas, conhecidas no todo como o *córtex*. A parte central da raíz, a *medula*, contém o sistema vascular que é responsável pelo transporte de alimento, água e minerais através da planta. Estes tecidos contém o *xilema*, que conduz a água e as substâncias minerais para as partes aéreas da planta, e o *floema*, que funciona como um condutor do material orgânico sintetizado das folhas até às raízes. As porções de medula na raíz são rodeadas por uma camada distinta de células - a *endoderme* - que separam a medula do córtex. A rodear as paredes destas células encontra-se uma faixa de material suberizado[1], chamada *tira de Caspary*, que forma uma barreira impermeável à água e a solutos iónicos (Moreira, 1983). Para chegar ao xilema a água e os solutos dissolvidos devem atravessar porções vivas das células através de uma membrana - a *plasmalema* - que, provavelmente controla a entrada de água e de sais dissolvidos para a planta.

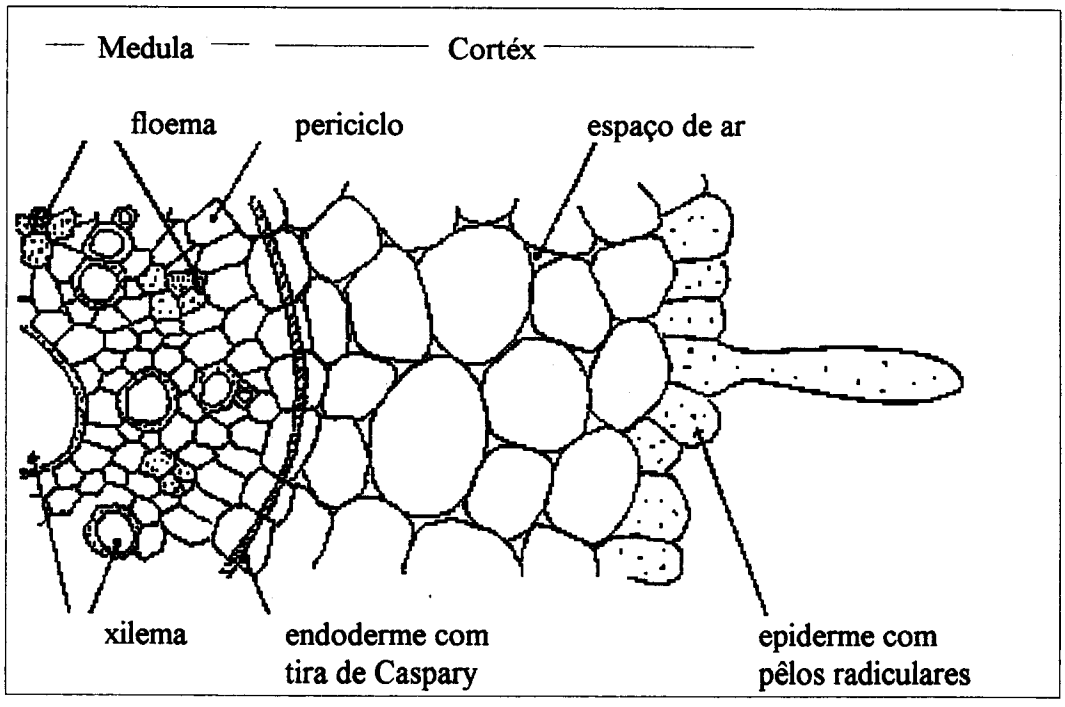


Figura 4.2. Corte transversal numa raíz mostrando o córtex e a medula (Farago, 1986)

Experiências anteriores indicam que os iões metálicos são capazes de se difundir livremente para dentro e para fora da raíz, até à tira Caspariana (Farago, 1986). Os iões

[1] Células suberizadas estão recobertas de suberina, que é um material impermeável a solutos aquosos.

ocupam os espaços da parede celular porosa da epiderme e do córtex. Alguns dos iões metálicos que se difundem para dentro da raíz não se podem difundir para fora porque são retidos por cargas negativas nas paredes celulares, que resultam de grupos carboxílicos dissociados.

4.5.3.3. TRANSPORTE AO LONGO DA RAÍZ ATÉ AO SISTEMA VASCULAR

Depois dos iões entrarem na raíz eles podem ser aí armazenados ou transportados para as folhas (Salt *et al.*, 1995). Os botânicos pensam que as paredes celulares das células da raíz desempenham um papel muito importante na tolerância das plantas a metais tóxicos. Turner (1967, 1969) descobriu que as paredes celulares da raíz de uma planta tolerante a Cu e Zn, *Agrostis temuis*, possuem uma capacidade de ligação aos catiões metálicos muito superior à das plantas não tolerantes da mesma espécie. Através da ligação dos iões tóxicos nas paredes celulares da raíz, restringe-se a transporte do metal na planta, evitando que o metal chegue a locais mais sensíveis da raíz e outros orgãos. Sugerem-se várias outras substâncias na parede celular, incluindo pectatos, aminoácidos e ácidos carboxílicos, como podendo funcionar como locais de ligação para os metais (Ross, 1984).

Há evidência de transporte de metais através da raíz por duas vias: (1) absorção passiva pelo *apoplasma*[2] e (2) absorção activa pelo *simplasma*[3]. Nas plantas superiores, os catiões da solução do solo movem-se passivamente para dentro da raíz, para o apoplasma. As paredes celulares consistem numa rede de celulose, hemicelulose (incluindo pectina) e glucoproteínas, que possuem cargas negativas originadas pelos grupos carboxílicos (-R-COO^-), que funcionam como permutadores catiónicos e repulsores de aniões. Os catiões di- e polivalentes são preferencialmente atraídos para estes locais de permuta catiónica.

Para os iões metálicos passarem para o xilema e serem distribuídos pela planta, devem passar através da membrana plasmática, na endoderme, e isto só pode ocorrer por transporte activo, via simplasma. Este fenómeno de transporte activo de iões através da

---

[2] **Apoplasma:** conjunto dos componentes não vivos da planta, compreendendo as paredes das células e os espaços intercelulares. O apoplasma constitui um contínuo que apenas sofre interrupção na endoderme da raíz (Moreira, 1983).

[3] **Simplasma:** conjunto do protoplasma, parte viva, de todas as células da planta, limitado pela *plasmalema*, que forma um sistema contínuo devido às conexões citoplasmáticas intercelulares, *plasmodesmata*, que atravessam as paredes celulares (Moreira, 1983).

membrana plasmática, por vezes contra o gradiente de concentrações dos solutos, deve ser facilitado por qualquer mecanismo de transporte que necessita da acção de ionóferos específicos, a natureza dos quais ainda não está bem elucidada. Este mecanismo parece estar dependente do tipo de ião, tamanho, valência e geometria do local de transporte. As espécies químicas dos metais presentes na solução do solo, e disponíveis para absorção, são determinadas pelas condições do solo na vizinhança imediata da raíz, incluindo pH, potencial redox, matéria orgânica do solo, e concentração de outros iões em solução (Ross, 1984).

A Figura 4.3. ilustra os processos que ocorrem no solo e na planta que contribuem para a biodisponibilidade e absorção de metais pela planta.

4.5.3.4. CINÉTICA DE ABSORÇÃO DO METAL

A velocidade de absorção de um ião através da raíz (v) pode ser monitorizada e representada como uma função da sua concentração externa, na forma de cinética de Michaelis-Menten, dada por:

$$v = v_{máx} \frac{[S]}{K_M + [S]} \qquad (4.1.)$$

em que: $v_{máx}$ - velocidade máxima de entrada, que ocorre quando existe saturação;

K_M - constante de Michaelis (concentração do ião que dá metade da velocidade máxima de absorção);

[S] - concentração do ião no exterior da raíz.

Existem alguns estudos de absorção de iões que seguem a cinética de Michaelis-Menten, envolvendo várias espécies de plantas e de iões metálicos, nomeadamente Mn^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, etc. (Farago, 1986).

Quando a cinética de Michaelis-Menten é seguida, a baixas concentrações do ião, o mecanismo é altamente selectivo para um catião particular. Quando a concentração iónica [$S_{máx}$], correspondente a $v_{máx}$, é atingida, todos os locais de entrada para o ião estão ocupados: o sistema de entrada está saturado.

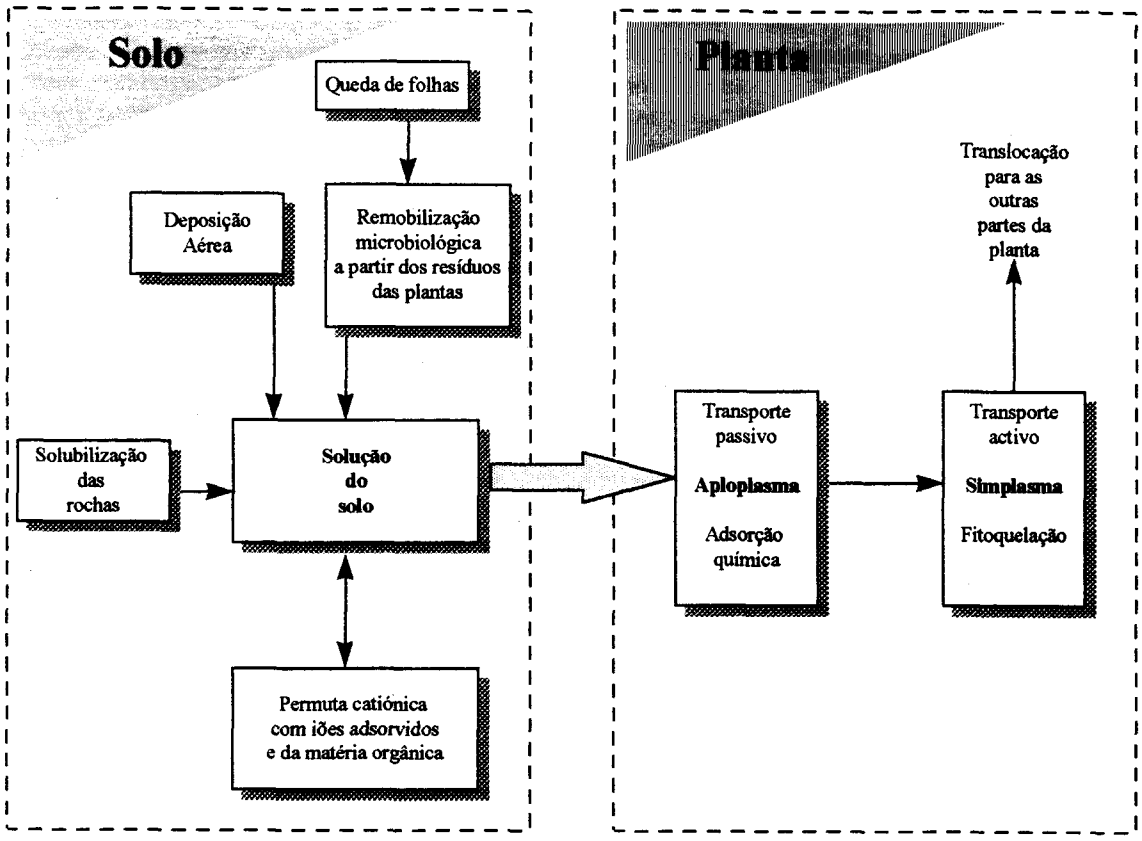


Figura 4.3. Processos que ocorrem no solo e na planta que contribuem para a biodisponibilidade e absorção de metais pela planta (Ross *et al.*, 1994).

4.5.4. TOXICIDADE E TOLERÂNCIA

4.5.4.1. TOXICIDADE

Os metais são importantes para a vida saudável da planta, mas o excesso ou a deficiência destes têm efeitos profundos no crescimento e morfologia da mesma. Concentrações excessivas de alguns metais nos solos, que produzem sintomas tóxicos, podem surgir devido a uma variedade de causas naturais ou antropogénicas. É pois importante definir o que se entende por toxicidade do metal, e avaliar exactamente quando e como é que os metais se podem tornar tóxicos para as plantas.

Em qualquer estudo de toxicologia devem ser consideradas cinco características: (1) quantidade do elemento tóxico; (2) forma de exposição ao elemento tóxico (e.g. absorção pela raíz); (3) distribuição da dose/tempo de exposição; (4) tipo e severidade do dano; e (5) tempo necessário para provocar o dano (Ross *et al.*, 1994). No entanto, quando se

pretendem estudar os efeitos toxicológicos de metais em plantas encontram-se numerosos problemas: como é que é possível saber quanto é que do quê foi para onde, com que resultado, a demonstrar-se que tempo mais tarde? Para além disso, no estudo da toxicidade no sistema solo-planta, o maior interesse é definir a toxicidade em condições "naturais" de campo, onde a resposta a cada uma daquelas perguntas é redobradamente mais difícil. Assim, a escassez de dados nesta área de estudo é ainda muito grande, apresentando-se esta presentemente em fase de desenvolvimento.

A toxicidade é muitas vezes simplesmente definida como um efeito nocivo num organismo, podendo ser *aguda* (dose elevada num tempo de exposição curto, normalmente letal), ou *crónica* (dose pequena durante um longo período de exposição, que pode ser letal ou sub-letal (Ross *et al.*, 1994).

A toxicidade dos metais nas plantas resulta frequentemente em alterações na morfologia dos frutos, folhas ou raízes, que se demonstram de várias formas. O efeito tóxico mais comum é a *clorose* (amarelecimento das folhas por falta de clorofila, seguido de degenerescência da planta). Num estudo referido por Farago (1986), o efeito tóxico de alguns catiões metálicos foi seguido no que toca à severidade a provocar clorose, tendo sido observada a seguinte ordem:

$$Co^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} > Cr^{3+} > Mn^{2+} > Pb^{2+}$$

No entanto, outros sintomas tóxicos podem ser evidentes, principalmente *raquitismo* (tamanho abaixo do normal) e *necrose* (aparecimento de manchas negras nos tecidos da planta, que de seguida se desintegram), sendo que aqui a ordem de toxicidades observada é diferente. Conjugando os dois tipos de informação estabeleceu-se então a seguinte ordem de toxicidades:

$$Ni^{2+} > Co^{2+} >> Zn^{2+} > Cu^{2+} >> Cr^{3+} \cong Mn^{2+}, Pb^{2+}$$

No entanto, estas escalas de toxicidade estão longe de ser consensuais, variando de autor para autor, conforme o tipo de sistema analisado. Por exemplo Oberlander *et al.* (1978), chegaram a uma escala de toxicidades diferente ao estudar os efeitos de metais na cevada:

$$Hg^{2+}, Hg_2^{2+} > Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Cr^{3+} > Ni^{2+} > Zn^{2+}$$

A nível celular podem identificar-se vários mecanismos possíveis através dos quais o metal pode causar danos na planta (Ross, 1994; Ochiai, 1995): (1) bloqueio de grupos funcionais de moléculas biologicamente importantes, como sejam enzimas, polinucleótidos, ou sistemas de transporte de iões de nutrientes; (2) desalojamento e/ou substituição de iões metálicos essenciais de biomoléculas e unidades funcionais celulares; (3) modificando a conformação activa de biomoléculas, especialmente de enzimas e ácidos nucleicos; e (4) rompimento da membrana de células ou de organelos celulares, com perda da sua integridade.

No entanto, é preciso ter presente que "o quanto de efeito tóxico", ou "que combinação de efeitos tóxicos", é necessário para produzir danos visíveis e sintomas de toxicidade varia de planta para planta, em combinação com o tipo de solo, condições ambientais e ecotipo.

4.5.4.2. TOLERÂNCIA AO METAL

Uma vez que todas as plantas possuem pelo menos algum metal nos seus tecidos, elas são incapazes de excluir completamente os metais potencialmente tóxicos. Estes possuem por vezes propriedades muito próximas de outros que lhes são essenciais, podendo a planta simplesmente restringir a sua absorção e/ou transporte na planta, tornando-se por isso tolerantes a eles.

Têm sido propostos vários mecanismos de tolerância para explicar como é que algumas plantas competem com sucesso em condições ambientais tóxicas, sendo capazes de desenvolver ecotipos tolerantes. Os mecanismos são habitualmente divididos em externos e internos. Os primeiros (1) constituem as poucas situações em que o metal não está disponível para a raíz. Os mecanismos internos podem ser divididos em quatro tipos principais (2-5) (Farago, 1986; Ross, 1984):

(1) *Exsudação de ligandos orgânicos pela raíz*: as moléculas orgânicas exsudadas pelas células da raíz podem formar quelatos com os metais existentes na rizosfera, tornando-os indisponíveis, ou menos disponíveis, para a absorção pela raíz;

(2) *O metal está disponível para a raíz mas não é captado:* dá-se por exemplo uma alteração da parede celular que resulta numa diminuição da permeabilidade ao ião metálico tóxico;

(3) *O metal é captado mas é tornado "inofensivo" dentro da planta:* dá-se, por exemplo, a sua deposição na parede celular ou nos vacúolos. Para além das moléculas constituintes da parede celular com capacidade de ligação ao metal, como os aminoácidos e proteínas, algumas plantas têm capacidade de produzir polipeptidos especiais, as fitoquelatinas, cuja função é sequestrar o metal e impedir que este fique disponível para o transporte na planta. Também pode ocorrer sequestração em determinados compartimentos da célula, principalmente nos vacúolos. Brookes *et al.* (1981) descobriram que o Zn se concentrava no vacúolo da planta *Deschampia caespitosa*, tolerante a Zn, em comparação com plantas não tolerantes em contacto com elevadas concentrações de Zn;

(4) *O metal entra mas é seguidamente excretado*: por exemplo, através do fenómeno da exsudação, lexiviação ou queda da folha;

(5) *O metal entra mas o metabolismo é alterado de forma a acomodar quantidades crescentes do metal tóxico:* por exemplo, aumentando a quantidade das enzimas inibidas pelo metal.

Para examinar se uma planta é tolerante a determinado metal podem executar-se testes de "enlongamento da raíz" para plantas a crescer em soluções nutritivas, determinando-se, por exemplo, um Índice de Tolerência (T.I.), que se calcula dividindo o comprimento da raíz mais longa na solução do metal, pelo comprimento da raíz mais longa na solução de controle (s/ metal) (Frenckell-Insam *et al.*, 1993), ou então fazendo o mesmo tipo de controle em plantas selvagens ou a crescer no laboratório, que se arrancam para medir o comprimento da raíz (De Koe *et al.*, 1992; Landberg *et al.*, 1996).

Há ainda que referir o fenómeno da *co-tolerância*, mediante o qual, a tolerância a um metal confere tolerância a outros, que não se apresentam no entanto em concentrações tão elevadas no solo (Frenckell-Insam *et al.*, 1993).

4.5.5. CLASSIFICAÇÃO DAS PLANTAS EM RELAÇÃO À QUANTIDADE DE METAL ABSORVIDO PELA PLANTA

As plantas que fazem o diagnóstico de uma condição ambiental particular são conhecidas como plantas indicadoras. O termo qualitativo "espécie indicadora de metal" pode ser usada para descrever espécies que crescem em solos contendo concentrações elevadas de determinados metais. As plantas que crescem em solos com concentrações de metais que são normalmente tóxicas, são tolerantes a esses metais, ou também chamadas *metalófitas*. Algumas destas plantas excluem os metais tóxicos dos seus tecidos, outras assimilam os metais presentes a um tal grau que podem ser consideradas como acumuladoras de metais. Uma planta acumuladora pode ser definida como tendo uma concentração de metal nos seus tecidos maior do que a encontrada no solo (Farago, 1986).

Segundo Baker (1981), a resposta das plantas a níveis crescentes de metais no solo pode reflectir-se de três formas diferentes na concentração do metal nas suas partes aéreas:

(1) ***Acumuladoras***: nas quais o elemento é concentrado nas partes aéreas da planta, sendo retirado do solo quer esteja em baixas ou em elevadas concentrações. A razão entre a concentração do elemento na planta e no solo é superior a 1. A concentração do elemento nos tecidos da planta aumenta gradualmente à medida que a concentração no solo aumenta, até que todos os locais da planta estejam ocupados, estabilizando então em determinado valor.

(2) ***Indicadoras***: nas quais a captação e transporte do elemento é regulado de tal forma que a sua concentração na planta reflecte a que existe no solo. As razões de concentração planta/solo são próximas de 1.

(3) ***Exclusoras***: para as quais a concentração dos elementos nas partes aéreas da planta são mantidas baixas e constantes ao longo de uma vasta gama de concentrações do elemento no solo, até um valor crítico, acima do qual o mecanismo de exclusão deixa de ser eficaz. Isto resulta numa entrada e transporte não controlado do elemento para as diversas partes da planta e em fenómenos de toxicidade. Neste tipo de plantas as razões de concentração planta/solo são muito menores que 1.

Para além destas três classes de plantas, Brooks *et al.* (1977) identificaram uma forma extrema de acumuladoras, descritas como *hiperacumuladoras*, para as quais a concentração do metal nos tecidos pode exceder 1000 mg/kg matéria seca.

A base bioquímica para a capacidade de acumulação de metais não está ainda bem elucidada. Kramer *et al.* (1996) sugerem que, por exemplo, a histidina funciona como quelante do níquel em plantas do género *Alyssum*, uma hiperacumuladora deste metal. Desde a descoberta das plantas hiperacumuladoras de metais que se assume que a desentoxicação intracelular do metal é conseguida através de ligandos apropriados, com uma grande afinidade para esses metais. O estudo sugere que o aminoácido histidina desempenha um papel importante no transporte do níquel da raíz para as folhas, e posterior acumulação do níquel nestas plantas.

Farago (1986), refere alguns estudos sobre plantas tolerantes a metais, nomedamente *Armeria maritima* e *Minuarta verna*, planta reconhecida como sendo uma indicadora de metal em zonas onde os níveis de Cu são muito elevados (20000 - 30000 mg/kg). Para a *A. maritima* o Cu acumula-se na raíz, estando 85% do total na porção exterior da mesma. Por outro lado, observa-se para esta planta um teor muito elevado do aminoácido prolina na sua raíz, quando comparado com os teores existentes no mesmo tipo de plantas não tolerantes a Cu, crescidas em zonas distintas. Outros estudos citados pela autora referem igualmente que a tolerância a Cu em algas verdes parece estar associada a certas proteínas que se ligam ao Cu.

Por outro lado, a *Hybanthus floribundus*, uma planta que cresce nos solos serpentinos da Áustralia, conhecida como sendo uma acumuladora de níquel (até 1,35% do peso seco da planta), possui níveis de ácidos dibásicos, principalmente ácido cítrico e ácido málico que se correlacionam com as concentrações de Ni nas suas folhas. Estes mesmos ácidos aparecem noutras plantas acumuladoras de Ni, pensando-se que se formam complexos, solúveis em água, entre o catião e esses ácidos (Farago, 1986). O facto do Ni ser mantido na forma solúvel nas partes verdes da planta contribui para a sua eliminação por lexiviação durante a época das chuvas.

4.5.6. SIGNIFICADO BIOLÓGICO DA ACUMULAÇÃO DE METAIS

Pouco se sabe acerca do significado biológio e evolucionista da acumulação de metais nas plantas adaptadas a solos naturalmente ricos em metais tóxicos. Existem evidências de que uma das funções da acumulação de determinados metais na planta esteja relacionada com a defesa desta contra herbívoros. Martens *et al.* (1994), demonstraram,

numa experiência com uma planta conhecida como hiperacumuladora de Ni (concentrações superiores a 1000 mg Ni/kg matéria seca), a *Streptanthus polygaloides*, que os insectos herbívoros que se alimentavam de plantas crescidas em solos sem Ni sobreviviam, ao passo que os que se alimentavam das plantas crescidas em solos com Ni morriam ou não aumentavam de peso. De todos os parâmetros químicos analisados, apenas a diferença na concentração de Ni entre umas e outras parece explicar este facto, não sendo de admirar, pelo facto do Ni constituir um elemento tóxico de elevada letalidade.

Apesar das espécies selvagens acumuladoras de metais serem de valor limitado para processos de fitoextracção, podem ser muito úteis como sistemas modelo para estudar os mecanismos de tolerância e de acumulação do metal. Estes mecanismos, que se pensa envolverem complexação extra e intracelular, precipitação e compartimentação no são ainda pouco conhecidos e necessitam de estudos mais aturados. Para além disso, as espécies selvagens acumuladoras podem servir como fonte de genes para a transporte e acumulação do metal (Kumar *et al.*, 1995).

5. MÉTODOS ANALÍTICOS

5. MÉTODOS ANALÍTICOS

A espectrometria de fluorescência de raios X dispersiva de energias (EDXRF) e a espectrometria de absorção atómica, com chama (FAAS) ou com câmara de grafite (GFAAS), foram os dois principais métodos de análise utilizados na execução deste estudo.

Estes constituem dois métodos com características muito diferentes, quer no que respeita ao princípio de análise, quer ao tipo de instrumentação e à metodologia a seguir em cada um dos casos. Têm no entanto em comum o facto de permitirem a medição de um elevado número de elementos químicos em concentrações baixas, com elevada sensibilidade e exactidão.

Estes dois métodos de análise foram utilizados em duas fases distintas do trabalho, com objectivos diferentes. Numa 1ª fase do estudo utilizou-se a EDXRF para efectuar uma análise preliminar, o mais completa possível, aos elementos existentes no local e às concentrações com que eles se apresentavam em amostras de solos e plantas recolhidas em vários pontos. O carácter não-destrutivo e multielementar da EDXRF mostrou ser esta a técnica mais adequada ao objectivo em questão. Só depois de determinados os elementos maiores, menores e traço, com concentrações mais significativas do ponto de vista das funções biológicas, ou com impacte ambiental, é que se iniciou uma 2ª fase do estudo, abrangendo maior número de pontos, para melhor poder caracterizar os teores em metais no solo e nas plantas. Nesta fase do trabalho o método de análise utilizado foi a absorção atómica que, por apresentar elevada sensibilidade e exactidão, bem como limites de detecção mais baixos, mostrou ser a técnica mais adequada.

De seguida serão apresentados os princípios básicos associados às duas técnicas de análise mencionadas.

5.1. ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X DISPERSIVA DE ENERGIAS

A espectrometria de fluorescência de raios-X dispersiva de energias, EDXRF (do Inglês *Energy Dispersive X-Ray Fluorescence*) é um método de análise instrumental que permite efectuar a determinação simultânea e não destrutiva de um elevado número de

elementos químicos com número atómico superior a 11, e numa gama alargada de concentrações (dos mg/kg a %). A análise é rápida e precisa, além de ser praticamente independente da forma química da amostra. Devido a estas características específicas, constitui um método que apresenta enormes possibilidades em diversas áreas, nomeadamente quando a utilização de um método não-destrutivo é fundamental, como por exemplo em estudos de obras de arte e objectos de interesse arquelógico, ou quando é importante medir um número elevado de elementos com bons limites de detecção, como em estudos da qualidade do ambiente e geoquímica.

5.1.1. PRINCÍPIOS DA ANÁLISE POR ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

5.1.1.1. ESTADOS ELECTRÓNICOS

Os átomos são constituídos por um núcleo, contendo Z protões e (A-Z) neutrões, rodeado por Z electrões, sendo Z o número atómico desse átomo e A o seu número de massa (protões e neutrões). Segundo a teoria simplificada do átomo de Bohr, os electões carregados negativamente, encontram-se ligados ao núcleo (carregado positivamente) através de uma força electrostática, apresentando uma estrutura esférica em camadas concêntricas.

Os níveis de energia e o número de electrões de cada camada electrónica são regulados pela teoria quântica da estrutura atómica, a qual diz que todos os electrões de determinado átomo se movem numa orbital, a qual é caracterizada por cinco números quânticos:

n - número quântico principal: refere-se à orbital e à energia de ligação do electrão ao núcleo. É um número inteiro 1, 2, 3, 4, ..., que designa as camadas K, L, M, N, ..., respectivamente.

l - número quântico angular: refere-se à medida do momento ângular orbital, representa a forma da orbital. Pode tomar valores entre 0 e (n-1).

m - número quântico magnético: indica a orientação da orbital num campo magnético. Toma valores inteiros entre $-l$ e $+l$.

s - número quântico de spin: indica o movimento de rotação intrínseco de um electrão. Só pode tomar um de dois valores: +1/2 e -1/2.

j - número quântico total: representa o momento angular total (soma do momento ângular orbital com o momento ângular de spin). Toma valores positivos iguais a $l \pm 1/2$.

5.1.1.2. OS ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

A emissão de raios-X característicos ocorre quando os átomos são sujeitos a uma excitação apropriada, com consequente expulsão de um electrão de uma camada electrónica interior, sendo esse electrão reposto por um electrão de uma camada electrónica superior. A consequente emissão de radiação X é característica de cada elemento.

Para conseguir arrancar um electrão K do átomo, a energia do fotão incidente (ou de uma partícula carregada) deve ultrapassar a energia de ligação do electrão ao núcleo, neste caso, E_K, consequentemente, o fotão incidente deve ter uma energia igual ou superior a E_K. No caso, por exemplo, de um fotão incidente, de energia quântica hν, a condição imposta é:

$$h\nu \geq E_K$$

onde h é a constante de Plank e ν a frequência da radiação incidente. Chama-se a E_K a *Energia Crítica de Excitação.*

As transições electrónicas não podem ocorrer de uma camada para outra camada qualquer. As transições permitidas são dadas pelas seguintes regras de selecção:

$$\Delta n \geq 1$$

$$\Delta l = \pm 1$$

$$\Delta j = \pm 1 \text{ ou } 0$$

As transições previstas pelas regras de selecção encontram-se representadas na Fig. 5.1, que contém as riscas de maior interesse analítico.

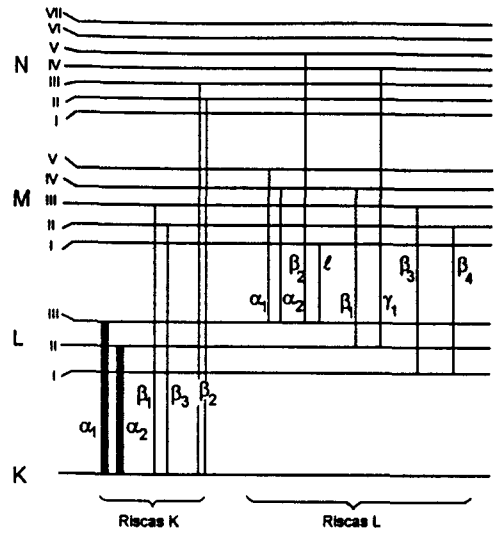


Figura 5.1. Diagrama parcial dos níveis energéticos mostrando a origem das riscas de emissão de raios-X das séries K e L (adaptada deTertian e Claisse, 1982).

O símbolo de uma risca espectral de raios-X, por exemplo Mg $K\alpha_1$, é constituída por: (1) o símbolo do elemento químico emissor; (2) o símbolo das séries (K, L, M, N, etc.), o qual indica o nível final da transição electrónica envolvida; e (3) uma letra grega, com um subscrito numérico que indica uma determinada risca na série.

As riscas α têm origem em transições electrónicas $\Delta n = 1$, sendo normalmente a risca α_1 a mais intensa das série. As riscas β e γ têm normalmente origem em transições $\Delta n = 1$ ou 2, sendo e a risca β_1 a segunda risca mais intensa, excepto quando $K\alpha_2$ é mais intensa que a risca $K\beta_1$ (Bertin, 1970).

O número de riscas K é o mais fácil de interpretar, e é utilizado para a análise qualitativa de elementos com número atómico inferior a cerca de 30. O espectro L e M são utilizados para a análise de elementos de maior número atómico (espectro L para Z em geral superior a 35 e espectro M para Z superior a 70), sendo o espectro L o mais comum.

5.1.1.3. INTERACÇÃO DE RAIOS-X COM A MATÉRIA

A notação "raios-X" é normalmente usada para denominar a radiação electromagnética de energia entre 0,1 keV e 100 keV. Os raios-X propagam-se à velocidade da luz, não sendo deflectidos por campos eléctricos ou magnéticos. Os raios-X podem ainda ser transmitidos, reflectidos, refractados, difractados, polarizados, difundidos ou absorvidos fotoelectricamente.

A intensidade de um feixe de raios-X é atenuada quando este interactua com uma dada substância. Vários tipos de interacção podem ocorrer (Fig. 5.2.):

- absorção de raios-X de energia adequada que irão ionizar o átomo (efeito fotoeléctrico). O posterior rearranjo electrónico dará origem à emissão de raios-X característicos (fluorescência) ou de electrões Auger[1];

- difusão elástica/inelástica dos fotões incidentes após a sua colisão com os electões nos átomos dos elementos químicos constituintes da amostra;

Qualquer que seja o tipo de interacção, ocorre uma diminuição de intensidade dos raios-X incidentes. A probabilidade de ocorrência destas interacções está dependente: (1) da energia da radiação X incidente, (2) do grau de monocromaticidade desta radiação, e (3) da composição da substância absorvedora/difusora (Jenkins *et al.*, 1981).

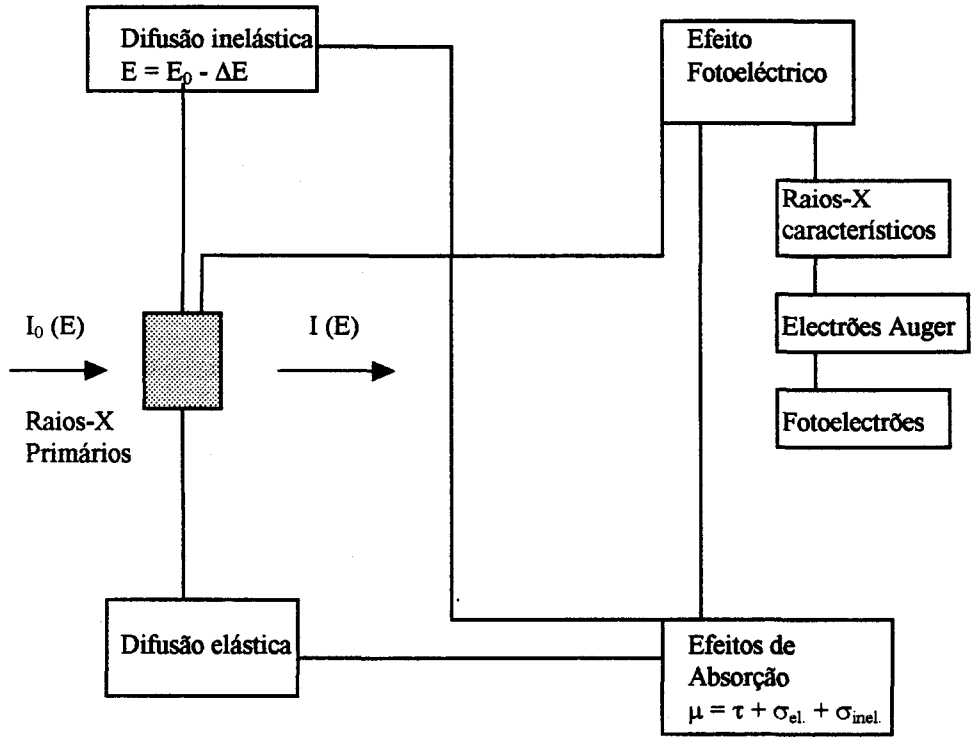


Figura 5.2. Interacção da radiação electromagnética com a matéria (Jenkins *et al.*, 1981).

[1] Electrões Auger: quando por rearranjo interno no átomo que sofreu efeito fotoeléctrico é libertada uma quantidade de energia tal que consegue arrancar outro electrão, em vez de emitir raios-X.

5.1.1.3.1. EFEITO FOTOELÉCTRICO E EFEITO DE AUGER

Quando um fotão colide com um electrão de uma estrutura atómica, e sendo a energia do fotão superior à energia de ligação do electrão à sua camada, o electrão pode absorver a energia total do fotão, sendo removido da sua camada electrónica. O electrão expulso é chamado de fotoelectrão, e a esta interacção é dado o nome de efeito fotoeléctrico. O fotoelectrão é emitido com uma energia cinética ($h\nu - \phi$), onde $h\nu$ é a energia do fotão incidente e ϕ é a energia de ligação do electrão à sua camada. Se for, por exemplo, removido um electrão de uma camada K, então ϕ é a energia de ligação do electrão K , i.e., ϕ_K. A lacuna então deixada na camada K dá origem ao aparecimento de um átomo instável e, consequentemente, um electrão das camadas exteriores de menor energia será transferido para a camada K, preenchendo essa lacuna. Observa-se então a emissão de raios-X característicos cuja energia á a diferença entre as energias das duas camadas electrónicas.

Um processo competitivo com o anterior é o chamado efeito de Auger, que consiste na absorção dos raios-X característicos por electrões das camadas exteriores, observando-se a emissão de electrões Auger. Neste caso não se verifica a emissão de raios-X característicos. Para elementos de baixo número atómico, a emissão de electrões Auger é mais provável. Para elementos de elevado número atómico, a emissão de raios-X é o fenómeno mais provável.

5.1.1.3.2. DIFUSÃO ELÁSTICA (DIFUSÃO DE RAYLEIGH) E INELÁSTICA (DIFUSÃO DE COMPTON)

Na espectrometria de fluorescência de raios-X observam-se processos de difusão nos elementos constituintes da amostra, os quais são importantes pois são eles que produzem a maioria dos fotões detectados pelo detector. Os processos de difusão dominantes são a (a) difusão de Compton e (b) difusão de Rayleigh, que dão origem a dois picos na região de maior energia do espectro.

(a) *Difusão de Compton ou difusão inelástica:* é um processo no qual se dá um impacto entre o fotão incidente e um electrão relativamente livre, i.e., um electrão

fracamente ligado ao átomo. No processo o fotão perde alguma da sua energia e é difundido numa direcção diferente da direcção de incidência. A probabilidade de se dar a difusão inelástica aumenta com a energia dos raios-X incidentes e com a diminuição do número atómico do elemento difusor, sendo aproximadamente proporcional a Z (Hubbel, 1969).

(b) *Difusão de Rayleigh ou difusão elástica:* ocorre na colisão do fotão incidente com electrões firmemente ligados ao núcleo, sendo os fotões defectidos sem perda de energia. A probabilidade de ocorrência da difusão de Rayleigh aumenta com a diminuição da energia da radiação incidente e com o aumento do número atómico da substância difusora (Hubbel, 1969).

Para análises de amostras contendo uma grande percentagem de elementos de baixo número atómico, a intensidade dos raios-X difundidos pode ser muito elevada em relação à dos raios-X característicos (Giauque *et al.*, 1973).

5.1.1.3.3. COEFICIENTE DE ABSORÇÃO DE MASSA

O conceito de coeficiente de absorção (atenuação) de massa μ, é utilizado para descrever a fracção de fotões que atravessam o material sem sofrerem qualquer tipo de interacção das descritas anteriormente. O coeficiente de absorção de massa é característico do material e da energia da radiação X. As unidades de μ são (cm^2/g) quando a densidade é expressa em (g/cm^3) e a espessura em (cm). O coeficiente de absorção de massa inclui todas as interacções que podem ocorrer quando a radiação incide na amostra, sendo por isso composto por três componentes principais (Jenkins *et al.*, 1981):

$$\mu = \tau + \sigma_{el.} + \sigma_{inel.} \quad (5.1.)$$

onde τ é o coeficiente de absorção de massa fotoeléctrico, $\sigma_{el.}$ é o coeficiente de absorção de massa que define o processo de difusão eléstico e $\sigma_{inel.}$ é o coeficiente de absorção de massa que define o processo de difusão ineléstico.

5.1.2. INTRODUÇÃO À ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X COMO MÉTODO DE ANÁLISE QUALITATIVO E QUANTITATIVO

5.1.2.1. ANÁLISE QUALITATIVA

Ao analisar um espectro de fluorescência de raios-X de determinada amostra de forma a identificar os elementos químicos presentes, deve-se tomar em atenção a relação existente entre a frequência (ν) da radiação emitida e o número atómico (Z) do elemento químico para cada série espectral, a qual é dada pela lei de Moseley:

$$\nu = K (Z - \sigma)^2 \qquad (5.2.)$$

onde K e σ são constantes que variam com as séries espectrais (grupo de riscas homólogas, por exemplo, riscas $K\alpha_1$, ou riscas $L\alpha_1$, etc.).

A energia (E) de um fotão e o seu comprimento de onda (λ) encontram-se relacionados pela seguinte expressão:

$$E = hc/\lambda \qquad (5.3.)$$

onde *h* é a constante de Planck ($6{,}626 \times 10^{-27}$ erg.s) e *c* a velocidade da luz (3×10^{10} cm/s).

Quando E é expresso em keV e o comprimento de onda em angstrom, aplica-se a seguinte relação:

$$E = 12{,}396/\lambda \qquad (5.4.)$$

Para a identificação de elementos químicos a partir de seu espectro de emissão são pois utilizadas tabelas (Lei de Moseley) que relacionam a energia com o número atómico.

Os elementos químicos originam várias riscas de emissão características quando excitados, sendo o número de riscas detectadas pelo espectrómetro dependente de vários factores, entre os quais a composição da amostra, limites de detecção, eficiência e resolução do detector. A maioria dos espectrómetros comerciais opera na região dos 0,6-60 keV,

tendo assim capacidade para detectar a maioria das riscas K, L e algumas das riscas M dos elementos de maior número atómico. Para a identificação de um elemento químico é em geral suficiente a presença de uma ou duas riscas características.

5.1.2.2. ANÁLISE QUANTITATIVA

A análise espectrométrica por emissão de raios-X baseia-se no facto dos elementos químicos emitirem radiação característica quando sujeitos a uma excitação adequada, sendo dividida em quatro etapas fundamentais (Jenkins *et al.*, 1981):

1- Excitação da amostra por bombardeamento com fotões de alta energia, electrões, protões, etc., e emissão de radiação característica;

2- Selecção da risca de emissão característica do elemento em questão;

3- Detecção e integração do sinal detectado, tendo em vista a medição da intensidade da risca de emissão característica;

4- Conversão da intensidade da risca característica em concentração, através de métodos de calibração adequados.

Para a análise quantitativa de um dado elemento é pois necessário a medida da intensidade de uma risca de emissão e relacioná-la com a concentração. A relação entre a intensidade da risca e a concentração do elemento é linear apenas num intervalo limitado de concentrações, na maioria dos casos, a intensidade da risca característica depende não só da concentração do elemento mas também da influência dos outros elementos presentes na amostra. Estes são os chamados efeitos de matriz, que podem ser corrigidos através de tratamento matemático e de uma calibração adequada. Uma vez que a penetração do feixe de raios-X é pequena (1-100 μm), torna-se necessário que a amostra seja homogénea em toda a sua espessura de maneira a que o sinal medido seja representativo da amostra total (Jenkins *et al.*, 1981). Finalmente, só é possível obter resultados correctos quando a fonte, o espectrómetro e o equipamento de contagem são eles próprios estáveis e livres de erros sistemáticos.

5.1.2.3. O USO DA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X COMO TÉCNICA ANALÍTICA

A espectrometria de fluorescência de raios-X é uma análise completamente não destrutiva, rápida, simples, independente da espécie química dos elementos em estudo e possibilita a detecção de quantidades mínimas de amostra (mg/kg). A técnica é igualmente aplicável a amostras sólidas, líquidas e gasosas, sendo a sua preparação em geral bastante simples. A análise simultânea dos vários elementos presentes na amostra é uma das capacidades intrínsecas à espectrometria de raios-X dispersiva de energias.

Podem definir-se dois parâmetros analíticos na caracterização deste método:

- *Sensibilidade:* variação da intensidade da radiação X característica, detectada para um dado elemento, com a sua concentração;

- *Limite de detecção:* corresponde à mais pequena quantidade de amostra ou de um elemento possível de ser detectada.

Os limites de detecção desta técnica são da ordem das dezenas de mg/kg, apresentando-se praticamente uniformes ao longo de toda a Tabela Periódica, excepto para os elementos de baixo número atómico ($12<Z>18$), que apresentam valores de limites de detecção superiores (da ordem das centenas de mg/kg).

5.1.2.4. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

A preparação de amostras para análise por EDXRF é uma fase crítica da análise uma vez que, características como a superfície rugosa, forma e tamanho das partículas e distribuição de tamanhos podem levar à não existência de relação entre a intensidade da radiação X característica emitida e a composição elementar. A preparação da amostra chega de facto a consumir um tempo mais longo do que a análise propriamente dita. Assim, enquanto que para a maioria das amostras líquidas basta a sua colocação em recipientes apropriados, as amostras sólidas têm que ser sujeitas a processos físicos e/ou químicos de

modo a que a superfície irradiada seja plana, homogénea e representativa do total da amostra (Injuck *et al.*, 1992).

Por vezes, como no caso das amostras de solos, para além da pulverização da amostra pode ainda haver a necessidade de adicionar um polímero aglomerante para assegurar que essa condição seja obedecida. A adição de um polímero aglomerante apresenta a vantagem de se conseguirem obter pastilhas estáveis, mesmo quando o pó tem baixa coesão; com maior homogeneidade; regularidade; de densidade elevada; e em que o erro inerente à preparação de amostras é menor, dando origem a pastilhas estatisticamente mais reprodutíveis (Chemplex Industries, 1986).

5.1.3. TIPOS DE ESPECTRÓMETROS DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

A maioria dos espectrómetros utilizados até perto do final da década de sessenta eram os chamados *espectrómetros dispersivos de comprimento de onda* (c.d.o.), nos quais os c.d.o. eram separados por um cristal segundo a lei de difracção de Bragg:

$$\lambda = 2d \operatorname{sen} \phi \qquad (5.5.)$$

onde d é o espaço interplanar do cristal, λ é o c.d.o. da radiação incidente e ϕ é o ângulo de difracção ou de reflexão.

No final dos anos sessenta, com o desenvolvimento dos primeiros detectores semicondutores, apareceram os *espectrómetros dispersivos de energias*, nos quais são utilizados detectores semicondutores de Si(Li) ou de Ge que dão origem a impulsos de tensão cujas amplitudes são proporcionais à energia dos raios-X característicos emitidos pelos elementos detectados (Jenkins *et al.*, 1981).

Todos os espectrómetros de raios-X contém uma fonte de excitação, um meio de dispersão de energias ou de c.d.o. e um meio de medição da intensidade das riscas características. Actualmente, os sistemas integram em geral um computador para o tratamento de resultados, que além de poder ser utilizado para programar as condições de operação do espectrómetro, serve também para efectuar os cálculos que convertem as intensidades das radiações emitidas em concentrações (Jenkins *et al.*, 1981).

Existem vários tipos de espectrómetros de raios-X. Os espectrómetros de um só canal são destinados a identificar um elemento de cada vez, ou vários elementos sequencialmente. A maioria dos espectrómetros dispersivos de c.d.o. encontram-se dentro desta categoria. Os espectrómetros de raios-X multicanal permitem a medição de vários elementos simultaneamente. Todos os espectrómetros dispersivos de energias são de multicanal e possuem uma maior flexibilidade e rapidez do que os sistemas dispersivos de c.d.o. de um só canal (Jenkins *et al.*, 1981).

5.1.4. INSTRUMENTAÇÃO

Os espectrómetros de fluorescência de raios-X são compostos por três partes fundamentais distintas: (1) a fonte de excitação, (2) a câmara do porta-amostras e (3) o espectrómetro de raios-X.

A fonte de excitação induz a produção de raios-X característicos na amostra através de um processo de fluorescência. Os espectrómetros de fluorescência de raios-X que utilizam a ampola de raios-X como fonte de excitação necessitam de uma fonte de alta tensão de maneira a fornecer um diferença de potencial (d.d.p.) conveniente à ampola de raios-X e controlar a intensidade de corrente que a atravessa. As d.d.p. necessárias encontram-se entre 10 e 100 kV, com intensidades de corrente da ordem dos 1 μA a 5 mA (Jenkins *et al.*, 1981)

O porta-amostras mantém a geometria do sistema durante a análise e a respectiva câmara cria a atmosfera necessária à medição (algumas medições são feitas em vácuo).

O espectrómetro de raios-X é composto por um conjunto de componentes electrónicas cuja função é a dispersão, detecção, contagem e visualização do espectro de emissão da amostra.

5.1.5. DESCRIÇÃO DO ESPECTRÓMETRO DISPERSIVO DE ENERGIAS - "KEVEX DELTA XRF ANALYST"

O "Kevex Delta XRF Analyst", equipamento utilizado na obtenção de dados para este trabalho, é composto por duas partes fundamentais (Kevex Instruments, 1989):

- um sistema de excitação e de detecção, o qual consiste nos seguintes componentes: fonte de alta tensão para a ampola de raios-X, ampola de raios-X, sistema de refrigeração da ampola de raios-X, alvos secundários e filtros, porta-amostras giratório de 16 posições, câmara do porta-amostras (sob vácuo ou ar), detector de Si(Li) montado num criostáto associado a um preamplificador e controle remoto automatizado;

- um analisador multicanal (MCA) computorizado, constituído por cinco componentes básicos: cabine electrónica, teclado ASCII, monitor a cores, sistema de disquetes e impressora. Controla a alta tensão necessária ao detector, a amplificação dos impulsos provenientes deste, o processamento de dados e a saída de resultados no monitor.

O sistema permite a utilização de dois modos de excitação da amostra: excitação directa (incluindo (a) directa e (b) directa/filtrada e/ou colimada) e (c) excitação secundária, que utiliza alvos secundários.

(a) *Excitação directa*: neste modo de excitação a amostra é excitada directamente pela radiação primária proveniente do ânodo de Rh da ampola de raios-X. A ampola de raios-X para a excitação directa encontra-se posicionada como se representa na Fig. 5.3.

(b) *Excitação directa filtrada*: uma barra de filtros/colimadores pode ser colocada entre a ampola de raios-X e a amostra para a excitação directa filtrada, excitação directa colimada ou a excitação directa filtrada e colimada. (Fig. 5.3.). Para a excitação filtrada e colimada, o filtro é colocado na barra de filtros sob o colimador.

(c) *Excitação secundária*: neste modo de excitação, os raios-X emitidos pelo ânodo excitam um alvo secundário cuja radiação característica é utilizada na análise da amostra. O espectrómetro "Kevex Delta XRF Analyst" está equipado com 6 alvos secundários. Neste caso, a ampola de raios-X desloca-se automaticamente de maneira a que o feixe de raios-X esteja direccionado para o alvo secundário, i.e., a geometria do sistema é alterada conforme se utiliza a excitação directa ou a excitação secundária (Fig. 5.3.).

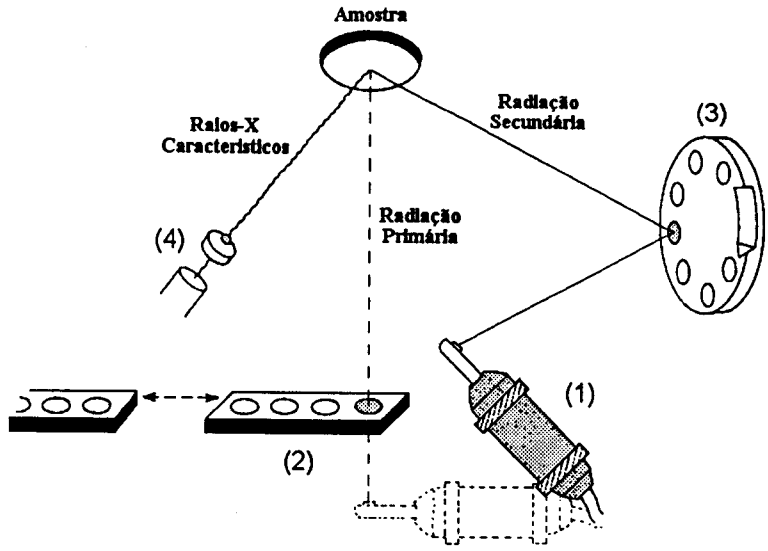


Figura 5.3. Esquema geral dos modos de excitação directa, directa/filtrada e secundária.

Os alvos secundários e filtros disponíveis no equipamento são dados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Alvos secundários e filtros disponíveis no espectrómetro "Kevex Delta XRF Analyst".

Alvo secundário	Filtro	Espessura do filtro
Gd	Gd	0,150 mm
Zr	Zr	0,100 mm
Ag	Ag	0,050 mm
Ge		
Fe		
Ti		

No Anexo I são fornecidas as principais características do espectrómetro "Kevex Delta XRF Analyst" utilizado neste trabalho (Kevex Instruments, 1989).

5.1.6. CALIBRAÇÃO E ANÁLISE QUANTITATIVA

A análise quantitativa por emissão de raios-X envolve uma série de três etapas principais, as quais devem ser cuidadosamente efectuadas para a obtenção de resultados coerentes: (1) preparação da amostra pronta a ser submetida à radiação; (2) excitação de cada elemento a ser detectado e a medida da intensidade da respectiva risca; e (3) conversão da intensidade da risca em concentração elementar.

Esta determinação quantitativa é influenciada por efeitos de matriz (efeitos interelementares e efeitos físicos). Assim, para se efectuar uma análise quantitativa têm de ser efectuadas correcções de efeitos de matriz, através de métodos matemáticos ou de métodos comparativos. Neste trabalho utilizou-se a correcção dos efeitos de matriz utilizando um método matemático para o seu cálculo.

Em relação à medida da intensidade da radiação X emitida, esta pode ser realizada através do *ajuste gaussiano* de cada pico característico. Para a realização do ajuste gaussiano (método utilizado para separar picos sobrepostos e extrair as intensidades dos picos) de cada pico, o espectro tem que ser submetido a:

- subtracção dos *picos de escape*, que têm origem no detector de Si(Li). O feixe de raios-X característicos é detectado pelo semicondutor de Si(Li) através da ionização da camada K do átomo de sílicio, por efeito fotoeléctrico. A lacuna na camada K é preenchida por um electrão da camada L ou M, com a consequente emissão de raios-X. Se os raios-X K do Si escapam do volume activo do detector, o fenómeno é registado no espectro a uma energia de 1,74 keV, constituíndo o chamado pico escape;

- subtracção dos *picos soma*, os quais surgem quando dois fotões de raios-X atingem o detector em simultâneo, sendo o impulso produzido pelo detector correspondente à soma das energias dos dois fotões emitidos;

- subtracção do fundo;

- identificação dos elementos detectados.

O ajuste gaussiano consiste num procedimento matemático não linear onde a função de distribuição normal (gaussiana) é ajustada a cada pico característico do espectro. Este método é optimizado ajustando o centro, forma e altura dos picos gaussianos aos picos obtidos de maneira a resultar melhor o ajuste. Os espectros adquiridos com o "Kevex Delta XRF Analyst" são sujeitos às etapas referidas anteriormente utilizando o programa informático "Kevex XRF ToolBox".

O EXACT (Energy-Dispersive X-Ray Analysis Computation Technique) faz parte dos programas informáticos fornecidos com o espectrómetro utilizado, sendo a sua principal função calcular e corrigir os efeitos de matriz na amostra. As correcções são efectuadas utilizando parâmetros fundamentais determinados através de equações teóricas e constantes medidas experimentalmente, que servem de modelo às interacções dos raios-X com os átomos constituintes da amostra.

Teoricamente, o EXACT pode ser calibrado utilizando um ou vários padrões de diferentes composições para a análise de amostras de composição desconhecida. Na prática, devido a erros efectuados nas medições de constantes fundamentais e a simplificações nas equações utilizadas, a calibração deve ser feita com padrões semelhantes em composição, forma física, tamanho das partículas, textura da superficie, etc. , às amostras desconhecidas (Bertin, 1970). De forma idêntica, erros sistemáticos no ajuste do espectro podem ser ultrapassados usando padrões do mesmo tipo.

Durante a calibração, o EXACT calcula um coeficiente de calibração (CC) para cada elemento definido no sistema. A calibração pode ser feita simultaneamente para vários elementos com o mesmo padrão (caso de padrões multielementares), ou então, utilizando padrões de elementos puros.

Os coeficientes de calibração obtidos através do EXACT são calculados medindo as intensidades das radiações X características de um ou mais padrões. O coeficiente de calibração para um elemento analisado representa a eficiência de excitação e a eficiência de detecção para uma determinada risca característica de um elemento puro (Figura, 1987). Os valores obtidos para os CC são específicos do espectrómetro e das condições de análise utilizadas. Os coeficientes de calibração variam com o número atómico Z. Da representação gráfica de CC vs Z resulta a chamada *Curva de Sensibilidade,* a partir da qual é possível verificar a qualidade dos CC calculados (os que se afastam da curva não estão correctos).

Estas curvas de CC vs Z podem ser utilizadas na obtenção de valor do CC por interpolação para elementos que não fazem parte da composição da padrão, ou que estejam abaixo dos limites de detecção.

Os coeficientes de calibração devem ser calculados utilizando as mesmas condições de excitação que serão usadas para a posterior análise quantitativa de amostras desconhecidas.

Uma vez calculados os CC para os elementos a determinar através das curvas de sensibilidade, a análise de amostras de composição desconhecida pode ser efectuada. Tal como na calibração, o EXACT requer as intensidades das radiações X emitidas pelos elementos constituintes da amostra.

A primeira estimativa da concentração é dada através da razão entre a intensidade das radiações características dos elementos na amostra e a intensidade teórica dos elementos puros. Esta primeira estimativa é utilizada para calcular a intensidade de cada um

dos elementos presentes na amostra. Por comparação dos valores de intensidade calculados com os medidos, fazem-se iterações sucessivas de modo a que a diferença entre estes seja mínima.

Geralmente, todos os componentes de uma amostra são detectados, com excepção de alguns elementos traço (cujos teores são inferiores aos limites de detecção) e dos elementos leves (H, C, N, O), a designada "matriz leve". Para a calibração dos elementos não detectáveis por EDXRF utilizam-se padrões de compostos puros. São escolhidos para isso compostos constituídos por elementos semelhantes aos presentes na "matriz leve" das amostras biológicas ou geológicas. Esta calibração é efectuada relacionando as variações no número atómico médio do composto com a razão de intensidades dos picos de difusão de Compton e Rayleigh. O número atómico médio ($\bar{Z}$) da amostra é a média ponderada dos números atómicos dos elementos constituintes do composto, tendo este uma relação linear com a razão entre as intensidades dos picos difusão de Compton e Rayleigh obtidos no seu espectro de fluorescência de raios-X.

5.2. ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÓMICA

Como o próprio nome indica, espectrometria de absorção atómica, AAS (do Inglês, *Atomic Absorption Spectrometry*) é uma técnica analítica que se baseia na medida da absorção de radiação por átomos livres. A quantidade total de radiação absorvida depende do número de átomos presentes e do grau em que eles absorvem (Robinson, 1982).

Nesta técnica o espectro de emissão do analito, emitido por uma fonte de radiação, é feito passar através do dispositivo de atomização, no qual uma porção da radiação é absorvida pelos átomos livres do analito. A principal função do atomizador é produzir átomos do analito no estado fundamental a partir dos iões ou das moléculas existentes na amostra. É o passo mais difícil e crítico em absorção atómica. A sensibilidade da determinação é directamente proporcional ao grau de atomização do elemento a analisar, o que, por sua vez, depende da eficiência do atomizador. A técnica de atomização mais antiga e mais utilizada em AAS é a que utiliza uma chama, para onde a amostra é aspirada na forma de aerossol. No entanto, a atomização também pode ser conseguida utilizando técnicas electrotérmicas, especialmente a câmara de grafite, com a técnica do vapor frio, ou com técnicas de "semi-chama", que já vão sendo importantes (Lajunen, 1992). É de salientar que estas técnicas não competem entre si, antes se complementam permitindo abarcar assim uma maior amplitude de condições de análise.

Neste trabalho foi utilizada a atomização com chama e com câmara de grafite, e por isso será sobre estas duas técnicas que nos debruçaremos, sucintamente, mais adiante.

5.2.1. INSTRUMENTAÇÃO

Na Figura 5.4. podem observar-se os componentes básicos de um espectrómetro de absorção atómica, comuns a todos os tipos de equipamento, e que funcionam da seguinte forma (Lajunen, 1992):

(i) A fonte de radiação, normalmente uma lâmpada de cátodo-oco, cujo cátodo é feito ou revestido do elemento a analisar, emite uma gama estreita do espectro de riscas desse elemento;

(ii) A radiação emitida a partir da fonte passa através do vapor atómico, gerado na chama ou em câmara de grafite, onde os átomos do analito absorvem radiação do mesmo comprimento de onda do emitido;

(iii) A linha espectral desejada, uma das linhas de ressonância, é seleccionada pelo monocromador;

(iv) A linha espectral isolada é enviada ao detector, usualmente um tubo fotomultiplicador, no qual o sinal luminoso é convertido num sinal eléctrico;

(v) O sinal modulado é amplificado por um amplificador selectivo;

(vi) O sinal chega finalmente a um sistema de leitura, que pode ser um medidor simples, um registador, um medidor digital, uma impressora, ou uma interface directa com um computador.

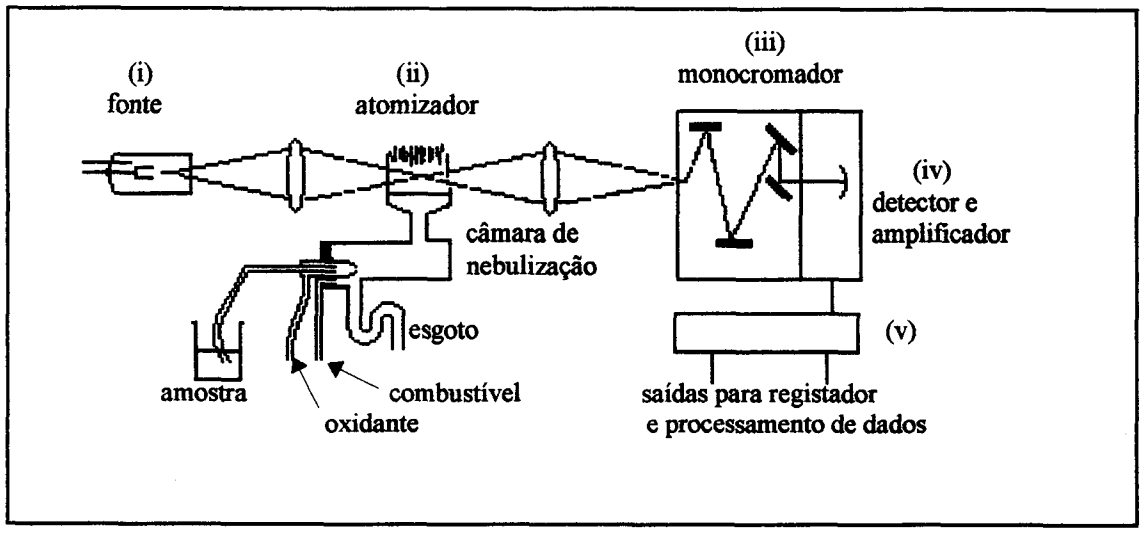


Figura 5.4. Representação esquemática de um espectrómetro de absorção atómica com atomização por chama (Lajunen, 1992).

5.2.2. CALIBRAÇÃO ATRAVÉS DO MÉTODO DA RECTA DE CALIBRAÇÃO

A espectrometria de absorção atómica é um método relativo e não absoluto de análise. Isto significa que os resultados quantitativos só podem ser obtidos por comparação com soluções padrão de concentração conhecida. A escolha de um método de calibração e de padrões adequados é por isso muito importante de forma a eliminar muitas das potenciais interferências (Lajunen, 1992).

Neste trabalho utilizou-se o *método da recta de calibração*, no qual as soluções das amostras são directamente comparadas com soluções padrão de concentração conhecida. O gráfico de calibração é estabelecido através da representação das leituras de absorvância de um grupo de padrões em função das suas concentrações. A solução de concentração "zero", chamada de branco, possui uma absorvância de zero, servindo por isso para calibrar a linha de base no aparelho.

O método da recta de calibração é um método de interpolação, o que significa que as leituras das soluções das amostras devem estar compreendidas entre as leituras mais baixas e as mais altas das soluções padrão.

Para se obter uma precisão mais elevada, os padrões devem ser medidos antes e depois das soluções das amostras. Quando se analisa um número elevado de amostras, os padrões devem ser medidos em intervalos regulares. A solução de branco deve ser medida entre os padrões e as amostras, para assegurar a estabilidade da linha de base.

5.2.3. A LEI DE LAMBERT-BEER

A lei de Lambert-Beer pode ser derivada da seguinte forma (Lajunen, 1992): a intensidade de uma radiação monocromática emitida por uma fonte de radiação é I_0. Quando esta passa através de um atomizador de comprimento b, a intensidade da radiação decrescerá para um valor I. A redução na intensidade da radiação num comprimento db é $-dI$, que é directamente proporcional à intensidade da radiação, ao comprimento db e ao número de átomos absorventes N. O número de átomos absorventes é, por sua vez, directamente proporcional à concentração do metal na solução em teste, c:

$$-dI = k\, I\, c\, db \qquad (5.6.)$$

em que k é um coeficiente de proporcionalidade. Assim, a lei de Lambert-Beer é obtida pela integração para todo o comprimento do atomizador:

$$-\int_{I_0}^{I} dI/I = \mathrm{k\ c} \int_{0}^{b} db \qquad (5.7.)$$

ou

$$\log\left(I_0/I\right) = k'\, c\, b \qquad (5.8.)$$

A lei de Lambert-Beer é normalmente escrita como:

$$A = a\,b\,c \qquad (5.9.)$$

em que A é a absorvância e a é o coeficiente de absortividade. Numa série de medições b é constante e determina, juntamente com o coeficiente de absortividade, o declive da recta de calibração, i.e. a sensibilidade do método.

Entre a absorvância e a transmitância (T) existe a seguinte relação:

$$A = \log\left(I_0/I\right) = \log\left(1/T\right) \qquad (5.10.)$$

O sinal sentido pelo detector é função da queda de energia, que é directamente proporcional à transmitância. Os valores de transmitância são posteriomente convertidos em absorvância por cálculo: com uma escala não-linear no registador, ou electricamente nos aparelhos que forneçam directamente a leitura de absorvância.

Na prática, verifica-se que a lei de Lambert-Beer tem limitações, porque os atomizadores, a chama ou a câmara de grafite, que são considerados em absorção atómica como a "célula de amostra", não permitem uma população de átomos perfeitamente homogénea como é exigido.

5.2.4. ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÓMICA COM CHAMA

5.2.4.1. PRINCÍPIOS DA TÉCNICA

Na espectrometria de absorção atómica com chama, FAAS (do Inglês, *Flame Atomic Absorption Spectrometry*), a amostra é aspirada para a chama na forma de aerossol, gerado por intermédio de um nebulizador.

As chamas utilizadas são usualmente de combustão, nas quais se utiliza uma mistura de oxidante/combustível que permite obter uma temperatura de chama entre 2000 e 3000 K. O ar e o óxido nitroso (N_2O) são os oxidantes mais utilizados, e o acetileno, propano e hidrogénio os mais utilizados como combustíveis (Lajunen, 1992).

Quando a solução do elemento em estudo é vaporizada na chama na forma de aerossol, verifica-se uma série de acontecimentos, num intervalo de tempo muito curto, os quais se conjugam para a formação de uma população de átomos no estado fundamental (Gonçalves,1990):

(i) O solvente é vaporizado deixando partículas diminutas de sal, que são primeiro fundidas e depois vaporizadas;

(ii) Por vezes podem formar-se compostos intermediários e uma parte ou a totalidade das moléculas gasosas são progressivamente dissociadas de modo a originarem átomos neutros;

(iii) Uma percentagem dos átomos metálicos livres pode combinar-se com radicais, ou átomos presentes nos gases da chama, ou introduzidos concomitantemente com o elemento em estudo;

(iv) Os vapores dos átomos metálicos neutros, ou das moléculas contendo o átomo metálico, encontram-se na sua quase totalidade no estado fundamental, podendo absorver radiação incidente específica proveniente da fonte de radiação. Pode ocorrer ionização e excitação de átomos neutros à custa da temperatura da chama;

(v) Dá-se uma inversão dos níveis excitados dos átomos, moléculas ou iões, para o estado electrónico fundamental, parcialmente por choque com outras espécies e também espontaneamente por emissão de radiação.

Em resumo, os átomos livres que se formam (por dissociação directa do sal, ou a partir de compostos intermediários do metal com outras espécies existentes na amostra ou nos gases da chama) irão absorver energia proveniente da lâmpada (absorção de ressonância), sendo comparada a intensidade dessa radiação antes e depois de ter atravessado a chama.

2.2. INTERFERÊNCIAS

As interferências a considerar em absorção atómica com chama podem ser agrupadas nas seguintes categorias: (i) químicas, (ii) de ionização, (iii) de matriz, (iv) espectrais e (v) não específicas.

(i) Interferências químicas: ocorre uma interferência química quando há formação de um composto que evita, pelo menos parcialmente, a atomização do elemento a analisar. Neste contexto, este tipo de interferêncais só pode conduzir a valores por defeito. As interferências químicas na chama são principalmente provocadas pela formação de óxidos e hidróxidos, ou ocasionalmente por carburetos e nitrilos, e fazem com que não se possa determinar cerca de trinta elementos numa chama de ar-acetileno. Este tipo de interferência pode ser anulado aumentando a temperatura da chama ou alterando a vizinhança química dos átomos. A alteração da temperatura da chama pode ser conseguida substituindo a chama de ar/acetileno por uma chama mais quente e oxidante de óxido nitroso/acetileno. Também se consegue anular este tipo de interferência através da adição de um modificador químico (agente relaxante) que reaja preferencialmente com o interferente, libertando o analito; por adição da espécie interferente às soluções padrão; ou ainda, protegendo o catião a determinar por complexação (Gonçalves, 1990).

(ii) Interferências de ionização: trata-se de um tipo especial de interferência química em que se dá a ionização duma dada percentagem de átomos na chama. Consequentemente há uma diminuição no número de átomos neutros disponíveis que podem absorver radiação ao comprimento de onda seleccionado. A extensão em que ocorre a ionização depende do potencial de ionização do elemento, da temperatura da chama e da presença nesta de outros elementos mais facilmente ionizáveis. A redução deste tipo de interferência pode ser feita: (a) baixando a temperatura da chama (o que poderá no entanto aumentar as interferências químicas); (b) adicionando um supressor de ionização (elemento mais facilmente ionizável que o analito); ou (c) igualando a composição das matrizes das amostras e padrões.

(iii) Interferências físicas: também conhecidas por interferências de matriz, são causadas pela diferença entre as tensões superficiais, viscosidades, pressão de vapor e temperatura das amostras, relativamente aos padrões. A redução deste tipo de interferência pode ser conseguida: (a) igualando a composição da matriz dos padrões à da amostra, o que pode ser difícil; (b) usando o método da adição do padrão; (c) extraindo o analito da matriz

interferente com um solvente adequado; ou, simplesmente, (d) diluíndo a amostra (Gonçalves, 1990).

(iv) Interferências espectrais: este tipo de interferências raramente ocorrem em absorção atómica, e acontecem quando uma linha de absorção de um componente da matriz, se sobrepõe à linha de ressonância do analito, na gama espectral de emissão da fonte de radiação. A anulação deste tipo de interferência pode ser feita: (a) usando um comprimento de onda alternativo; (b) eliminando a interacção por extracção do interferente; ou ainda, (c) igualando a matriz da amostra à matriz dos padrões e do branco, por adição de uma quantidade igual de interferente (Gonçalves, 1990).

(v) Interferências de ruído de fundo: são devidas à dispersão da luz por intermédio de partículas sólidas na chama e/ou à absorção por moléculas ou radicais provenientes principalmente da matriz da amostra. A compensação deste tipo de interferência pode ser feita: (a) igualando a composição da matriz dos padrões à das amostras, pelo menos nos seus componentes principais; ou (b) usando uma fonte contínua de correcção de ruído de fundo, como por exemplo, uma lâmpada de deutério.

5.2.5. ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÓMICA COM CÂMARA DE GRAFITE

5.2.5.1. PRINCÍPIOS DA TÉCNICA

Na espectrometria de absorção atómica com câmara de grafite, GFAAS (do Inglês, *Grafite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*) a atomização da amostra é efectuada numa câmara de grafite, onde um pequeno volume de amostra é injectado, dando-se a sua atomização à custa de uma corrente eléctrica entre dois eléctrodos ligados aos extremos da câmara.

As dimensões da câmara de grafite são de 3 cm de comprimento por 8 mm de diâmetro, ou menores, o que é suficiente para a atomização de 1 mg de substância sólida ou de alguns μl de solução.

A atomização em câmara de grafite é uma técnica analítica de medição única. Isto significa que um volume fixo de amostra é analisado de cada vez, em contraste com a atomização com chama, em que a amostra é continuamente aspirada, podendo ser executadas muitas medições durante o período de aspiração (Rothery, 1988).

Nesta técnica tudo se passa em atmosfera de gás inerte, podendo-se utilizar temperaturas mais elevadas, uma vez que o gás inerte evita a desintegração da câmara de grafite por oxidação do carbono.

A atomização em câmara de grafite não é aplicável a todos os cerca de 67 elementos que podem ser analisados por FAAS. Aparentemente esta incapacidade não está relacionada com limitações de temperatura, mas sim com as reacções de dissociação que precedem a formação dos átomos. As espécies químicas que existem numa câmara de grafite aquecida são muito diferentes das que existem na chama. A chama contém radicais reactivos, como por exemplo: C, C_2, CH, H, O, CN, NH, os quais aumentam a capacidade de dissociação dos compostos metálicos na chama. A câmara de grafite não contém esta variedade de espécies e, consequentemente, a dissociação e atomização de certos metais não é possível (Rothery, 1988).

O tipo de gás inerte também parece influenciar a natureza da superfície da câmara de grafite e, como tal, as espécies que estão presentes na própria câmara. Por exemplo, quando se utiliza azoto como gás inerte, é possível que se formem compostos como o CN na câmara aquecida, o que não acontece quando se utiliza árgon (Rothery, 1988).

Embora existam diferentes possibilidades de construção para as câmaras de grafite, todas elas são concebidas para executarem a mesma função - gerar uma população de átomos livres que possa ser medida. Isto é normalmente conseguido em três passos de aquecimento (Rothery, 1988):

(1) Fase de secagem: dá-se um aquecimento adequado à remoção do solvente da amostra;

(2) Fase de calcinação: a temperatura de aquecimento é aumentada de forma a remover todo o material orgânico ou inorgânico que exista na matriz da amostra;

(3) Fase de atomização: ocorre por último o aquecimento que gera os átomos livres no estado de vapor. É nesta fase que o comando de leitura do aparelho é accionado, sendo

o sinal de atomização produzido na forma de um pico fino, cuja altura (ou área) pode ser relacionada com a quantidade de analito presente.

Quando se introduz uma amostra líquida ou sólida numa câmara de grafite, sobe-se em primeiro lugar a temperatura de modo a remover, tanto quanto possível, as substâncias presentes antes que o elemento em estudo seja dissociado termicamente em átomos: isto é conseguido durante a *fase de secagem* e de *calcinação*. Depois da injecção da amostra, o solvente é geralmente vaporizado, devendo usar-se uma temperatura e um intervalo de tempo tal que permita a separação do solvente quantitativamente, mas não de um modo muito lento. Certos componentes de pontos de ebulição elevados, como os ácidos, devem ser removidos de forma semelhante num segundo programa de temperatura. Se a matriz for suficientemente removida no tratamento térmico, o elemento pode ser determinado sem interferências (Gonçalves, 1990).

A fase de atomização, e respectiva duração, é da maior importância pois que a densidade máxima da nuvem atómica (e portanto a maior sensibilidade) só se consegue obter quando o tempo de atomização é menor do que a permanência dos átomos na câmara de grafite, sendo este tempo só de alguns décimos de segundo, a atomização deverá ser ainda menor (Gonçalves, 1990).

5.2.5.2. INTERFERÊNCIAS

No caso da atomização com câmara de grafite o solvente, e a maior parte da amostra, são separados antes da atomização do elemento a analisar, não tendo assim um efeito interferente como acontece na chama. Aliás, este método está tanto mais livre de interferências quanto melhor se tiver conseguido a separação das substâncias que acompanham o elemento a analisar. As interferências a considerar são as seguintes:

(i) Interferências de ruído de fundo: a necessidade de correcção de ruído de fundo é mais importante em GFAAS do que na maioria das técnicas de FAAS (Rothery, 1988). Isto porque pode ocorrer atenuação da radiação incidente devido a dispersão ou a absorção não-atómica na câmara de grafite, o que pode causar um sinal analítico falso se não for corrigido. Este fenómeno é bastante comum em GFAAS, tornando pois essencial a

utilização de correcção ao ruído de fundo para muitas análises. Esta correcção pode ser conseguida utilizando, por exemplo, uma lâmpada de deutério ou de hidrogénio, ou então, com Efeito de Zeeman[1], com que já vêm equipados muitos aparelhos.

(ii) Interferências físicas: a introdução directa de volumes fixos da amostra na câmara de grafite, faz com que as propriedades físicas tais como a viscosidade, tensão superficial e densidade, sejam pouco significativas em GFAAS, ao contrário do que acontece em FAAS (Gonçalves,1990). No entanto, diferenças físicas entre padrões e amostras podem afectar a reprodutibilidade da pipetagem ou o padrão de deposição da gota de amostra na câmara de grafite, sendo também assim fonte de erro na análise (Rothery, 1988).

(iii) Interferências espectrais: algumas interferências espectrais raras também podem ser encontradas em GFAAS e acontecem quando as linhas de absorção de um componente da matriz se situam próximas de linha de emissão do analito (Rothery, 1988).

(iv) Interferências químicas: as interferências químicas podem ser de vários tipos:

(iv-i) Formação de um composto volátil com o elemento a analisar, sendo este perdido numa fase prematura do aquecimento, com temperaturas ainda baixas, por exemplo durante a secagem ou calcinação. É o caso dos metais que formam compostos voláteis com o ião cloreto. Assim, na presença de quantidades elevadas de ião cloreto o metal pode volatilizar nessa forma, antes que a atomização do metal tenha lugar. É sabido que isso acontece para metais como sejam o chumbo, estanho e zinco. Este efeito pode ser minimizado através da utilização de certos modificadores químicos, referidos adiante.

(iv-ii) Formação de compostos estáveis com o analito a dosear, levando ao aparecimento de mais do que um pico de atomização conforme a temperatura a que esses compostos se decompõem.

(iv-iii) Alguns elementos formam carbetos com a superfície da câmara e com produtos de decomposição da amostra, por exemplo com carbono finamente dividido

[1] A correcção de ruído de fundo mede a absorvância total do analito em combinação com a do ruído de fundo e mede, simultaneamente, a absorvância de todas as espécies excepto o analito, procedendo à subtracção dos dois sinais. Desta forma utiliza-se a lâmpada de deutério, cuja radiação só é absorvida por espécies não atómicas, ou o efeito de Zeeman, onde se utiliza um campo magnético para desdobrar o espectro atómico em vários picos, permitindo assim eliminar a interferência devida ao ruído de fundo.

produzido na queima de material biológico. Estes compostos não se decompõem, mesmo em elevadas temperaturas de atomização, impedindo a análise desse elemento.

5.2.5.3. UTILIZAÇÃO DE MODIFICADORES QUÍMICOS

Para obviar algumas das interferências referidas é desejável modificar quimicamente a amostra, quando se doseiam alguns elementos, de forma a (Rothery, 1988):

(a) Deslocar a temperatura de atomização para valores mais baixos ou mais altos de forma a prevenir a presença simultânea de absorção atómica e não-atómica;

(b) Permitir uma temperatura de calcinação mais alta (reduzindo a volatilidade do analito) e por isso permitindo a remoção adequada do material não-atómico antes da atomização;

(c) Melhorar a sensibilidade analítica assegurando o aparecimento de um só pico analítico, em vez de picos alargados que resultam da decomposição e atomização das várias espécies moleculares existentes na amostra;

(d) Estabilizar o elemento numa forma química que impeça a sua reacção na forma de carbeto, permitindo a sua atomização às temperaturas praticadas na câmara de grafite.

O modificador pode ser previamente misturado com a amostra, principalmente quando se utiliza um pipetador automático de soluções, ou directamente adicionado dentro da câmara de grafite, quando há o risco de formar algum tipo de precipitado com o elemento a modificar ou com a sua matriz.

Um exemplo de modificação química é a adição de uma determinada quantidade de ácido fosfórico às amostras a analisar. Verifica-se que a temperatura à qual aparece o pico de atomização para o chumbo, cádmio e zinco aumenta na presença de excesso de ácido fosfórico:

Pb 800° → 940°C

Cd 470° → 620°C

Zn 720° → 830°C

Supõe-se que se formam pirofosfatos destes elementos, os quais são estáveis até temperaturas mais altas, decompondo-se aí directamente no metal. É pois um modificador

recomendado para reduzir a volatilidade de chumbo e cádmio e para produzir um único pico de atomização, em vez de vários picos alargados, no caso do zinco. Lajunen (1992) por sua vez recomenda a utilização de hidrogenofosfato de amónio, $(NH_4)_2HPO_4$, o qual permite o mesmo efeito de modificação que o ácido fosfórico.

Uma outra forma de obviar os problemas de volatilidade inerentes ao doseamento do chumbo consiste em adicionar à solução um agente quelante forte para o chumbo, como por exemplo o EDTA, ou os iões citrato ou oxalato. Estes formam compostos estáveis com o chumbo, diminuindo a sua temperatura de atomização. O mesmo efeito pode ser utilizado para outros elementos, para deslocar o pico de atomização para zonas distintas da absorção não-atómica (Rothery, 1988).

Muitos outros tipos de modificadores químicos são sugeridos na literatura para a determinção dos vários tipos de elementos possíveis por GFAAS.

5.2.6. COMPARAÇÃO DAS TÉCNICAS DE FAAS E GFAAS

A técnica de FAAS dá excelentes resultados, é simples e rápida de utilizar, permitindo a análise de uma gama muito variada de metais. No entanto, na atomização com chama, apenas uma pequena parte dos átomos que são aspirados chega de facto a ser detectada. Isto deve-se a uma série de factores, entre os quais se podem citar:

(i) A eficiência do sistema de nebulização é tipicamente de 10%. Ou seja, por cada mililitro de amostra que é aspirado, apenas 0,1 ml chega à chama na forma de aerossol;

(ii) A produção de uma população de átomos no estado fundamental é governada por muitas variáveis, como sejam a temperatura da chama, interacções entre os gases na chama, interferências químicas e extensão em que as espécies moleculares do analito são dissociadas. Ou seja, nem todos os átomos que chegam à chama são de facto atomizados;

(iii) A zona da chama na qual ocorre absorção é apenas uma pequena secção de toda a chama, dependendo do percurso óptico, para além do facto de o tempo de residência dos átomos na chama ser muito curto e dependente da velocidade dos gases;

Por tudo isto, o número de átomos que contribuem para o sinal analítico é muito pequeno quando comparado com o total de átomos aspirados (Rothery, 1988).

Na atomização com câmara de grafite estas desvantagens são evitadas porque a amostra é introduzida directamente na câmara, sem qualquer tipo de desperdícios, aumentando por outro lado o tempo de estadia dos átomos no percurso luminoso em relação à chama, para a mesma velocidade de atomização. Isto faz com que a sensibilidade da absorção atómica com câmara de grafite seja, para a maioria dos casos, de cerca de duas ou três ordens de grandeza melhor que na chama (Gonçalves, 1990).

Por outro lado, pode afirmar-se que os métodos de chama têm a desvantagem de só poderem ser aplicados a soluções, sendo necessário um volume apreciável destas de forma a serem aspiradas num intervalo de tempo conveniente para se obter uma altura de sinal estável. Deste modo, é importante que a altura do sinal permaneça constante e que o nebulizador mantenha uma velocidade de aspiração uniforme, além de que se devem conservar inalteráveis a composição, a pressão e o caudal dos gases combustível e comburente.

Contudo, a chama é de aplicação experimental fácil, tem boa estabilidade e em muitos casos oferece suficiente sensibilidade, podendo chegar-se a uma precisão de 0,2% em condições de operação adequadas. A absorção atómica com câmara de grafite permite, pelo contrário, uma maior sensibilidade, pelas razões apontadas, além de se poderem usar pequenos volumes de amostra, da ordem dos μl, o que sendo feito com sistemas automáticos de injecção permite um rigor maior do que com o uso de micropipetas, podendo além disso ser aplicada a amostras sólidas. No entanto, não é um método de tão simples operação experimental, sendo a sua precisão raramente menor que 1%.

Pode assim dizer-se que os dois métodos são complementares, dando a chama uma maior precisão na gama das mg/kg (mg/l) e usando-se a câmara de grafite na gama das ppb (μg/l) quando não se necessita duma tão grande reprodutibilidade (Gonçalves, 1990).

6. MATERIAIS E MÉTODOS

6. MATERIAIS E MÉTODOS

6.1. AMOSTRAGEM

6.1.1. 1ª FASE DO ESTUDO

A primeira amostragem foi feita a 10 de Janeiro de 1997, após uma época bastante chuvosa.

Os locais de amostragem foram distribuídos ao longo da zona da influência da mina, nas imediações de Aljustrel (pontos 1 a 4 do mapa representado na Figura 6.1.) e ao longo da Ribeira da Água Forte (pontos 5 e 6 do mapa representado na Figura 6.2.). Foi recolhida uma amostra controle (ponto 7) numa zona distante de Aljustrel, aproximadamente 100 Km (Alcácer do Sal). No Anexo II deste trabalho podem ser consultadas algumas fotografias dos locais de amostragem junto da mina.

As amostras de solo foram colhidas na zona adjacente à raiz da planta escolhida para o estudo, de forma a serem representativas do total do solo com o qual as raízes contactavam. Foi também colhida uma amostra representativa de folhas dessa planta.

Nesta fase do trabalho apenas se recolheu material de uma planta em cada um dos pontos de amostragem, uma vez que se estava mais interessado nos possíveis valores extremos que se poderiam encontrar.

O armazenamento das amostras para levar para o laboratório foi feito em sacos de plástico.

Estas amostras de solos e folhas foram analisadas por espectrometria de fluorescência de raios-X dispersiva de energias.

6.1.2. 2ª FASE DO ESTUDO

As amostras para análise por absorção atómica foram colhidas numa segunda fase do trabalho, em 12 e 13 de Abril de 1997.

Figura 6.1. Mapa adaptado a partir do Plano de Localização das Infraestruturas da Empresa P.A. Pirites Alentejanas, S.A.. Os pontos 1, 2, 3 e 4 assinalados correspodem a locais de amostragem.
Escala aproximada: 1/20000

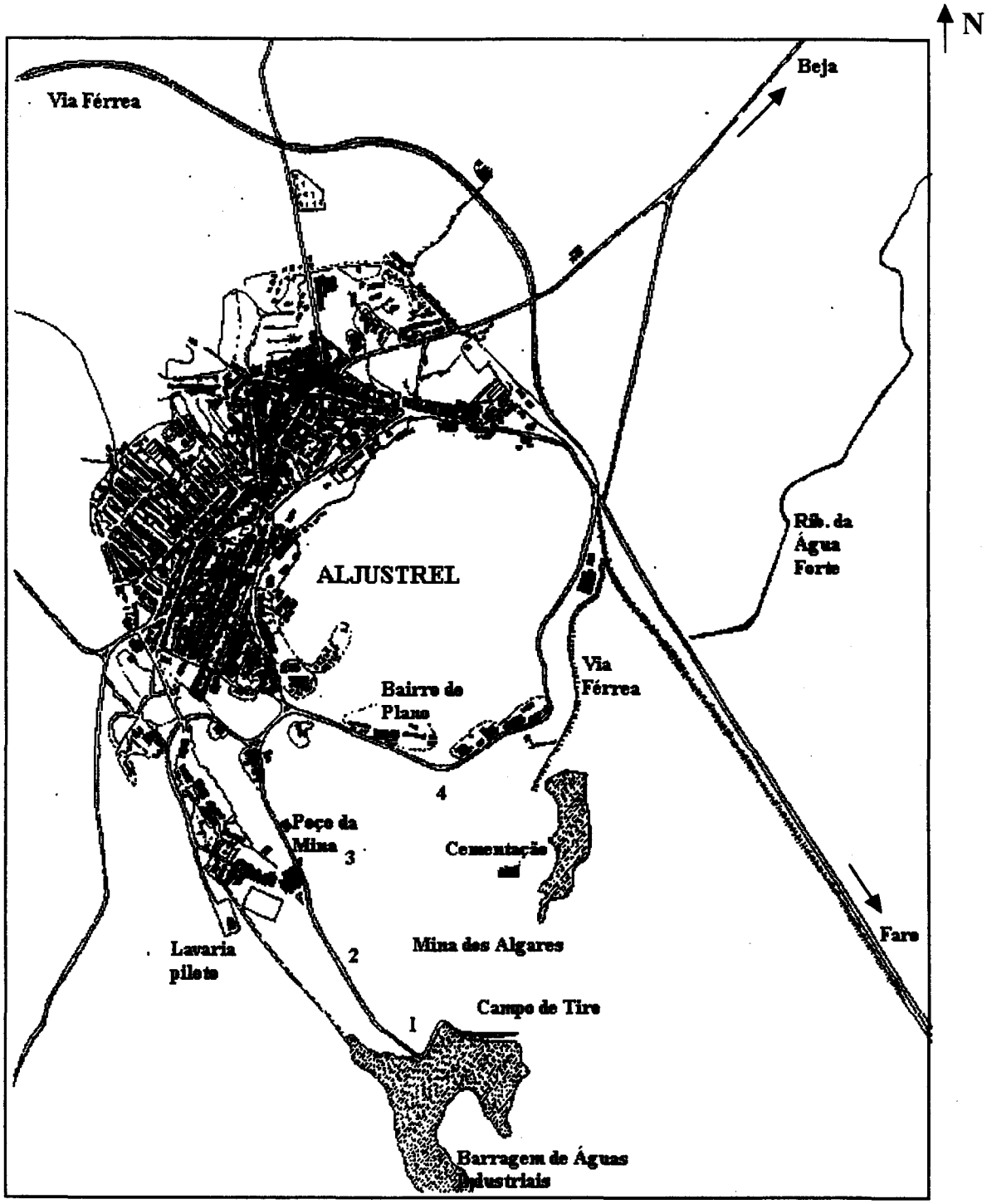
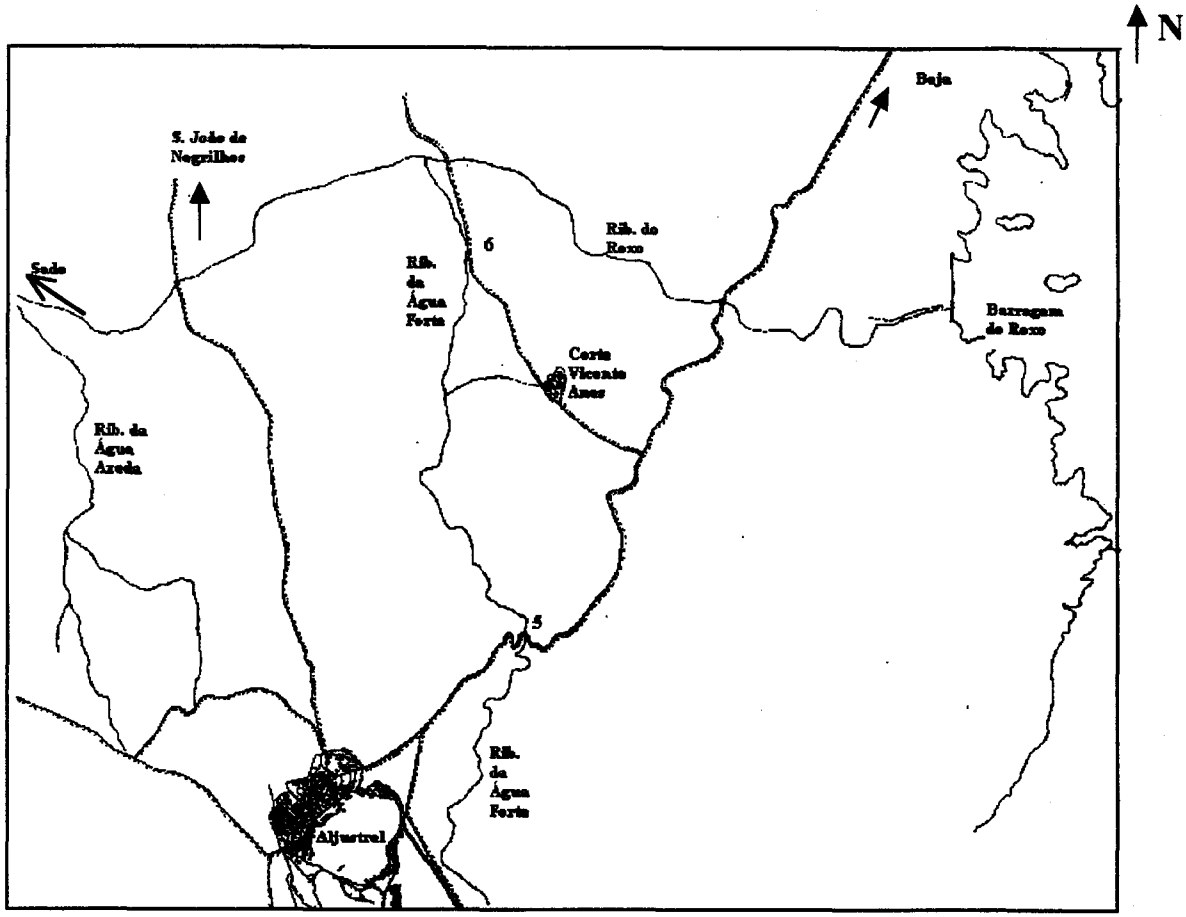


Figura 6.2. Mapa adaptado a partir das Cartas Militares de Portugal, dos Serviços Cartográficos do Exército (Folha 529 e 530).
Os pontos 5 e 6 assinalados correspondem a locais de amostragem.
Escala aproximada: 1/90000



Nesta segunda fase do trabalho optou-se por manter os locais de amostragem escolhidos[1] na primeira abordagem (1, 2, 3,...,7), mas escolhendo mais pontos de amostragem em cada um dos locais (1.1., 1.2., 1.3., 1.4.). Em cada local de amostragem cada ponto dista, em média, 100 m.

Por outro lado, optou-se por recolher amostras compostas em cada um dos pontos de amostragem em vez de amostras de plantas individuais. Assim, cada um dos pontos de amostragem corresponde a uma amostra de, no mínimo, cinco plantas, em áreas de $\cong 25m^2$. Pretende-se assim minimizar possíveis valores extremos devidos a variações individuais.

As amostras de solos foram colhidas segundo a metodologia empregue na primeira fase de recolha, na zona adjacente à raíz das plantas escolhidas para o estudo.

[1] A única alteração foi em relação ao ponto 7, correspondente à amostra controle, que foi mudado para uma zona mais perto de Aljustrel, embora distante da zona de influência da mina. A amostra foi colhida a 10 Km a sul de Beja, a cerca de 40 Km de Aljustrel.

Nesta recolha tentou-se ter especial cuidado para que as quantidades de solo retiradas de junto de cada planta fossem equitativas para a amostra composta.

Recolheu-se uma quantidade de material biológico (folhas, caules e raízes) representativa das plantas escolhidas para cada uma das amostras.

O armazenamento das amostras para levar para o laboratório foi feito em sacos de plástico.

Às amostras de solos efectuaram-se as seguintes análises: pH; matéria orgânica; azoto total; fósforo e potássio "assimiláveis"; Cu, Zn, Mn e Pb totais e Cu, Zn, Mn e Pb extractáveis por várias soluções: EDTA 0,01M, pH 7,0; acetato de amónio 1M, pH 7,0; mistura de acetato de amónio 0,5M, ácido acético 0,5M e EDTA 0,02M, pH 4,7; e cloreto de cálcio 0,01M, pH 7,0.

As amostras biológicas (folhas, caules e raízes) foram analisadas para determinar os teores em Cu, Zn, Mn e Pb.

O Cu, Zn, Mn e Pb foram analisados por espectrometria de absorção atómica com chama (FAAS), tendo o Pb nas amostras biológicas e na extracção com cloreto de cálcio 0,01M sido determinado com câmara de grafite (GFAAS) uma vez que os baixos teores existentes nessas amostras assim o justificavam.

Para todas as análises executadas em absorção atómica foram feitas 3 réplicas para cada uma das amostras e três leituras para cada uma das réplicas.

6.2. ANÁLISE POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X DISPERSIVA DE ENERGIAS

6.2.1. ANÁLISE DAS AMOSTRAS DE SOLOS

6.2.1.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Amostras representativas dos solos em cada ponto de amostragem foram recolhidas e armazenada em sacos de plástico para serem transportadas para o laboratório. As amostras foram secas a 60°C durante 96 horas, até apresentarem um aspecto seco e solto.

6.2.1.2. PULVERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Da amostra seca separou-se uma sub-amostra de ≈ 100 g para análise a qual foi passada por um crivo de nylon com espaçamento de malha de 2 mm para rejeição da fracção com granulometria superior. Cada uma das amostras foi posteriormente moída num moinho de bolas em ágata (Fritsch pulverisette analysette laborette) durante cerca de 20 minutos (o suficiente para pulverizar toda a amostra). Após trituração a amostra foi peneirada num crivo (Fritsch analysette Laborgerätebau) de maneira a que o tamanho de grão das amostras moídas atingi-se uma granulometria inferior a 64 μm. Sempre que foi necessário, voltou-se a moer a parte da amostra que ainda não atingira a granulometria desejada num moinho ou num almofariz. Por fim a amostra foi homogeneizada durante cerca de 2 horas (Homogeneizador Pascall Engineering).

6.2.1.3. PREPARAÇÃO DAS PASTILHAS

Das amostras já homogeneizadas foi retirada uma fracção de ≈ 2 g para análise. Nesta fase também foi pesada uma quantidade semelhante do material padrão de referência SRM2704[2] para analisar. Todas as amostras foram secas em estufa a 110ºC durante 24 horas. Após secagem e arrefecimento durante 4 horas em exsicador as amostras foram novamente pesadas e a cada uma delas foi adicionado 2 ml de agente aglomerante. O agente aglomerante adicionado "Chemplex - Liquid Binder" é composto por 100 mg de um polímero agregante (C_nH_n) por cm^3 de solvente volátil (cloreto de metilo) (Chemplex Industries, 1988). Depois de se adicionar o agente aglomerante à amostra, evapora-se o solvente sob uma lâmpada de 300 W, mexendo sempre com uma vareta para facilitar a evaporação e evitar a formação de agregados de partículas que se formam devido à forte capacidade aglomerante do reagente. A amostra é seguidamente moída manualmente em almofariz de ágata para pulverizar novamente toda a amostra, que fica pronta a ser prensada.

As amostras são compactadas em forma de pastilhas com um diâmetro de 32 mm. A prensagem foi feita em prensa hidráulica à pressão de 15 ton, durante 20 minutos. As

[2] SRM2704 (Standard Reference Material 2704, do National Institute of Standards & Technology, USA): sedimento oriundo do rio Buffalo, N.Y., U.S.A.

pastilhas foram novamente secas durante 1 hora nas mesmas condições de temperatura, pesadas e guardadas em exsicador até ao momento da análise. Os valores de massa por unidade de área e da razão massa de aglomerante/massa da pastilha depois de seca (R), foram calculados para cada pastilha.

6.2.1.4. ANÁLISE DAS AMOSTRAS

As pastilhas obtidas para cada tipo de amostra foram analisadas num espectrómetro de fluorescência de raios-X dispersivo de energias (Kevex Delta XRF Analyst System) equipado com alvos secundários e filtros.

Um feixe primário de fotões é produzido por um ânodo de ródio (Rh) de alta energia numa ampola de raios-X. Os raios-X característicos emitidos pelas amostras são colimados a 90° e medidos por um detector de Si(Li), com uma resolução de 165 eV e com uma área activa de 30 mm^2.

As condições de excitação escolhidas para a análise dos solos são mostradas na Tabela 6.1.

Tabela 6.1. Condições de excitação utilizadas na análise das amostras de solos.

		Alvos Secundários	
Modo de excitação	Directa	Germânio	Prata
KV	4,0	15,0	35,0
mA	0,18	2,0	1,2
Atm.	Vácuo	Vácuo	Vácuo
Tempo (seg.)	500	500	500
Elementos determinados	Mg, Al, Si, P, S, Cl	K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ba	As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Pb

A calibração foi efectuada utilizando o padrão geológico SRM2704, sendo a exactidão calculada por comparação com os valores publicados nos certificados de referência dos padrões (ver Anexo III).

A determinação da área dos picos foi feita efectuando um ajuste gaussiano, que assume uma relação teórica entre a intensidade das linhas de raios-X na série de linhas de cada elemento.

A concentração elementar foi determinada através do programa de computador MARS, que corrige os valores obtidos com a absorção dos elementos leves baseado no número atómico médio da amostra. O número atómico médio é determinado através da razão de intensidades dispersas Compton/Rayleigh.

6.2.2. ANÁLISE DAS AMOSTRAS BIOLÓGICAS (FOLHAS)

6.2.2.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Uma amostra representativa das folhas de cada esteva foi colhida à mão nos locais indicados no mapa e colocada em sacos de plástico para serem transportadas para o laboratório. Cada amostra foi sucessivamente lavada com água destilada até esta não ficar suja (não retirar mais resíduos soltos), e seca em estufa a 60°C durante 96 horas (até apresentarem um aspecto seco e quebradiço). Procedeu-se de seguida à sua liofilização durante 6 dias.

6.2.2.2.PULVERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Uma fracção de cada amostra foi moída em moinho de bolas de Teflon (B. Braun, Mikro-Dismembrator U), a 1600 rpm durante 20 minutos, após terem sido mergulhadas em azoto líquido durante aproximadamente 10 minutos.

As amostras foram guardadas em frascos de plástico a -4°C, procedendo-se à homogeneização de cada amostra durante 48 horas.

2.2.3. PREPARAÇÃO DAS PASTILHAS

Foi retirada das amostras guardadas uma fracção de ≈ 2 g para análise. Nesta fase também foram pesadas quantidades semelhantes dos materiais padrão de referência Kale (Bowen's) e Orchard Leaves (Standard Reference Material 1571, do National Bureau of Standards, USA) para analisar. Todas as amostras foram secas em estufa a 80°C durante 48 horas, armazenadas num exsicador, e compactadas em forma de pastilhas com um diâmetro de 32 mm. A prensagem foi feita em prensa hidráulica à pressão de 15 ton, durante 20 minutos. As pastilhas foram novamente secas durante 1 hora nas mesmas condições de temperatura, pesadas e guardadas em exsicador até ao momento da análise[3]. Calculou-se para cada pastilha a razão massa por unidade de área.

6.2.2.4. ANÁLISE DAS AMOSTRAS

As pastilhas obtidas para cada tipo de amostra foram analisadas de acordo com os procedimentos referidos anteriormente para a análise das amostras de solos. As condições de excitação escolhidas para a análise do material biológico apresentam-se na Tabela 6.2.

Tabela 6.2. Condições de excitação utilizadas na análise das amostras biológicas.

		Alvos Secundários		
Modo de excitação	Directa	Germânio	Prata	Titânio
KV	3,5	15,0	35,0	15,0
mA	0,2	3,0	1,0	1,3
Atm.	Vácuo	Vácuo	Vácuo	Vácuo
Tempo (seg.)	1000	1000	1000	1000
Elementos determinados	Mg, Al, Si	K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn	As, Br, Rb, Sr, Zr, Nb, Pb	P, S, Cl

[3] Devido ao facto do material biológico ser muito higroscópico, algumas pastilhas aumentaram de tamanho durante as pesagens ficando maiores do que o porta-amostras. Essas pastilhas foram refeitas e colocadas no porta-amostras assumindo a peso anterior, para evitar um excessivo contacto com o ar.

A calibração foi efectuada utilizando os padrões biológicos Kale e Orchard Leaves, sendo a exactidão calculada por comparação com os valores publicados nos certificados de referência dos padrões (ver Anexo III).

6.3. ANÁLISE POR ABSORÇÃO ATÓMICA

6.3.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE SOLOS

As amostras de solos foram secas à temperatura ambiente durante aproximadamante 15 dias, até apresentarem um aspecto seco e solto. De seguida foram crivadas por um crivo de nylon com espaçamento de malha de 2 mm, para rejeição da fracção com granulometria superior, e guardadas em frascos de polietileno para análise posterior.

6.3.2. DIGESTÃO DOS SOLOS PARA DETERMINAÇÃO DE METAIS TOTAIS

Apesar de muitas terem sido as metodologias encontradas na literatura para a digestão de solos para determinação de metais totais, optou-se por utilizar a descrita por Esser (1995). Separou-se uma porção de cerca de 2 g da fracção fina do solo preparada anteriormente. A amostra foi dissolvida em 20 ml de *água régia* (3 partes de HCl concentrado para 1 parte de HNO_3 concentrado), e deixada durante a noite a 50-60°C. De seguida levou-se a mistura à fervura durante 1 hora, deixando-se de seguida evaporar até à secura. O resíduo é dissolvido em 25 ml de HNO_3 a 20%, sob aquecimento, filtrado e diluído até 100 ml com água ultra-pura.

Prepararam-se paralelamente duas soluções de branco para análise.

Foram também digeridas amostras de dois padrões de referência certificados SRM 2704 (referido anteriormente) e Soil-7 (International Atomic Energy Agency) as quais foram posteriomente analisadas para cálculo da exactidão do método (ver Anexo V).

As amostras assim tratadas são guardadas em frascos de polietileno e mantidas a 4°C até serem analisadas.

6.3.3. EXTRACÇÃO DOS SOLOS COM SOLUÇÕES EXTRACTANTES

Para avaliação da biodisponibilidade em Cu, Zn, Mn e Pb nas amostras de solo em estudo, foi efectuada a sua extracção por contacto com quatro tipos diferentes de solução extractante: (1) EDTA (sal dissódico) 0,01M, pH 7,0, a 20°C, (HMSO, 1986); (2) solução de acetato de amónio 1M, pH 7,0, a 20°C (Farago, 1992); (3) solução de acetato de amónio 0,5M + ácido acético 0,5M + EDTA 0,02M, pH 4,7, a 20°C (Comité Francés de Estudio y Desarrollo de la Fertilización Razonada y Comparativa, 1981); e (4) solução de cloreto de cálcio 0,01M, pH 7,0, a 20°C (Houba *et al.*, 1996).

Para cada um dos extractantes utilizou-se uma metodologia semelhante para a extracção: separou-se uma fracção de 5 g da fracção fina do solo preparada anteriormente, a qual é agitada com 50 ml da solução em causa.

Prepararam-se paralelamente duas soluções de branco para análise.

Após o tempo de extracção necessário as amostras são filtradas, guardadas em frascos de polietileno e mantidas a 4°C até serem analisadas.

6.3.4. DIGESTÃO DAS AMOSTRAS BIOLÓGICAS (FOLHAS, CAULES E RAÍZES) PARA DETERMINAÇÃO DE METAIS TOTAIS

As amostras das várias partes da planta foram sucessivamente lavadas com água destilada, até esta não ficar suja (não retirar mais resíduos sólidos), e secas em estufa a 60-65°C durante 96 horas (até apresentarem um aspecto seco e quebradiço). De seguida foram guardadas em sacos hermeticamente fechados, ao abrigo da luz, até serem analisadas.

Das amostras assim tratadas pesaram-se cerca de 2 g, às quais se adicionou 20 ml de HNO_3 concentrado, levando-se a ferver até à secura. De seguida adicionou-se 20 ml de peróxido de hidrogénio, H_2O_2, a 30%, e evaporou-se novamente até à secura. Por fim dissolveu-se o resíduo em 25 ml de HNO_3 a 25%, sob aquecimento, filtrou-se e completou-se o volume a 100 ml com água ultra-pura (Esser, 1995).

6.3.5. ANÁLISE POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÓMICA COM CHAMA

As análises foram executadas num espectrómetro de absorção atómica, marca Varian, modelo SpectrAA 20, com chama de ar/acetileno e impressora Epson, LX-800.

6.3.5.1. PREPARAÇÃO DOS PADRÕES

A determinação da concentração dos metais em estudo nas amostras foi feita com base no método da recta de calibração, referido anteriormente.

As soluções padrão foram preparadas em concentrações tais que, as respectivas absorvâncias se situassem na porção linear da curva de calibração e numa gama que incluísse a absorvância da amostra. Isto nem sempre foi conseguido, uma vez que muitas das amostras apresentavam teores muito elevados do elemento a determinar. Nesses casos efectuaram-se diluições das amostras de forma a obter uma concentração dentro da gama de concentrações usada na calibração, ou então, efectuaram-se as medições a um maior comprimento de onda ressonância, permitindo assim utilizar concentrações mais elevadas na calibração. Foi o caso do Mn, para o qual se optou por efectuar leituras a dois comprimentos de onda: 279,5 nm quando se pretendia medir amostras mais diluídas ou 403,1 nm quando o teor em Mn nas amostras saía fora da recta de calibração utilizada a 279,5 nm.

Prepararam-se soluções-mãe de 1000 mg/l de cada um dos metais em estudo, as quais foram mantidas a 4°C.

As soluções padrão de trabalho foram obtidas por diluição a partir das soluções-mãe com água ultra-pura de modo a obter as concentrações desejadas. Foram preparadas diariamente de modo a evitar a sua deterioração e possível contaminação. Na Tabela 6.3. apresentam-se as várias concentrações das soluções padrão utilizadas para calibrar o aparelho ao longo do trabalho.

As soluções padrão de trabalho e as soluções de branco foram sempre acidificadas a, pH<2, com ácido nítrico concentrado.

Tabela 6.3. Soluções padrão para calibração utilizadas em FAAS.

Elemento	Concentrações das soluções padrão (mg/l)
Cu	0,05; 0,10; 0,50; 1,00; 1,50
Zn	0,05; 0,10; 0,20; 0,40; 0,80
Mn (λ = 279,5)	0,05; 0,10; 0,20; 0,50; 1,00
Mn (λ = 403,1)	2,50; 5,00; 7,50; 10,00; 15,00
Chumbo	0,25; 0,50; 1,00; 2,50; 5,00

6.3.5.2. PARÂMETROS INSTRUMENTAIS

As condições operacionais utilizadas nas medições por FAAS foram optimizadas de acordo com o procedimento descrito no manual de operação fornecido pela Varian juntamente com o aparelho (Rothery, 1986).

As condições instrumentais de trabalho foram as obtidas após a optimização dos vários factores que afectam a razão sinal/ruído, e estão resumidas na Tabela 6.4.

Tabela 6.4. Condições instrumentais de trabalho para a determinação de cobre, zinco, manganês e chumbo em FAAS.

Parâmetro	Cu	Zn	Mn	Pb
Intensidade de corrente da lâmpada (mA)	3	5	5	5
Comp. de onda (nm)	324,8	213,9	279,5 403,1	217,0
Largura da banda (nm)	0,5	1,0	0,2	1,0
Correcção de ruído de fundo	Não	Sim	Não	Sim
Tempo de integração (s)	3	10	10	10
Número de leituras	3	3	3	3
Modo de operação	Concentração	Concentração	Concentração	Concentração

Notas: (i) A lâmpada utilizada para cada um dos elementos foi uma lâmpada de cátodo oco do mesmo elemento a analisar.

(ii) A correcção de ruído de fundo, quando utilizada, foi feita com uma lâmpada de deutério incluída no equipamento.

(iii) A chama utilizada foi a de ar/acetileno, com características oxidantes para todos os elementos.

(iv) Usou-se um queimador com fenda de 10 cm.

6.3.5.3. ANÁLISE

A análise em FAAS foi feita por aspiração directa para uma chama de ar/acetileno, onde se dá a atomização da amostra.

Em primeiro lugar faz-se a aspiração de uma solução de branco, que permite calibrar o zero de absorvância do aparelho, fazendo-se de seguida a calibração das concentrações por leitura de cada um dos padrões preparados.

Após a calibração efectuam-se as leituras das amostras, tendo o cuidado de intercalar as leituras das amostras com a leitura da solução de branco e de um padrão de concentração conhecida para assegurar a estabilidade da linha de base e da leitura de concentração.

6.3.5.4. CÁLCULOS

Utilizando as concentrações das soluções padrão preparadas e as respectivas leituras de absorvância, calculou-se a recta de calibração correspondente, utilizando o Método dos Mínimos Quadrados (Anexo IV).

Calculou-se então as concentrações dos vários elementos nas amostras por interpolação do valor de absorvância lido na respectiva recta de calibração (Anexo IV).

6.3.5.5. LIMITAÇÕES DO MÉTODO E DO INSTRUMENTO DE MEDIDA

Para avaliar as limitações do método e do instrumento de medida foram calculados parâmetros como sejam: a exactidão, a precisão, a concentração característica e o limite de detecção. A apresentação da importância destes parâmetros, bem como o respectivo cálculo, encontra-se no Anexo V.

Na Tabela 6.5. encontram-se resumidos os valores encontrados para a FAAS.

Tabela 6.5. Limitações do método e do instrumento de medida em FAAS.

Elemento	Exactidão (Erro Relativo) (%)	Precisão (Desvio Padrão Relativo) (%)	Conc. Característica (mg/l)	Limite de Detecção (μg/l)
Cu	2 - 4	10	0,04	14
Zn	1 - 2	5	0,02	9
Mn (λ = 279,5)	3 - 8	4	0,02	8
Mn (λ = 403,1)	3 - 8	4	0,39	134
Pb	2 - 4	8	0,12	45

6.3.6. ANÁLISE POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÓMICA COM CÂMARA DE GRAFITE

No caso de algumas das amostras analisadas as concentrações de chumbo são pequenas, não sendo possível a sua leitura em FAAS. É o caso das amostras biológicas dos vários componentes da planta. Por isso, nesse caso, optámos por efectuar a sua leitura utilizando atomização com câmara de grafite que, como já referimos anteriormente, permite limites de detecção mais baixos do que fazendo a atomização com chama.

As análises foram executadas num espectrómetro de absorção atómica, marca Varian, modelo SpectrAA 20, equipado com câmara de grafite (Varian GTA-96 Graphite Tube Atomizer), pipetador automático (Varian PSC-56 Programmable Sample Changer) e impressora Epson, LX-800.

6.3.6.1. PREPARAÇÃO DOS PADRÕES

Neste caso, tal como no anterior, o método de análise utilizado foi o da curva de calibração, usando para isso soluções padrão de concentração conhecida. Porém, neste caso, o aparelho está equipado com um pipetador automático de soluções, pelo que apenas se tem que fornecer ao aparelho uma solução do padrão mais concentrado e uma solução de branco, programando no aparelho o ciclo de pipetagens a efectuar pelo pipetador automático.

A solução de padrão mais concentrado fornecida foi com uma concentração de 50 µg/l, preparada por diluição a partir de uma solução-mãe de chumbo a 1000 mg/l com água ultra-pura.

No caso da análise do chumbo em câmara de grafite sugere-se a utilização de um modificador químico uma vez que, sendo este um elemento relativamente volátil, pode ser perdido na câmara de grafite numa fase prematura do ciclo de temperaturas. A solução de modificador escolhida foi uma solução de ácido fosfórico a 1% (Beach, 1989). Com a adição deste modificador consegue-se estabilizar o chumbo a temperaturas mais altas, reduzindo assim efeitos de matriz.

Na Tabela 6.6. apresentamos valores de volumes de solução a pipetar pelo aparelho de forma a dar as concentrações de padrão desejadas, para um volume total de 20 µl. O volume de modificador proposto é de 3 µl, a adicionar a todas as soluções.

Tabela 6.6. Volumes a pipetar pelo pipetador automático.

Solução	Concentração (µg/l)	Vol. de Padrão de 50 µg/l (µl)	Vol. de branco (µl)	Vol. de Mod. (µl)
Branco	0,0	0	20	3
Padrão 1	5,0	2	18	3
Padrão 2	12,5	5	15	3
Padrão 3	25,0	10	10	3
Padrão 4	40,0	16	4	3
Padrão 5	50,0	20	0	3
Amostra	?	20 (amostra)	0	3

6.3.6.2. PARÂMETROS INSTRUMENTAIS

As condições operacionais do espectrómetro de absorção atómica foram optimizadas de acordo com o manual de operação fornecido pela Varian (Rothery, 1986). As condições instrumentais de trabalho foram as obtidas após a optimização dos vários factores que afectam a razão sinal/ruído, e indicam-se de seguida:

Modo instrumental: Absorvância

Modo de calibração: Concentração

Modo de medida: Área de pico

Corrente de alimentação à lâmpada: 5 mA

Comprimento de onda: 283,3 nm

Largura de banda: 0,5 nm

Correcção ao ruído de fundo: utilizando lâmpada de deutério.

6.3.6.3. PERFIL DE TEMPERATURAS NA CÂMARA DE GRAFITE

O perfil de temperaturas é muito variável de elemento para elemento e, para cada elemento, é passível de optimização. Propomos na Tabela 6.7. um tipo de perfil de temperaturas em que a temperatura de calcinação é a máxima possível para o Pb, que é 600°C (Rothery, 1988)), uma vez que o modificador a utilizar, H_3PO_4 , assim o permite.

Por outro lado, utilizando a injecção a quente, pode reduzir-se a fase de secagem no ciclo de temperaturas para um valor baixo (10-30 segundos) (Beach, 1989) .

O gás inerte utilizado foi o Árgon.

Tabela 6.7. Perfil de temperaturas na câmara de grafite (Beach, 1989).

Passo	Temp. (°C)	Tempo (s)	Fluxo de Gás (l/min)	Tipo de Gás	Comando de leitura
1	450	10,0	3,0	Normal	Não
2	600	15,0	3,0	Normal	Não
3	600	20,0	3,0	Normal	Não
4	600	1,0	0,0	Normal	Não
5	2200	0,8	0,0	Normal	Sim
6	2200	2,7	0,0	Normal	Sim
7	2300	2,0	3,0	Normal	Não

6.3.6.4. ANÁLISE

A análise em GFAAS foi feita automaticamente, correndo o ciclo de pipetagens e de aquecimento programado *a priori*.

Em primeiro lugar o aparelho faz a medição das absorvâncias correspondentes a cada um dos padrões, pipetando para a câmara de grafite quantidades de padrão a 50 µg/l e de branco de forma a compor todos os padrões estabelecidos.

Depois da calibração, procede-se à leitura de cada uma das amostras introduzindo um volume fixo (20 µl) de cada uma das amostras a analisar na câmara de grafite, o que é

feito automaticamente pelo pipetador de soluções, seguido da análise, segundo o perfil de temperaturas previamente indicado ao aparelho.

Também aqui se deve ter o cuidado de intercalar as leituras das amostras com a leitura da solução de branco e do padrão de concentração conhecida, para assegurar a estabilidade da linha de base e da leitura de concentração.

6.3.6.5. CÁLCULOS

Utilizando as concentrações das soluções padrão e as respectivas leituras de absorvância, calculou-se a recta de calibração correspondente, utilizando o Método dos Mínimos Quadrados (Anexo IV).

Calculou-se então as concentrações dos vários elementos nas amostras por interpolação do valor de absorvância lido na respectiva recta de calibração (Anexo IV).
É de referir aqui que as rectas de calibração para o caso da medição do chumbo por GFAAS sofrem um ligeiro encurvamento descendente para os valores de absorvância dos padrões mais concentrados (Rothery, 1988; Beach, 1989). Este encurvamento leva ao aparecimento de rectas de calibração com valores de coeficientes de calibração inferiores aos encontrados para o caso de FAAS.

6.3.6.6. LIMITAÇÕES DO MÉTODO E DO INSTRUMENTO DE MEDIDA

Para avaliar as limitações do método e do instrumento de medida foram calculados parâmetros como sejam: a precisão, a concentração característica e o limite de detecção. A apresentação da importância destes parâmetros, bem como o respectivo cálculo, encontra-se no Anexo V.

Na Tabela 6.8. encontram-se resumidos os valores encontrados para a medição do chumbo por GFAAS.

Tabela 6.8. Limitações do método e do instrumento de medida para a medição do chumbo em GFAAS.

Elemento	Precisão (Desvio Padrão Relativo) (%)	Conc. Característica (µg/l)	Limite de Detecção (µg/l)
Pb	4	0,32	0,4

6.4. OUTROS MÉTODOS UTILIZADOS NA CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS

6.4.1. DETERMINAÇÕES DE pH NOS SOLOS

As medições de pH do solo foram feitas numa razão solo:água destilada de 1:2,5 em peso, a 20°C (Dewis *et al*, 1984). Para isso pesaram-se 20 g de amostra de solo, às quais se adicionou 50 g de água destilada. Deixou-se a amostra em contacto com a água durante cerca de 1 hora, agitando frequentemente. As medições foram feitas por potenciometria directa utilizando um aparelho medidor de pH (Metrohm 654 pH-Meter) equipado com um eléctrodo de vidro combinado (Metrohm AG, 9100 Herisau) e calibrado com padrões de pH 7,0 e 4,0. Aquando da medição, deixou-se toda a amostra sedimentar no fundo do recipiente, e mergulhou-se o eléctrodo não o deixando tocar na interface solo-água, mas sim na solução sobrenadante.

6.4.2. DETERMINAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA TOTAL

Para a determinação da matéria orgânica das amostras de solo utilizou-se o método de oxidação por via húmida, habitualmente conhecido como método de Walkley & Black (Walkley *et al.*, 1974), que permite determinar o carbono orgânico total. O método baseia-se na oxidação em meio ácido da matéria orgânica existente no solo por um excesso de dicromato de potássio, e na titulação do excesso com sulfato ferroso amoniacal (sal de Mohr). A matéria orgânica calcula-se multiplicando o teor em carbono orgânico total pelo factor 1,724, partindo do pressuposto que a matéria orgânica do solo é constituída por 58% de carbono (Botelho da Costa, 1995).

6.4.3. DETERMINAÇÃO DO AZOTO TOTAL

O método utilizado no doseamento do azoto total foi o chamado método de Kjeldahl. Este baseia-se na mineralização dos compostos orgânicos contidos na amostra em meio ácido, a quente e na presença de um catalisador metálico. Essa digestão leva à

conversão de todo o azoto em ião amónio, que é posteriomente convertido em amoníaco, destilado em corrente de vapor e recolhido numa solução de ácido bórico, onde é doseado por titulação com uma solução de HCl de título conhecido (Dewis *et al*, 1984).

6.4.4. DETERMINAÇÃO DO FÓSFORO E POTÁSSIO "ASSIMILÁVEIS"

O método utilizado neste doseamento foi o de Egner-Riehm (Riehm, 1958). O doseamento do fósforo e do potássio assimiláveis dá-se através da extracção simultânea desses elementos com uma solução de lactato de amónio 0,1 N e ácido acético 0,4 N, tamponizada a pH compreendido entre 3,65 e 3,75.

Após agitação constante durante duas horas e filtração, faz-se o doseamento do fósforo e do potássio no extracto obtido: o fósforo pelo método espectrofotométrico do molibdato ácido-ácido ascórbico, e o potássio directamente por fotometria de chama.

6.5. REAGENTES UTILIZADOS

A água utilizada na preparação de todas as soluções foi do tipo I, normalmente designada por ultra-pura (18 MΩ.cm de resistividade e 30 µg/l de C.O.T. - Carbono Orgânico Total), produzida por um aparelho Milli-Q da Millipore.

Na Tabela 6.9. encontra-se resumida a informação relativa aos reagentes utilizados, com o respectivo tipo de pureza e marca comercial.

Tabela 6.9. Reagentes utilizados nos diversos métodos experimentais, tipo de pureza e marca comercial. (Continua na página seguinte).

Reagente	Tipo	Marca
Ácido nítrico concentrado (65%)	p.a.	Riedel-de Haën
Ácido clorídrico concentrado (37%)	p.a.	Merck
Sal dissódico do ácido etilenodiaminatetracético dihidratado - EDTA (99%)	p.a.	Riedel-de Haën
Acetato de amónio (99%)	p.a.	Riedel-de Haën
Ácido Acético (99,8%)	p.a.	Riedel-de Haën
Cloreto de cálcio dihidratado (99,5%)	p.a.	Merck

Peróxido de hidrogénio - Perdrogen (30%)	p.a.	Riedel-de Haën
Solução padrão de cobre (Spectrosol) (99,8%)	A.A.	BDH Chemicals
Solução padrão de manganês (Spectrosol) (99,8%)	A.A.	BDH Chemicals
Solução padrão de zinco (Spectrosol) (99,8%)	A.A.	BDH Chemicals
Solução padrão de chumbo (Spectrosol) (≥ 99,8%)	A.A.	BDH Chemicals
Ácido nítrico fumante (100%)	p.a.	Merck
Ácido *orto*-fosfórico (85%)	p.a.	Merck
Solução tampão, pH 4,0	s.t.	Riedel-de Haën
Solução tampão, pH 7,0	s.t.	Riedel-de Haën
Hidróxido de sódio (98%)	puro	Pronalab
Hidróxido de sódio (99%)	p.a.	Riedel-de Haën
Ácido bórico (99,8%)	p.a.	Merck
Sulfato de cobre pentahidratado (99-105%)	p.a.	Merck
Sulfato de potássio (99%)	p.a.	Riedel-de Haën
Dicromato de Potássio (99,5%)	p.a.	Merck
Ácido sulfúrico concentrado (95-97%)	p.a.	Riedel-de Haën
Difenilamina (98%)	p.a.	Merck
Sulfato ferroso amoniacal (Sal de Mohr) (99%)	p.a.	Riedel-de Haën
Ácido láctico (90-92%)	p.a.	Riedel-de Haën
Dihidrogenofosfato de potássio (99,5%)	p.a.	Merck
Foto-Rex (sulfato de 4-monometilaminofenol) (99%)	p.a.	Merck
Sulfito de sódio anidro (98%)	p.a.	Merck
Metabissulfito de sódio (93,5%)	p.a.	May e Baker
Molibdato de amónio (99%)	p.a.	Riedel-de Haën
Cloreto estanhoso (97%)	p.a.	May e Baker

Notas: p.a.: reagente pró-análise, para análises em geral, que obedece às normas ACS (American Chemical Society) ou ISO (International Standard Organization);
A.A.: reagente especifico para utilização em análises por absorção atómica, com baixos teores em metais;
puro: reagente com pureza controlada para uso geral em laboratório;
s.t.: soluções tampão para calibração de eléctrodos de pH.

7. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

7. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

7.1. 1ª FASE DO ESTUDO: RESULTADOS OBTIDOS POR ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

As amostras de solos e de folhas de esteva recolhidas em 10-1-97 foram analisadas por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X Dispersiva de Energias (EDXRF).

Na Tabela 7.1. estão representados os resultados obtidos para as concentrações elementares encontradas nos solos, para os vários pontos de amostragem. Mais uma vez se salienta que o ponto 7 se localiza longe da zona de influência da mina, de modo a podermos avaliar as diferenças de composição solo/planta numa zona com diferentes contaminações e numa zona distante, com condições completamente diferentes. O ponto 7 irá ser designado, embora de forma abusiva, como ponto de controle, apesar de não o ser efectivamente devido à impossibilidade de arranjar um ponto com solo exactamente igual, mas isento da influência da mina

Na Tabela 7.2. encontram-se resumidos alguns valores típicos para concentrações elementares na crusta terrestre e num solo.

Por comparação dos valores encontrados para as amostras analisadas (Tab. 7.1.), com os valores típicos para um solo e para a média da crusta terrestre (Tab. 7.2.), surgem algumas observações que convém referir:

- os teores de Mg, Al e Si apresentam valores semelhantes quando comparados com os valores de referência;

- os teores do K nos solos analisados encontram-se muito acima do valor apresentado por Ure e Berrow como típicos para um solo, mas semelhantes aos valores médios da crusta terrestre. Este dado está de acordo com o facto dos solos em Portugal serem, de uma forma geral, ricos em K;

- os teores de Mn são mais baixos nos pontos 1 a 4, que se localizam na zona da mina, mas são mais altos nos pontos ao longo da Ribeira da Água Forte (5 e 6), quando comparados com os valores de referência. É de salientar que o teor em Mn no solo da amostra controle (7), é da mesma ordem de grandeza dos valores encontrados na zona da mina, sugerindo que nessa zona não existem concentrações anormalmente altas deste metal.

Tabela 7.1. Concentração elementar dos solos nos vários pontos de amostragem.

Elemento	Solo 1	Solo 2	Solo 3	Solo 4	Solo 5	Solo 6	Solo 7
Mg (%)	0,85	0,88	0,62	0,71	0,43	0,50	0,33
Al (%)	6,00	6,89	6,76	7,46	6,39	5,51	9,06
Si (%)	28,51	29,92	29,27	29,90	29,71	29,63	30,51
S (%)	2,62	0,24	1,27	0,12	0,80	1,36	n.d.
Cl (%)	n.d.	0,20	n.d.	0,28	n.d.	n.d.	n.d.
K (%)	1,45	1,57	2,43	2,44	1,43	1,21	2,31
Ca (%)	0,36	0,14	0,13	0,16	0,05	0,07	0,06
Ti (%)	0,36	0,32	0,34	0,36	0,47	0,73	0,61
Cr (mg/kg)	44	40	43	29	81	85	106
Mn (mg/kg)	368	252	257	261	1200	748	382
Fe (%)	9,68	4,74	5,69	4,50	8,61	10,21	5,38
Ni (mg/kg)	15	19	21	12	36	31	30
Cu (mg/kg)	1800	736	445	354	226	333	39
Zn (mg/kg)	395	945	512	179	140	176	39
As (mg/kg)	377	n.d.	520	45	565	281	21
Br (mg/kg)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Rb (mg/kg)	89	93	118	176	79	54	146
Sr (mg/kg)	140	160	181	55	98	69	133
Y (mg/kg)	68	67	44	53	25	19	39
Zr (mg/kg)	217	324	279	336	211	131	284
Nb (mg/kg)	15	17	20	29	19	9	32
Pb (mg/kg)	3500	1500	1600	438	301	467	38

n.d.: elemento não detectado.

O mesmo já não se pode dizer das margens da Ribeira da Água Forte, onde parece haver concentrações elevadas de Mn;

- as concentrações de Fe são sempre superiores aos teores publicados como valores médios de referência para solos. Curiosamente os pontos onde as concentrações

Tabela 7.2. Composição elementar média da crusta terrestre e de um solo (Salomons *et al.*, 1984).

Elemento	Valores médios na crusta[a]	Solo[b]
Mg (%)	2,3	0,8
Al (%)	8,2	6,7
Si (%)	27,7	33,0
S (%)	—	—
Cl (%)	—	—
K (%)	2,1	0,18
Ca (%)	4,1	2,0
Ti (%)	0,6	0,5
V (mg/kg)	160	108
Cr (mg/kg)	100 (?)	84
Mn (mg/kg)	950	760
Fe (%)	4,1	3,2
Ni (mg/kg)	80(?)	34
Cu (mg/kg)	50	26
Zn (mg/kg)	75	60
As (mg/kg)	1,5	11,3
Rb (mg/kg)	—	—
Sr (mg/kg)	370	278
Y (mg/kg)	—	—
Zr (mg/kg)	190	345
Nb (mg/kg)	—	—
Pb (mg/kg)	14	29

Nota: [(a)]: Bowen (1979)
[(b)]: Ure & Berrow (1982)

de Fe são são mais elevadas, são os que mais longe ficam das escombreiras da mina. Este tipo de comportamento apresentado pelo Fe é semelhante ao do Mn;

- os valores de Ca e Sr são baixos, podendo-se considerar que estes solos são pouco calcários;

- os valores de Cr e Ni são baixos;

- os valores de Cu, Zn e Pb são mais altos do que os valores apresentados como valores de referência e mais altos do que os do ponto 7 (amostra controle). Os pontos com maior contaminação desses metais são os pontos 1, 2 e 3 que se situam na zona de maior influência da mina;

- os valores de As são também por vezes bastante altos.

Como se pode verificar pelas observações feitas, os metais que apresentam concentrações mais significativas nos solos são o Cu, o Zn e o Pb. Por outro lado, dado que em tempos houve exploração de minério de Mn, parece persistir ainda alguma acumulação deste metal junto ao leito da Ribeira da Água Forte. Por isso se destacam as concentrações destes metais no Gráfico7.1. O Fe também aparece em concentrações significativas em muitos dos pontos de amostragem, mas, dado tratar-se de um elemento essencial para as plantas, necessário em maiores quantidades do que os micronutrientes, não é muito importante como elemento poluente.

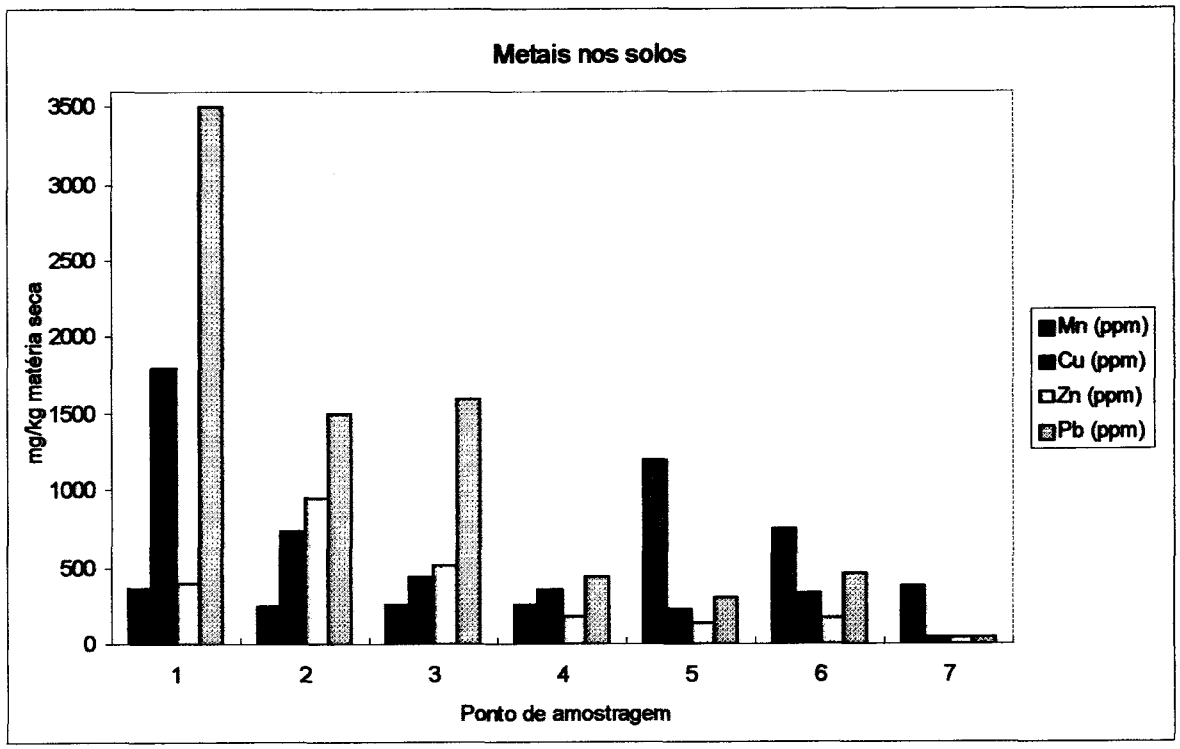


Gráfico 7.1. Concentrações dos principais metais nos solos: Mn, Cu, Zn e Pb (valores em ppm ou mg/kg).

É notório, pela análise do Gráfico 7.1., a evolução descendente das concentrações à medida que se processa o afastamento da mina, devido a um provável efeito de diluição, excepto para o Mn, o qual é mais ou menos constante nos solos de 1 a 4, a partir dos quais se observa um grande aumento (5 e 6). É de notar que no ponto 7, os teores em Mn são da mesma ordem de grandeza dos medidos na zona de influência da mina

Na Tabela 7.3. apresentam-se os valores obtidos por EDXRF para a concentração elementar das folhas de esteva.

Tabela 7.3. Concentração elementar das folhas de esteva colhidas nos mesmos pontos de amostragem.

Elemento	Planta 1	Planta 2	Planta 3	Planta 4	Planta 5	Planta 6	Planta 7
Mg (%)	0,08	0,16	0,13	0,09	0,08	0,08	0,09
Al (mg/kg)	105	150	70	196	277	1100	79
Si (mg/kg)	618	746	445	882	928	2600	427
P (mg/kg)	119	763	320	763	731	894	594
S (%)	0,24	0,14	0,34	0,13	0,17	0,16	0,12
Cl (mg/kg)	268	1200	640	1600	1300	2000	4100
K (%)	0,48	0,44	0,38	0,50	0,54	0,81	0,63
Ca (%)	0,60	0,50	0,89	0,56	0,52	0,62	0,98
Ti (mg/kg)	46	100	48	141	129	486	44
Cr (mg/kg)	14	11	18	20	18	26	12
Mn (mg/kg)	750	416	830	347	1200	655	534
Fe (mg/kg)	645	1200	834	1900	955	3800	260
Cu (mg/kg)	13	27	21	20	11	27	5
Zn (mg/kg)	361	583	365	376	468	334	145
As (mg/kg)	3	n.d.	8	6	1	8	n.d.
Br (mg/kg)	13	17	13	24	11	14	63
Rb (mg/kg)	14	4	11	8	6	13	5
Sr (mg/kg)	6	9	3	14	7	11	22
Zr (mg/kg)	5	6	8	20	7	52	4
Nb (mg/kg)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Pb (mg/kg)	13	33	21	23	3	10	n.d.

n.d.: elemento não detectado.

Pela observação dos resultados da análise das folhas de esteva, verifica-se que os valores mais elevados são para os teores em Fe, Cu, Zn e Pb, que são muito maiores do que os valores apresentados pela amostra controle (7). Destes há a salientar as diferenças apresentadas para os elementos Fe e Zn, onde a variação é mais acentuada.

No caso do Mn, apenas alguns dos pontos se apresentam com teores superiores aos do ponto controle. Se se observarem os valores da Tabela 4.1., apresentada no Capítulo 4, verifica-se que, o intervalo de valores considerados como normais para o Mn nas plantas vai de 15 a 1000 mg/kg, enquanto que o intervalo de valores de Mn para plantas contaminadas vai de 300 a 500 mg/kg. Apesar destes valores terem sido obtidos para plantas que possivelmente nada têm a ver com a esteva, nem com as suas condições de crescimento, servem para dar a noção de até que ponto os teores aqui encontrados são ou não semelhantes a outros observados. Mediante estes valores, fica-se sem conseguir estabelecer em que tipo da categoria se encontra a esteva, uma vez que, por exemplo o ponto 5 apresenta um teor em Mn de 1200 mg/kg.

Os valores de Cu situam-se quase todos acima dos valores encarados como normais na planta (4 a 15 mg/kg), mas ainda estão abaixo do limite de toxicidade apresentado (20 a 100 mg/kg), ou então encontram-se no extremo inferior do intervalo de valores relativos a plantas contaminadas.

Os intervalos de valores considerados como normais (8 a 400 mg/kg) ou em plantas consideradas contaminadas (100 a 400 mg/kg) para o Zn, são em grande parte coincidentes, o que torna difícil de classificar os valores encontrados neste caso. No entanto, por análise dos valores obtidos, verifica-se que três deles se situam acima do intervalo de valores de toxicidade, e outros três dentro desse intervalo, mas ainda com valores muito altos. Por isso, é de crer que os valores de Zn na esteva se possam considerar maiores do que é normal.

No caso do Pb, os valores obtidos estão, duma maneira geral, acima dos valores considerados normais para uma planta (0,1 a 10 mg/kg), mas, só um dos valores obtidos se situa dentro do intervalo de valores para plantas contaminadas (30-300 mg/kg). Convém referir que isto acontece apesar dos solos analisados possuírem um teor extremamente elevado de Pb.

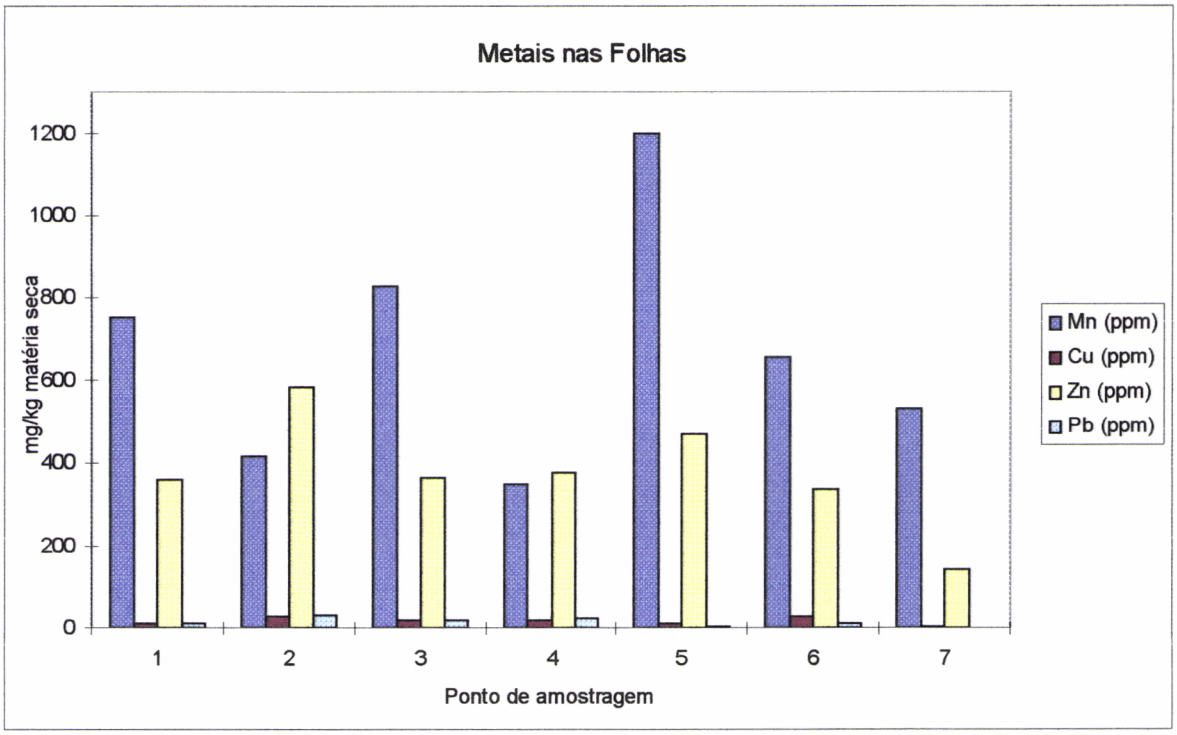


Gráfico 7.2. Concentrações de Mn, Cu, Zn e Pb nas folhas de esteva (valores em ppm ou mg/kg).

7.2. 2ª FASE DO ESTUDO

7.2.1. CARACTERIZAÇÃO DO ESTADO DOS SOLOS

Pretendeu-se fazer uma caracterização sumária dos solos no que se refere ao pH, matéria orgânica, azoto total, e fósforo e potássio "assimiláveis". Não se pretende com esta abordagem ser exaustivo em relação ao estado nutritivo dos solos, uma vez que, se assim fosse, ter-se-iam que analisar todos os elementos essencias para as plantas. Neste caso apenas se deseja caracterizar os parâmetros nutricionais de maior relevância.

É indispensável conhecer o pH dos solos, uma vez que se eles se apresentam muito ácidos ou muito alcalinos, o desenvolvimento das culturas é seriamente afectado. Quando se está abaixo de 7 o solo é ácido, devendo ser calculada a sua necessidade em calcário ($CaCO_3$) de forma a fazer subir o pH até valores aceitáveis para as culturas (Quelhas dos Santos, 1983).

O conhecimento da matéria orgânica é também muito importante, uma vez que esta se encontra fortemente associada à capacidade produtiva dos solos, dizendo-se até, muitas vezes, que a matéria orgânica constitui a verdadeira base da sua fertilidade, manisfestando a sua influência benéfica de diversas formas: fornecendo suporte energético e nutritivo aos microrganismos do solo; actuando como fonte de diversos nutrientes indispensáveis para a planta; aquecendo o solo; influenciando os movimentos da água e dos nutrientes; e influenciando a capacidade do solo para resistir à variação de pH (poder-tampão) (Quelhas dos Santos, 1983).

O fósforo, o potássio e o azoto constituem o grupo dos chamados macronutrientes principais, isto é, aqueles nutrientes que, de um modo geral, são necessários às plantas em maiores quantidades e que, quase sempre, é necessário aplicar aos solos sob a forma de adubos. Apesar do seu interesse para a planta, o conhecimento do azoto existente no solo é de reduzido interesse no cálculo da adubação azotada, uma vez que, sendo este elemento facilmente arrastado por lavagem, os seus teores podem sofrer acentuadas variações em curtos espaços de tempo (Quelhas dos Santos, 1983). De qualquer das formas, como se tratava de uma caracterização genérica do tipo de solo, esse valor também será apresentado neste trabalho.

Na Tabela 7.4. encontram-se resumidos os valores obtidos experimentalmente.

Tabela 7.4. Valores de pH (razão solo:água 1:2,5), matéria orgânica total (método de Walkley-Black), azoto total (método de Kjeldahl) e fósforo e potássio "assimiláveis" (método de Egner-Riehm) obtidos para as várias amostras de solos analisadas.

Amostra	pH	Mat. Org. (g/100g)	Azoto Total (g/100g)	Fósforo "assimilável" (mg P_2O_5/kg)	Potássio "assimilável" (mg K_2O/kg)
1.1.	$4,6^{++}$	$1,3^{-}$	$0,09^{-}$	26^{-}	66^{+}
1.2.	$5,3^{++}$	$1,4^{-}$	$0,08^{-}$	67^{+}	147^{++}
1.3.	$5,5^{++}$	$1,3^{-}$	0,11	58^{+}	126^{++}
1.4.	$6,6^{0}$	$1,2^{-}$	$0,08^{-}$	72^{+}	163^{++}
2.1.	$4,3^{+++}$	$3,3^{+}$	0,26	35^{-}	81^{+}
2.2.	$4,3^{+++}$	$1,9^{-}$	0,22	65^{+}	141^{++}
2.3.	$4,7^{++}$	$4,5^{+}$	0,22	77^{+}	169^{++}
2.4.	$4,0^{+++}$	$3,5^{+}$	0,28	47^{-}	107^{++}
3.1.	$3,9^{+++}$	$4,4^{+}$	0,28	44^{-}	102^{++}
3.2.	$4,0^{+++}$	$1,3^{-}$	0,11	11^{--}	39-
3.3.	$4,3^{+++}$	$0,8^{--}$	0,11	42^{-}	99^{+}
3.4.	$4,3^{+++}$	$1,1^{-}$	0,12	69^{+}	153^{++}
4.1.	$4,7^{++}$	$3,9^{+}$	0,27	49^{-}	110^{++}
4.2.	$5,3^{++}$	$3,8^{+}$	0,28	74^{+}	165^{++}
4.3.	$4,6^{++}$	$3,6^{+}$	0,22	51^{+}	115^{++}
5.1.	$4,6^{++}$	$5,2^{+}$	$0,40^{+}$	63^{+}	135^{++}
5.2.	$3,9^{+++}$	$3,1^{+}$	0,25	62^{+}	137^{++}
5.3.	$3,9^{+++}$	$2,4^{+}$	0,24	25^{--}	62^{+}
5.4.	$4,0^{+++}$	$2,5^{+}$	0,22	45^{-}	101^{++}
5.5.	$4,3^{+++}$	$3,0^{+}$	0,26	88^{+}	188^{++}
6.1.	$4,7^{++}$	$1,0^{--}$	0,15	25^{--}	65^{+}
7.1.	$6,1^{+}$	$2,4^{+}$	0,14	34^{-}	76^{+}

Legenda: Os valores de pH encontram-se classificados de acordo com a seguinte escala: (+++): solos muito ácidos; (++): solos ácidos; (+): solos pouco ácidos; e (0): solos neutros, a qual foi elaborada de acordo com a Tabela 7.5. Os valores de matéria orgânica, fósforo e potássio "assimiláveis" encontram-se classificados de acordo com a seguinte escala: (--): muito baixo; (-): baixo; (+): médio; (++): alto; (+++): muito alto, a qual foi elaborada de acordo com as tabelas 7.6. e 7.7. Os valores de azoto total assinalados com (-) são de valores abaixo do intervalo normal de variação, e os (+) acima do intervalo normal de variação.

Tabela 7.5. Classificação dos solos quanto ao seu valor de pH (H_2O) (Quelhas dos Santos, 1983).

pH (H_2O)	Nível	Código de classificação
≤ 4,5	Muito ácido	+++
4,6 a 5,5	Ácido	++
5,6 a 6,5	Pouco Ácido	+
6,6 a 7,5	Neutro	0
7,6 a 8,5	Pouco Alcalino	-
8,6 a 9,5	Alcalino	--
> 9,5	Muito Alcalino	---

Tabela 7.6. Classificação dos solos quanto ao teor em matéria orgânica[1] (Quelhas dos Santos, 1983).

Mat. Org. (g/100g)	Nível	Código de classificação
≤ 1	Muito Baixo	--
1,1 a 2,0	Baixo	-
2,1 a 7,0	Médio	+
7,1 a 15,0	Alto	++
> 15,0	Muito Alto	+++

Tabela 7.7. Classificação do teor em fósforo e potássio "assimiláveis" (Quelhas dos Santos, 1983).

Fósforo e potássio "assimiláveis" (g/100g)	Nível	Código de classificação
≤ 25	Muito Baixo	--
de 26 a 50	Baixo	-
de 51 a 100	Médio	+
de 101 a 200	Alto	++
> 200	Muito Alto	+++

Por observação dos resultados obtidos somos levados a considerar que o valor de pH dos solos analisados é muito baixo (o valor médio obtido, excluindo a amostra controle, é de pH = 4,6). É no entanto de salientar que no nosso País, devido a diversos factores (características geológicas, condições climáticas, etc.), cerca de 80% dos solos são ácidos, predominando mesmo os que podem considerar-se muito ácidos (Quelhas dos Santos, 1983). Será no entanto de assinalar que, de forma a obter um adequado desenvolvimento de certas culturas, o pH destes solos terá que ser corrigido com calcário.

Os valores para a matéria orgânica oscilam entre baixos e médios, havendo dois pontos com valores muito baixos.

Segundo Wild (1988), os teores em azoto nos solos das regiões temperadas podem variar entre 0,1 e 0,3 % (g N/100g solo) nos primeiros 15 cm do perfil dos solos, sendo que, nas regiões áridas, o mesmo valor pode andar abaixo dos 0,1% (g N/100g solo). Por observação dos resultados obtidos para as amostras de solos analisadas, verificamos que

[1] Considerou-se estar em presença de um solo médio ou pesado, ou seja, em que as fracções argilosas predominam sobre as fracções arenosas (Quelhas dos Santos, 1983).

apenas três das amostras apresentam um valor situado abaixo do intervalo normal de variação para o azoto, sendo que um dos valores está acima desse intervalo.

Os teores em fósforo "assimilável" nos vários pontos são, duma maneira geral, baixos ou médios, havendo três deles com teores muito baixos em fósforo. É pois notória a necessidade de correcção destes solos com adubos ricos em fósforo.

Quanto aos valores de potássio "assimiláveis", já são considerados como médios ou altos, apresentando um valor médio para todos os pontos que se classifica como pertencendo a um solo com um teor alto em potássio. Este resultado está de acordo com os valores altos de potássio total obtidos por EDXRF (ver Tabela 7.1.)

Por observação dos valores em conjunto, verifica-se que as amostras correspondentes aos primeiros pontos de amostragem (1.1., 1.2., 1.3., 1.4., 3.2, 3.3. e 3.4.) são as que apresentam valores mais baixos tanto para a matéria orgânica, como para o azoto e para os outros parâmetros. Isto não será alheio ao facto deles ficarem na zona mais perto da poluição das escórias da mina. Por outro lado, os locais de amostragem 4 e 5 já apresentam valores mais altos para a maioria dos parâmetros, estando estes mais afastados da influência directa dos rejeitados da mina. É também de referir que os solos colhidos nos locais 5 e 6 ficavam na extrema de campos de cultivo de trigo (nas margens da Ribeira da Água Forte), estando por isso potencialmente sob a influência de possíveis correcções nutritivas que esses solos possam ter sofrido. Por exemplo o ponto 5.1. apresenta valores que se afastam dos valores encontrados para todos os outros pontos analisados.

Em conclusão, somos levados a considerar estar em presença de um solo muito ácido, com valores médios ou baixos de matéria orgânica e fósforo "assimilável", e com valores altos de potássio "assimilável". É, obviamente, um solo que necessita de algumas correcções em termos de pH e de macronutrientes se se desejar efectuar a sua revegetação de uma forma adequada. Para além disso, convém lembrar que a amostragem destes solos foi efectuada junto à raíz das estevas (± 15 cm da camada superior do solo). Assim, estas eram amostras de solos que já recebem à algum tempo as folhas e outro material da planta, que, pela sua decomposição microbiana, vai contribuir para o enriquecimento orgânico e nutritivo do solo. É óbvio que, se a amostragem fosse efectuada ao solo árido que circundava as estevas, nos levaria a obter valores muito mais baixos para qualquer um dos parâmetros analisados.

7.2.2. RESULTADOS OBTIDOS POR ABSORÇÃO ATÓMICA

Nas Tabelas que se seguem (7.8. a 7.15.), encontram-se resumidos os resultados obtidos para todas as amostras analisadas. É de salientar que para cada uma das amostras foram analisadas 3 réplicas e efectuadas 3 leituras para cada uma das réplicas. Os valores apresentados nas Tabelas são pois médias dos valores encontrados para cada ponto, e que se apresentam na sua totalidade no Anexo IV. No Anexo V deste trabalho encontra-se o cálculo dos erros associados a cada uma das medições efectuadas. O número de algarismos significativos dos resultados não resulta sempre o mesmo, pois houve análises efectuadas em condições diferentes de calibração do aparelho em cada dia de trabalho. No entanto, para facilidade de consulta das Tabelas apresentadas neste Capítulo, os resultados serão apresentados para cada elemento, em cada Tabela, com o mesmo número de algarismos significativos, que correspondam à situação em que se cometeu um maior erro na medição.

Convém referir também que, como foi explicado na Amostragem (Material e Métodos), os pontos de amostragem para análise por AAS não coincidem exactamente com os de EXRDF. O que na 1ª parte do estudo correspodia a pontos de amostragem passou, nesta 2ª parte do estudo, a corresponder a locais de amostragem, subdivididos em vários pontos de amostragem. Por outro lado, na 1ª parte dos estudo recolheram-se amostras simples (apenas amostra de uma planta em cada ponto), enquanto que na 2ª parte se recolheram amostras compostas (pelo menos cinco plantas em cada ponto de amostragem). Para além disso, os efeitos sazonais podem-se fazer sentir nos resultados: as condições climáticas, o estado de desenvolvimento da esteva no seu ciclo anual, etc. Como tal, espera-se que os resultados obtidos por AAS sigam o mesmo padrão de variação que os obtidos por EDXRF, mas não sendo necessariamente iguais em cada um dos pontos.

As soluções extractantes são referidas nas Tabelas de maneira abreviada: EDTA (*Solução de EDTA 0,01 M, pH = 7,0*), Mistura (*Solução de acetato de amónio 0,5 + ácido acético 0,5 M + EDTA 0,02 M, a pH 4,70*), Acetato de Amónio (*Solução de acetato de amónio 1,0 M, pH = 7,0*) e $CaCl_2$ (*Solução de cloreto de cálcio 0,01 M, pH = 7,0*).

7.2.2.1. RESUMO DOS RESULTADOS OBTIDOS PARA O Cu

Os resultados obtdos para o Cu no que se refere ao teor total no solo e extractável pelas várias soluções extractantes encontram-se na Tabela 7.8. e no Gráfico 7.3.

Tabela 7.8. Concentrações de cobre: totais no solo e obtidos por extracção com várias soluções extractantes.

Amostra	Solos/Total (mg/kg)	EDTA (mg/kg)	Mistura (mg/kg)	Acetato de Amónio (mg/kg)	$CaCl_2$ (mg/kg)
1.1.	1444	194,4	287	16,31	7,22
1.2.	495	82,4	102	5,04	1,50
1.3.	848	177,3	224	10,81	1,87
1.4.	1028	129,4	235	14,16	0,56
2.1.	399	54,2	99	3,17	4,73
2.2.	244	25,2	46	1,11	1,94
2.3.	405	73,9	111	2,64	1,27
2.4.	627	82,6	157	3,87	9,47
3.1.	371	31,7	58	0,72	1,37
3.2.	315	38,1	56	2,28	8,49
3.3.	221	17,5	34	2,00	4,86
3.4.	220	24,3	45	2,70	5,47
4.1.	1115	159,1	342	10,51	6,88
4.2.	988	180,7	368	9,75	3,72
4.3.	656	77,1	188	7,97	6,91
5.1.	261	84,1	132	2,67	2,07
5.2.	337	71,8	118	5,21	8,12
5.3.	389	102,7	173	10,31	20,06
5.4.	207	23,5	56	1,11	2,71
5.5.	164	30,1	62	1,11	1,97
6.1.	441	58,5	96	4,96	5,40
7.1.	20	1,9	2	<LD	0,16

Nota: LD(Cu) = 0,014 mg/l (na solução extractante)

Pela análise dos valores obtidos para o Cu nos solos (Tabelas 7.1. e 7.8.) verifica-se que, os pontos de amostragem com maior contaminação de Cu são os correspondentes aos locais 1 e 4, embora o local 2, e os pontos 2.3. e 2.4 em especial, também possuam valores igualmente elevados. As soluções extractantes de acetato de amónio e de cloreto de cálcio extraem muito pouco metal em relação às outras duas soluções extractantes: EDTA e mistura de EDTA + acetato de amónio + ácido acético, sendo esta última a solução extractante mais eficaz no caso do Cu (assunto discutido mais adiante).

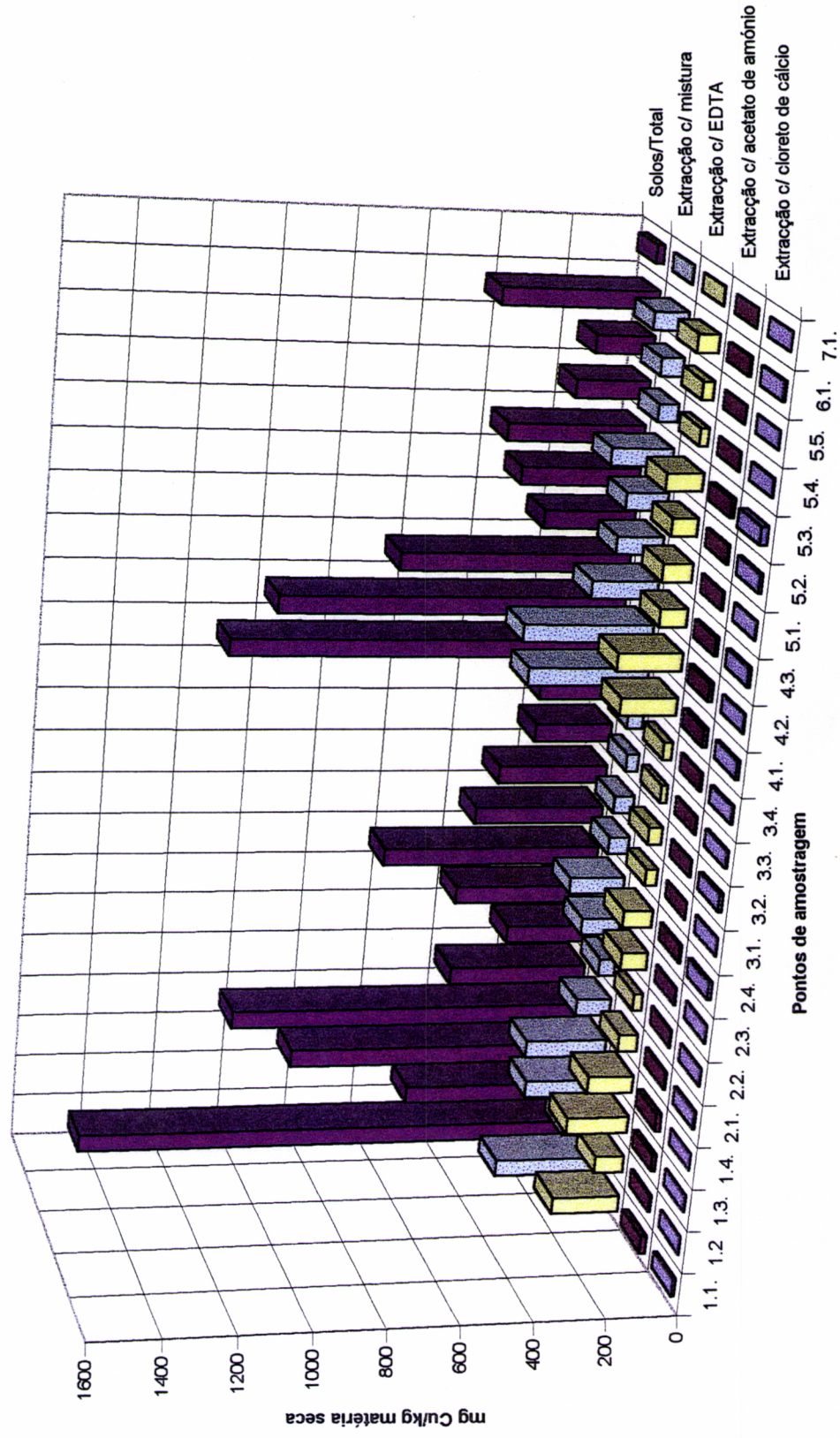


Gráfico 7.3. Representação dos teores de cobre no solo em relação aos extraídos pelas várias soluções extratantes.

Na Tabela 4.1. apresentam-se os valores considerados normais (2 a 100 mg/kg) e tóxicos (60 a 125 mg/kg) para o Cu nos solos. Por observação dos valores obtidos para todos os pontos analisados (excepto o ponto de controle) verifica-se que todos eles possuem um teor em Cu total no solo que pode ser considerado como tóxico.

Os valores apresentados por Henriques *et al.* (1991) para o Cu em solos na Mina do Lousal, são muito semelhantes aos obtidos neste trabalho. O valor médio obtido por ele foi de 479 mg/kg, mostrando que, numa zona mineira semelhante à de Aljustrel, os valores de Cu no solo são idênticos aos ali encontrados.

Na Tabela 7.9. e no Gráfico 7.4. encontram-se representados os teores de Cu nas várias partes da esteva.

Tabela 7.9. Representação dos teores de cobre nas várias partes da planta.

Amostra	Folhas (mg/kg)	Caules (mg/kg)	Raíz (mg/kg)
1.1.	15,41	6,254	44,352
1.2.	9,75	6,072	21,380
1.3.	14,32	6,847	25,009
1.4.	10,47	10,744	80,561
2.1.	21,77	14,489	33,069
2.2.	9,09	4,172	5,803
2.3.	15,49	5,819	13,302
2.4.	26,95	19,041	45,795
3.1.	17,44	15,615	14,446
3.2.	15,48	9,446	24,349
3.3.	10,03	8,750	17,223
3.4.	14,56	7,355	19,661
4.1.	21,60	19,027	18,061
4.2.	12,94	8,877	26,863
4.3.	15,70	9,594	23,678
5.1.	9,89	7,427	16,424
5.2.	29,66	10,104	37,513
5.3.	10,04	7,211	14,432
5.4.	8,33	9,020	7,394
5.5.	8,71	15,233	23,462
6.1.	14,13	8,893	7,504
7.1.	5,24	2,967	3,360

Os valores de Cu na esteva encontram-se, duma maneira geral, em maiores concentrações na raíz do que nos caules e folhas, o que sugere alguma dificuldade ao transporte do Cu para as partes aéreas da planta. Por outro lado, com excepção do ponto

1.4., com um teor em Cu na raíz muito elevado, não se verificam grandes flutuações nos teores em Cu na planta, enquanto que os teores em Cu nos solos (total e biodisponível) variam bastante ao longo dos vários pontos de amostragem. Isto sugere que o teor em Cu na esteva não seja muito influenciado pelo teor em Cu nos solos, ou, dito de outra forma, a absorção do Cu é muito restringida pela esteva.

Por outro lado, quando comparamos os teores em Cu na esteva (principalmente nas folhas), com outros valores encontrados na bibliografia, verificamos que eles são muito semelhantes aos encontrados por outros autores que observaram a poluição em plantas e solos em zonas de contaminação por minas (Sanchez *et al.*, 1994; Henriques *et al.*, 1991; Jung *et al.*, 1996; De Koe (1994), De Koe *et al.*, 1991).

Porém, um estudo conduzido por Farago *et al.* (1992), onde se analisaram estevas na zona das Minas Neves Corvo (a Sul das Minas de Aljustrel, mas ainda na Faixa Piritosa Ibérica), conduziu a valores muito diferentes dos encontrados neste estudo. Encontraram teores de Cu nas estevas que variavam entre 61,3 e 330 mg/kg num local de amostragem, 30,3 e 91,2 mg/kg noutro local de amostragem, e ainda 11,9 e 43,3 num outro. Curiosamente, os valores das amostras de controle são da mesma ordem de grandeza dos aqui observados (7,25 mg/kg de Cu na parte aérea da esteva). Estes autores explicam os valores elevados de Cu encontrados com o facto da biodisponibilidade de Cu na zona da mina ser muito elevada, permitindo que o Cu se acumule na planta. No entanto, os valores de biodisponibilidade encontrados nesse estudo são muito semelhantes aos deste trabalho.

Os resultados obtidos neste trabalho são no entanto fáceis de compreender, uma vez que é sabido que o Cu não aparece com teores muito elevados nos organismos vivos, dado que os seus minerais são muito insolúveis. Estes resultados são confirmados pelos valores baixos de extracção dos solos, apesar do Cu^{2+} ocupar a posição mais elevada na série de Irwing-Williams para iões divalentes. São-lhe, apesar disso, conhecidas determinadas funções biológicas importantes, por exemplo associadas a enzimas envolvidas em processos de transferência electrónica (Fraústo da Silva *et al.*, 1991).

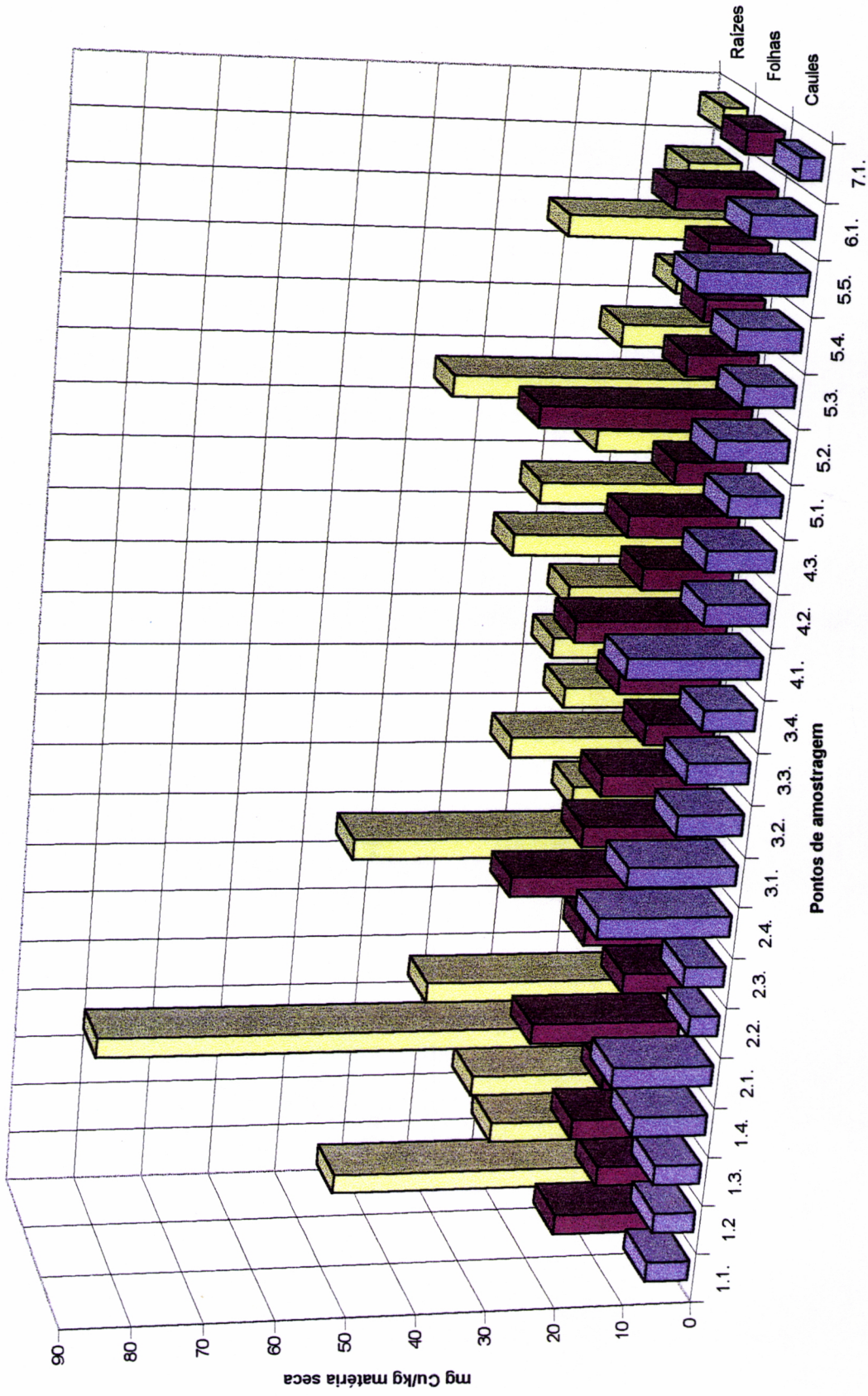


Gráfico 7.4. Representação dos teores de cobre nas várias partes da planta.

7.2.2.2. RESUMO DOS RESULTADOS OBTIDOS PARA O Zn

Os resultados obtdos para o Zn no que se refere ao teor total no solo e extractável pelas várias soluções extractantes encontram-se na Tabela 7.10. e no Gráfico 7.5.

Tabela 7.10. Concentrações de zinco: totais no solo e obtidos por extracção com várias soluções extractantes.

Amostra	Solos/Total (mg/kg)	EDTA (mg/kg)	Mistura (mg/kg)	Acetato de Amónio (mg/kg)	$CaCl_2$ (mg/kg)
1.1.	403,8	75,4	81	20,9	35,4
1.2.	286,8	19,6	24	2,6	5,6
1.3.	248,3	20,7	21	3,0	4,4
1.4.	305,5	8,8	12	0,4	0,1
2.1.	871,4	76,2	92	32,5	62,0
2.2.	275,0	26,0	20	2,5	9,9
2.3.	775,8	28,4	30	4,8	9,7
2.4.	499,8	124,3	154	47,9	116,1
3.1.	223,4	66,4	68	17,8	38,7
3.2.	139,5	14,5	16	1,9	11,1
3.3.	413,3	10,4	10	3,3	9,4
3.4.	781,5	31,1	35	9,0	25,9
4.1.	374,2	34,6	55	6,9	19,2
4.2.	410,0	74,7	94	18,5	28,7
4.3.	316,5	48,0	70	18,5	32,4
5.1.	384,2	220,7	241	67,3	105,7
5.2.	274,2	125,6	130	43,1	87,1
5.3.	222,6	63,8	79	18,8	49,1
5.4.	178,3	19,5	28	3,9	12,7
5.5.	167,7	39,4	47	7,0	24,3
6.1.	254,7	52,9	61	10,0	34,0
7.1.	88,9	17,6	19	1,4	2,6

Pela análise dos valores obtidos para o Zn verifica-se que, os pontos de amostragem com maior concentração de Zn se encontram bastante disseminados ao longo de toda a zona da mina. São no entanto de salientar os pontos dos locais de amostragem 2 e 4, e os pontos 3.3. e 3.4.. Nos resultados obtidos por EDXRF (Tabela 7.1.) os valores mais altos são encontrados nos pontos 1, 2 e 3, justamente os mais influenciados pela poluição da mina. As soluções extractantes de acetato de amónio e de cloreto de cálcio extraem menos metal do que as outras duas soluções extractantes: EDTA e mistura de EDTA + acetato de

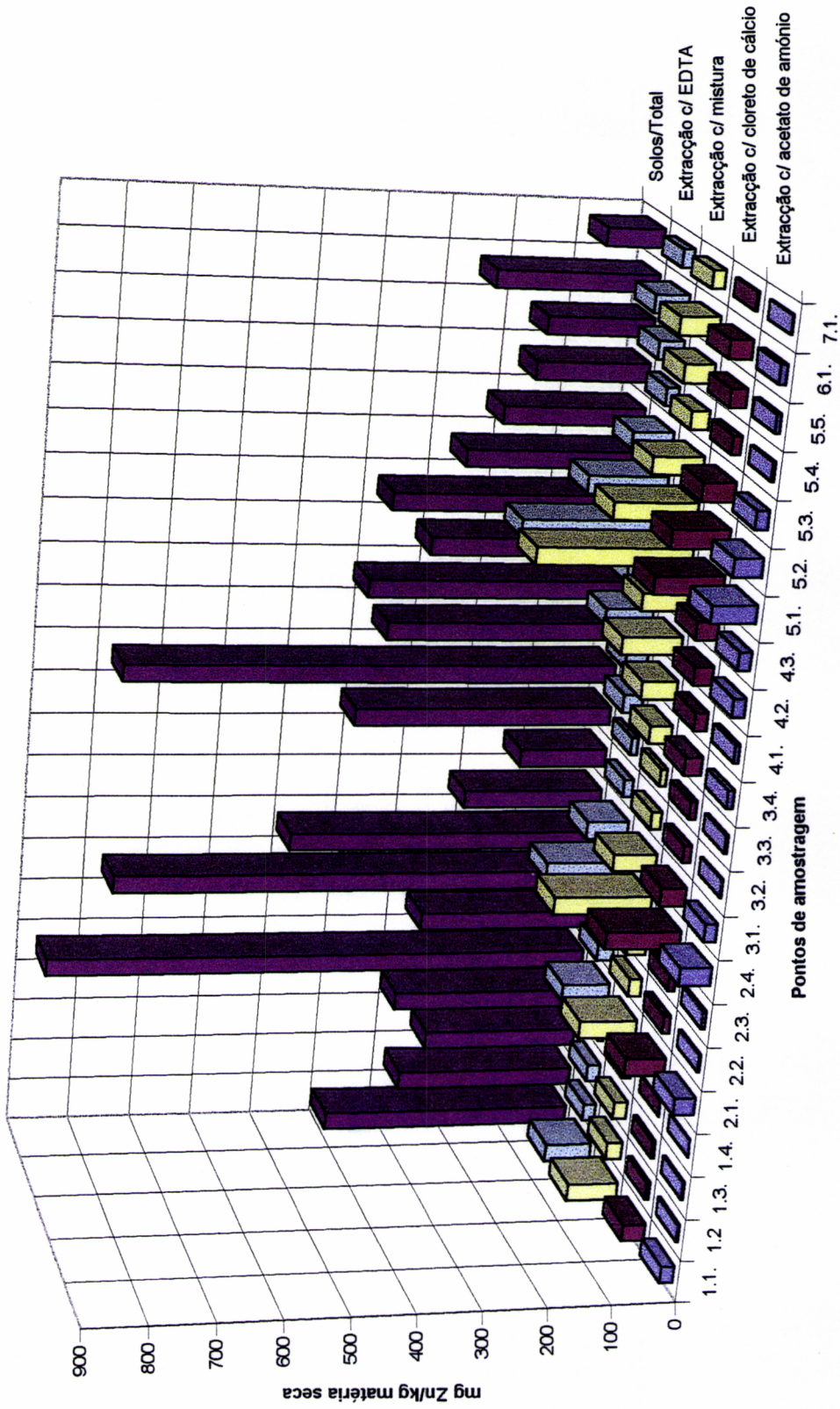


Gráfico 7.5. Representação dos teores de zinco no solo em relação ao extraído pelas várias soluções extractantes.

amónio + ácido acético, mas não sendo a diferença aqui tão acentuada como no caso do Cu (assunto discutido mais adiante).

Na Tabela 4.1. apresentam-se os valores considerados normais (10 a 300 mg/kg) e tóxicos (70 a 400 mg/kg) para o Zn nos solos. Por observação dos valores obtidos para todos os pontos analisados (excepto o ponto de controle) verifica-se que alguns dos pontos analisados se encontram acima do intervalo de toxicidade (muito tóxicos!), que outros se situam dentro do intervalo de toxicidade, e que outros, os que estão abaixo do patamar de 300 mg/kg, se podem considerar como sendo normais ou tóxicos, isso só dependerá do tipo de planta a crescer nesses solos.

Os valores apresentados por Henriques *et al.* (1991) para o Zn em solos na Mina do Lousal, são semelhantes aos obtidos neste trabalho, mas ligeiramente mais baixos. O valor médio obtido por eles foi de 247 mg/kg.

Na Tabela 7.11. e no Gráfico 7.6. apresentam-se os teores de zinco nas várias partes da planta.

Tabela 7.11. Representação das concentrações de zinco nas várias partes da planta.

Amostra	Folhas (mg/kg)	Caules (mg/kg)	Raíz (mg/kg)
1.1.	217,8	35,7	50,93
1.2.	200,2	38,6	30,49
1.3.	191,6	56,5	28,79
1.4.	103,6	17,7	24,33
2.1.	209,8	51,1	40,32
2.2.	146,1	31,6	33,04
2.3.	141,4	28,6	24,56
2.4.	139,4	61,9	35,34
3.1.	223,0	70,8	44,01
3.2.	265,6	100,9	42,78
3.3.	99,1	28,4	24,90
3.4.	172,6	73,6	37,54
4.1.	158,4	100,9	26,21
4.2.	205,0	104,8	38,41
4.3.	173,7	31,5	30,24
5.1.	314,5	149,5	49,11
5.2.	285,7	102,1	51,56
5.3.	241,4	109,8	92,49
5.4.	199,7	86,9	18,22
5.5.	150,2	111,5	43,80
6.1.	245,5	130,8	24,50
7.1.	72,1	30,9	41,42

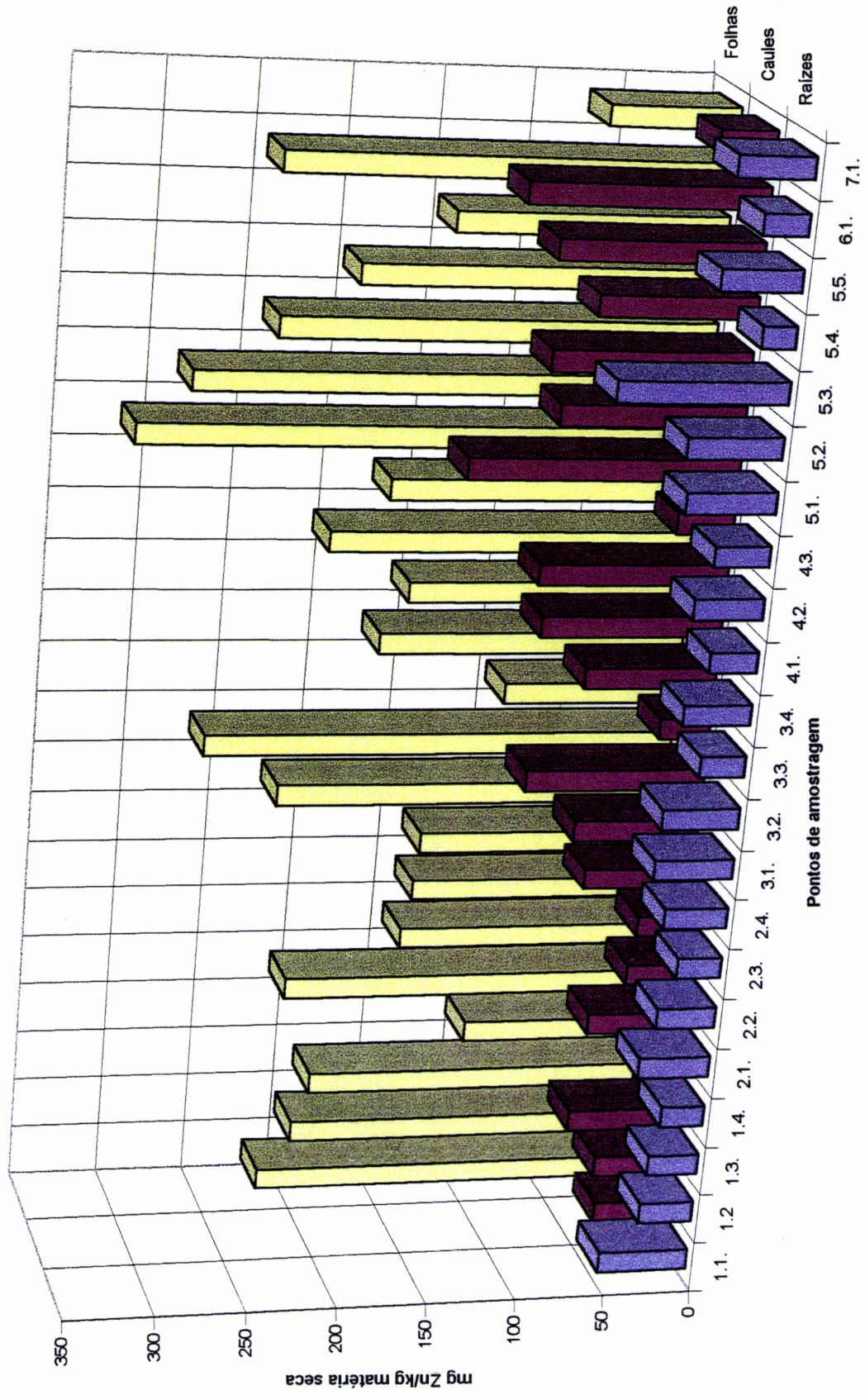


Gráfico 7.6. Representação dos teores de zinco nas várias partes da planta.

O Zn na esteva encontra-se predominantemente nas suas folhas, distinguindo-se aí pelo seu valor em relação às outras partes da planta.

Quando se comparam os valores obtidos neste estudo (principalmente para as folhas), com outros valores encontrados na bibliografia, verifica-se que os valores aqui encontrados são semelhantes aos de Sanchez *et al.* (1994) ao analisar *Juncus effusus* e *Typha latifolia*, superiores aos de Henriques *et al.* (1991), e semelhantes a alguns apresentados por Jung *et al.* (1996), De Koe *et al.* (1991) e De Koe (1994), que analisaram o impacto de actividades mineiras na vegetação circundante das minas.

Também neste caso Farago *et al.* (1992) obtiveram valores que não concordam com os deste trabalho, apresentndo valores de Zn na esteva menores do que os que aqui foram apresentados.

O zinco, pelas suas características químicas (bom ácido de Lewis, geometria de coordenação flexível, elevada velocidade de troca de ligando, etc.), tem funções biológicas diferenciadas, desde uma enorme variedade de enzimas de que faz parte, até funções reguladoras do DNA nos eucariótas. Não será por isso de estranhar os seus valores elevados em organismos vivos (Fraústo da Silva *et al.*, 1991).

7.2.2.3. RESUMO DOS RESULTADOS OBTIDOS PARA O Mn

Os resultados obtdos para o Mn no que se refere ao teor total no solo e extractável pelas várias soluções extractantes encontram-se na Tabela 7.12. e no Gráfico 7.7.

Pela análise das concentrações obtidas para o Mn nos solos verifica-se que, os pontos de amostragem com maior concentração de Mn são os correspondentes aos pontos 1.2., 2.1., 3.4., 4.1., 4.2., 4.3., 5.1., e 5.5. Para os resultados obtidos por EDXRF, apresentados na Tabela 7.1., os pontos onde a concentração em Mn é mais elevada correspondem ao 5 e 6. É de notar que esses pontos se localizam, na sua maioria, junto à Ribeira da Água Forte, contrariamente ao que acontece para os outros metais, que se apresentam em concentrações mais elevadas nos pontos mais próximos da zona da mina, onde se encontram as escombreiras abandonadas. Uma possível explicação para o facto será a existência de duas minas de manganês desactivadas na zona de Aljustrel, situadas de tal forma que as águas de escorrência superficial afluem à Ribeira da Água Forte.

Tabela 7.12. Concentrações de manganês: totais no solo e obtidos por extracção com várias soluções extractantes.

Amostra	Solos/Total (mg/kg)	EDTA (mg/kg)	Mistura (mg/kg)	Acetato de Amónio (mg/kg)	$CaCl_2$ (mg/kg)
1.1.	302	82	108,4	23,5	20,63
1.2.	833	188	329,9	8,3	6,93
1.3.	389	93	148,5	2,8	1,62
1.4.	243	16	50,0	3,1	0,72
2.1.	788	119	301,1	26,7	27,72
2.2.	183	16	28,4	5,4	12,55
2.3.	441	89	166,8	22,8	22,21
2.4.	102	9	10,1	5,7	8,19
3.1.	104	42	47,0	20,2	23,7
3.2.	99	12	14,2	4,8	8,55
3.3.	96	6	10,1	2,7	3,81
3.4.	75	15	16,0	9,4	10,27
4.1.	773	118	295,2	28,2	29,10
4.2.	9990	286	1051,3	37,4	20,63
4.3.	765	107	285,1	60,9	52,35
5.1.	1110	290	595,2	37,2	31,66
5.2.	426	101	175,0	46,3	42,30
5.3.	369	47	84,5	22,4	21,61
5.4.	413	12	15,3	6,6	7,65
5.5.	920	108	343,3	31,0	35,01
6.1.	389	38	59,0	17,2	16,10
7.1.	729	199	419,2	24,1	17,67

As soluções extractantes de acetato de amónio e de cloreto de cálcio extraem muito pouco metal em relação às outras duas soluções extractantes: EDTA e mistura de EDTA + acetato de amónio + ácido acético, sendo esta última a solução extractante mais eficaz no caso do Mn (assunto discutido mais adiante).

Na Tabela 4.1. apresentam-se os valores considerados normais (200 a 2000 mg/kg) e tóxicos (1500 a 3000 mg/kg) para o Mn nos solos. Neste caso, não se pode considerar que em algum dos pontos analisados haja problemas de toxicidade com o Mn, excepto talvez no ponto 4.2. que apresenta um teor em Mn completamente distinto de todos os outros, sugerindo a existência ali de um foco pontual de contaminação.

Os valores apresentados por Henriques *et al.* (1991) para o Mn em solos na Mina do Lousal, são muito inferiores aos obtidos neste trabalho. O valor médio obtido por ele foi de 46 mg/kg.

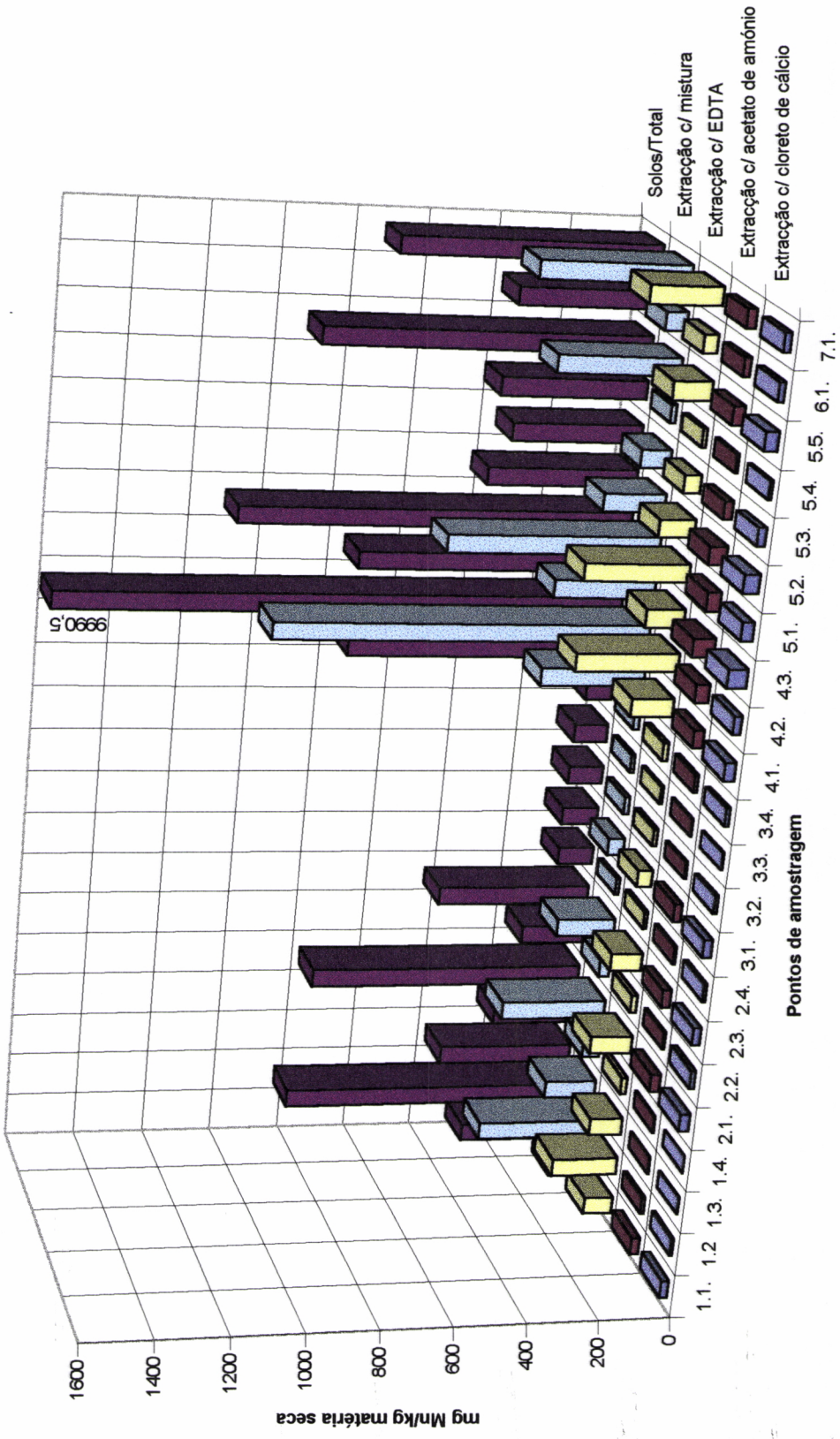


Gráfico 7.7. Representação dos teores de manganês no solo em relação aos extraídos pelas várias soluções extractantes.

Na Tabela 7.13. e no Gráfico 7.8. apresentam-se os teores de Mn obtidos nas várias partes da planta.

Tabela 7.13. Concentrações de manganês nas várias partes da planta.

Amostra	Folhas (mg/kg)	Caules (mg/kg)	Raíz (mg/kg)
1.1.	368,0	112,7	164,4
1.2.	372,3	105,7	132,6
1.3.	338,6	102,4	139,5
1.4.	890,1	230,4	216,4
2.1.	340,9	114,6	104,4
2.2.	365,2	178,4	163,0
2.3.	116,7	25,0	84,6
2.4.	264,3	115,1	102,1
3.1.	371,1	125,7	155,3
3.2.	473,1	146,0	114,4
3.3.	269,2	121,2	121,0
3.4.	345,6	128,0	174,5
4.1.	655,5	299,7	205,4
4.2.	448,2	146,1	111,8
4.3.	1076,7	255,7	242,9
5.1.	1398,7	358,8	203,9
5.2.	1223,6	318,3	252,1
5.3.	749,3	283,8	356,6
5.4.	1288,4	267,2	155,6
5.5.	504,3	261,5	188,6
6.1.	688,6	232,7	240,7
7.1.	720,3	215,6	186,4

No caso do Mn, os valores de concentração são distintamente maiores nas folhas de esteva do que nos seus caules ou raízes, sugerindo a acumulação de Mn nas folhas de esteva. Este resultado não deve ser alheio ao facto do Mn desempenhar um papel importante na fotossíntese (Fraústo da Silva *et al.*, 1991).

Por outro lado, ao contrário dos outros elementos analisados, o Mn nas plantas apresenta-se em maior quantidade nos pontos onde o seu teor no solo (total e biodisponível) é mais elevado, principalmente junto à Ribeira da Água Forte, sugerindo desde já alguma relação entre o Mn no solo e na planta.

Os valores obtidos por Sanchez *et al.* (1994) e por De Koe (1991, 1994) são na mesma linha dos encontrados neste estudo, embora aqui se tenham encontrado alguns valores mais altos. Neste caso os valores encontrados por Henriques *et al.* (1991) são menores.

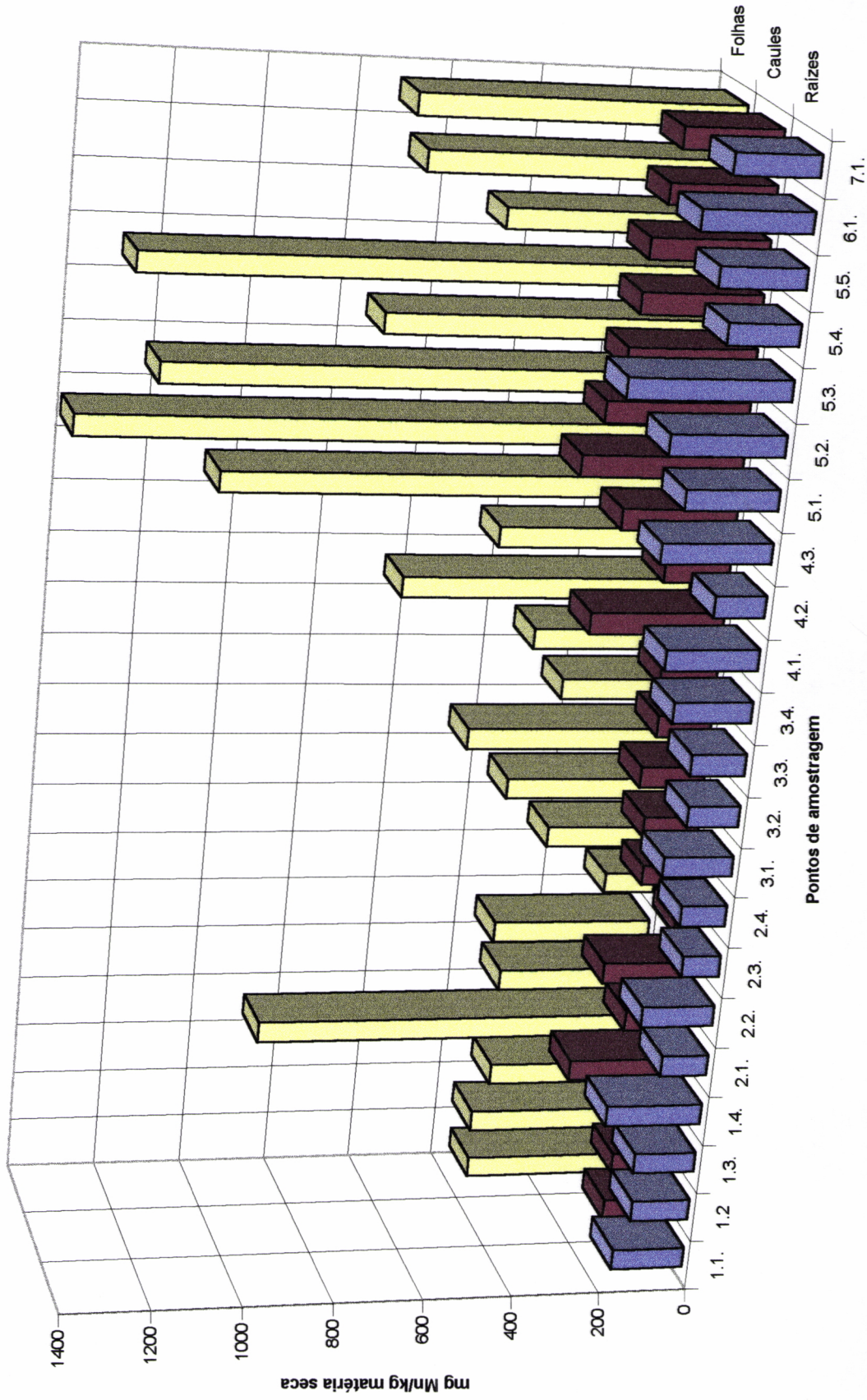


Gráfico 7.8. Representação dos teores de manganês nas várias partes da planta.

Para além da já referida importância que o Mn desempenha na fotossíntese, são-lhe igualmente atribuídas outras funções bioquímicas, envolvendo a sua participação em enzimas, como sejam por exemplo as oxirredutases (Fraústo da Silva *et al.*, 1991).

7.2.2.4. RESUMO DOS RESULTADOS OBTIDOS PARA O Pb

Na Tabela 7.14. e no Gráfico 7.9. apresentam-se os teores de Pb total encontrados nos solos e o obtido com as várias soluções extractantes.

Tabela 7.14. Concentrações de chumbo totais no solo e obtidos por extracção com várias soluções extractantes.

Amostra	Solos/Total (mg/kg)	EDTA (mg/kg)	Mistura (mg/kg)	Acetato de Amónio (mg/kg)	$CaCl_2$ (mg/kg)
1.1.	2085	13,9	17,3	<LD	<LD
1.2.	576	15,9	18,4	<LD	<LD
1.3.	671	24,8	30,8	<LD	<LD
1.4.	597	6,9	12,2	<LD	<LD
2.1.	5352	3014	3495	1206	119
2.2.	314	26,0	73,1	1,6	0,247
2.3.	399	44,8	69,5	2,1	0,088
2.4.	1393	64,1	102,0	4,7	1,542
3.1.	3203	27,0	46,9	3,4	0,024
3.2.	2439	8,9	8,0	<LD	0,020
3.3.	797	1,8	2,0	<LD	0,012
3.4.	472	0,8	1,1	<LD	0,024
4.1.	1267	25,2	53,4	<LD	0,090
4.2.	642	33,4	83,5	<LD	0,023
4.3.	525	16,9	37,0	<LD	0,071
5.1.	215	5,7	17,6	<LD	0,026
5.2.	366	4,8	7,6	<LD	0,016
5.3.	308	2,5	11,7	<LD	0,048
5.4.	269	6,8	14,3	<LD	0,214
5.5.	271	25,1	36,9	<LD	0,291
6.1.	299	0,6	2,2	<LD	<LD
7.1.	19	6,9	10,1	<LD	<LD

Nota: LD (Pb-FAAS) = 0,045 mg/l (na solução extractante)
LD (Pb-GFAAS) = 0,4 μg/l (na solução extractante)

Pela análise dos valores obtidos para o Pb verifica-se que, os pontos de amostragem com maior contaminação de Pb são os correspondentes aos locais mais próximos da mina, tal como havia sido anteriormente demonstrado através das análises por EDXRF (Tabela 7.1.). Assim, os pontos 1.1., 2.1., 2.4., 3.1., 3.2., 3.3. e 4.1. são os que apresentam teores em Pb mais elevados. O ponto 2.1. possui até um valor tão elevado de Pb biodisponível que vai ser o ponto onde a concentração de Pb na planta apresenta valores mais elevado. O Pb biodisponível é, de uma maneira geral, muito menor do que o total existente no solo, o que está de acordo com o referido na bibliografia (ver capítulo 4.). As soluções extractantes de acetato de amónio e de cloreto de cálcio extraem muito pouco metal em relação às outras duas soluções extractantes: EDTA e mistura de EDTA + acetato de amónio + ácido acético, sendo esta última a solução extractante mais eficaz no caso do Pb (assunto discutido mais adiante).

Na Tabela 4.1. apresentam-se os valores considerados normais (2 a 200 mg/kg) e tóxicos (100 a 400 mg/kg) para o Pb nos solos. Por observação dos valores obtidos para todos os pontos analisados (excepto o ponto de controle) verifica-se que todos eles possuem um teor em Pb total no solo que pode ser considerado como tóxico, sendo que em alguns dos pontos os valores são até muito elevados.

Os valores apresentados por Henriques *et al.* (1991) para o Pb em solos na Mina do Lousal, são muito semelhantes aos de maior contaminação obtidos neste trabalho. O valor médio obtido por eles foi de 1582 mg/kg.

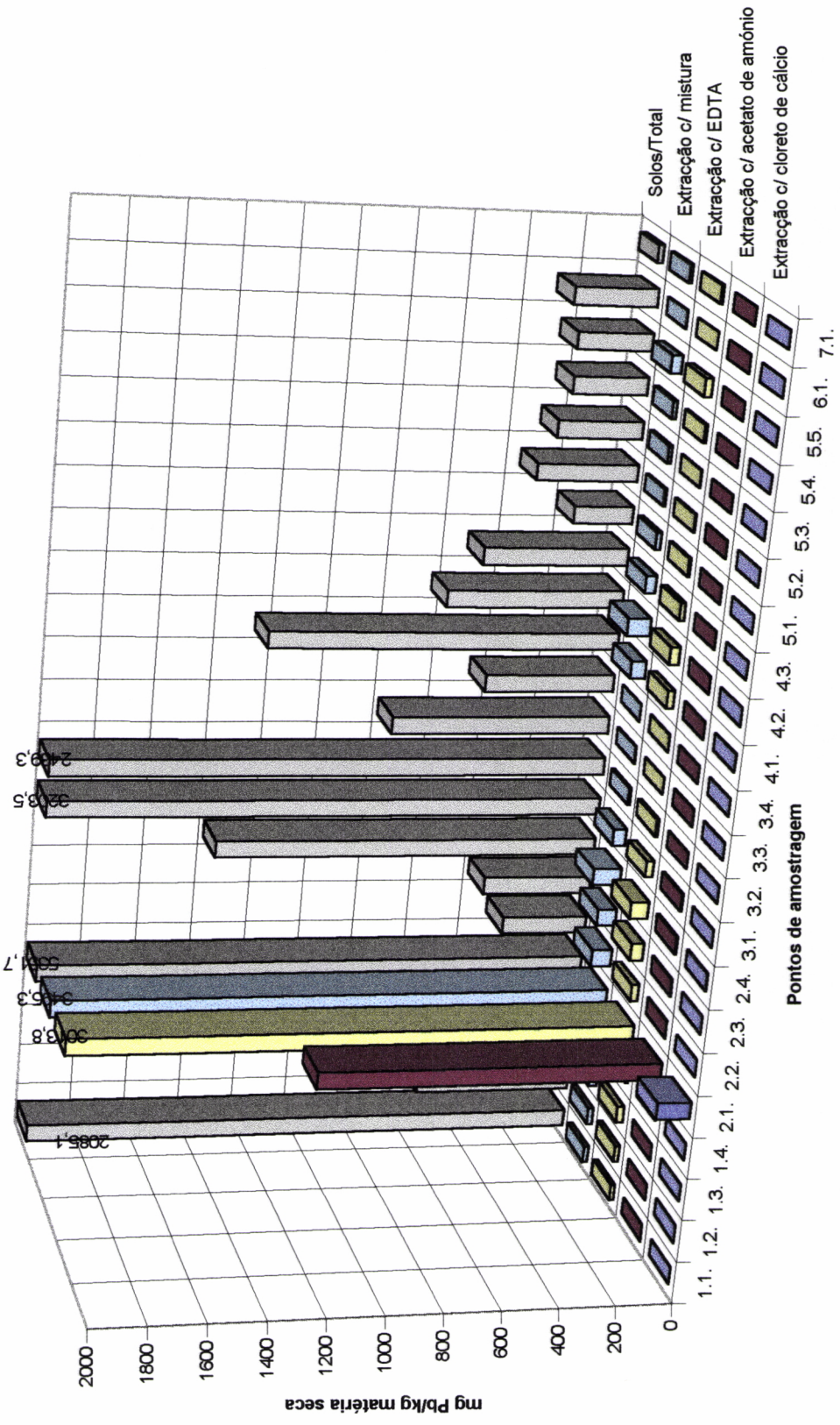


Gráfico 7.9. Representação dos teores de chumbo no solo em relação aos extraídos pelas várias soluções extractantes.

Na Tabela 7.15. e no Gráfico 7.10. encontram-se representados os teores de Pb obtidos nas diversas partes da esteva.

Tabela 7.15. Concentrações de chumbo nas várias partes da planta.

Amostra	Folhas (mg/kg)	Caules (mg/kg)	Raíz (mg/kg)
1.1.	22,9	5,7	29,1
1.2.	13,2	3,8	9,7
1.3.	14,9	3,0	15,2
1.4.	10,7	1,7	13,6
2.1.	24,6	42,6	35,8
2.2.	17,1	7,5	6,0
2.3.	63,8	8,8	6,4
2.4.	25,8	23,3	20,8
3.1.	26,0	12,2	24,3
3.2.	25,8	6,7	25,4
3.3.	8,4	6,4	12,0
3.4.	20,3	7,3	5,4
4.1.	11,5	7,0	13,8
4.2.	8,1	9,1	12,8
4.3.	15,0	5,9	10,1
5.1.	2,0	3,1	5,5
5.2.	5,5	1,2	4,3
5.3.	4,4	1,1	7,8
5.4.	4,0	2,4	5,4
5.5.	3,1	5,0	24,3
6.1.	11,5	5,1	2,7
7.1.	1,1	2,1	1,5

Os teores de Pb na planta encontram-se distribuídos de forma semelhante da raíz às folhas, embora de uma maneira geral estas sejam o orgão da planta onde a sua concentração é mais elevada. É nítida uma maior concentração observada nos pontos mais próximos da mina e menor nos pontos mais afastados. Para além disso, o valor correspondente ao ponto 7.1. (ponto controle), possui um teor em Pb muito menor do que o das estevas na zona da mina.

Quando comparamos estes valores com os obtidos para plantas de zonas com um tipo de contaminação semelhante, vemos que estes valores são idênticos aos valores encontrados nesses estudos, principalmente quando os comparamos com Farago *et al.* (1992) onde a planta analisada foi a mesma. Mesmo assim, os valores aí resultaram ligeiramente inferiores aos encontrados neste trabalho. Resultados semelhantes são relatados por Henriques *et al.* (1991), Sanchez *et al.* (1994) e Jung *et al.* (1996). Nos

resultados apresentados por De Koe (1991, 1994), os valores são semelhantes aos deste trabalho, embora por vezes alguns dos valores sejam superiores.

O Pb é sempre referido como um elemento "não-biológico" e considerado tóxico mesmo para teores muito baixos. O efeito nocivo do Pb é devido à sua capacidade de substituir no organismo outros iões metálicos divalentes. Entre estes, um dos referidos na literatura como podendo ser subtituído é o Zn^{2+} (Fraústo da Silva *et al.*, 1991). Como neste caso estamos perante solos igualmente ricos neste ião, este efeito de competição pode eventualmente fazer diminuir a potencial toxicidade do Pb para a esteva.

Um factor que poderá também contribuir para a resistência observada, apesar das elevadas concentrações de chumbo total, é a sua baixa disponibilidade deste metal para a planta (ver Tabela 7.14.). De facto estes resultados corroboram a conhecida indisponibilidade do Pb nos solos, por este se apresentar na maioria das vezes na forma de compostos muito pouco solúveis e, como tal, pouco disponível para as plantas. Outro factor importante para diminuir a toxicidade do Pb será o facto do seu raio ser muito maior do que o dos outros iões de macro e micronutrientes, dando assim à raíz da planta capacidade para impedir/restringir a entrada deste ião.

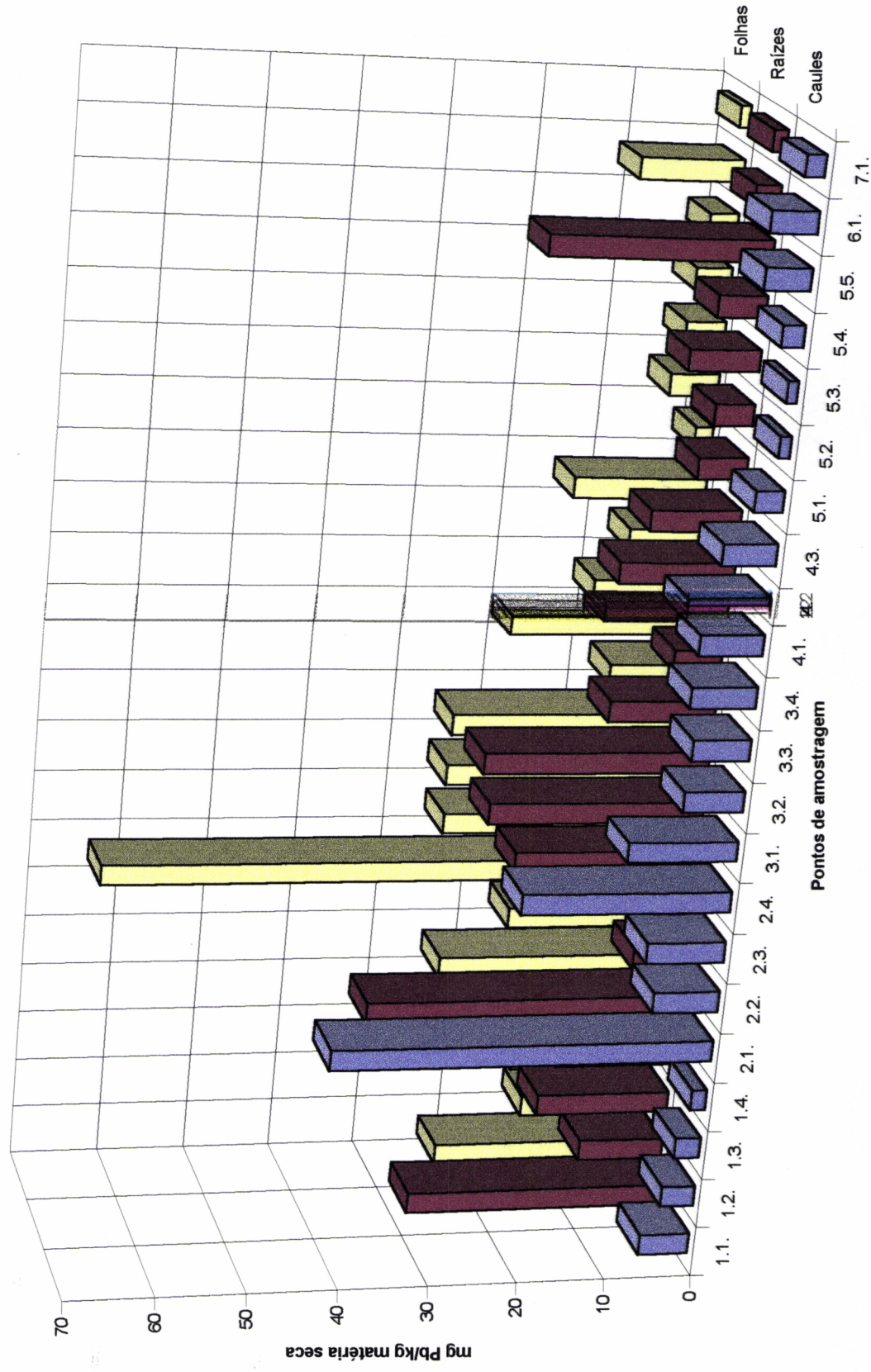


Gráfico 7.10. Representação dos teores de chumbo nas várias partes da planta.

7.2.3. ANÁLISE DE VARIÂNCIA AOS VALORES DE CONCENTRAÇÃO EM Cu, Zn, Mn E Pb AO LONGO DAS VÁRIAS PARTES DA PLANTA (FOLHAS, CAULES E RAÍZES)

Efectuou-se análise de variância (ANOVA a uma via, utilizando o programa MCSTAT) de forma a verificar se as concentrações dos vários elementos analisados eram significativamente diferentes nas várias partes da planta. Isto é, verificar se o factor "parte da planta" influência o teor em metal aí presente.

Utilizou-se, numa primeira abordagem, um nível de erro de 5% (i), (Tabela 7.16.). Para esse intervalo de confiança foram encontradas diferenças significativas para os teores em Cu, Zn e Mn ao longo das várias partes da planta, mas não foram encontradas diferenças significativas para o Pb. Optou-se de seguida por utilizar um menor nível de erro para o Cu, Zn e Mn, 1% (ii), e por utilizar um maior nível de erro para o Pb, 10% (iii).

Tabela 7.16. Análise de variância aos valores de concentração em Cu, Zn, Mn e Pb ao longo das várias partes da planta (ANOVA a uma via, executada com o programa MCSTAT).

	Partes da Planta			Significância		
Parâmetro	**Folhas (n = 22)**	**Caules (n = 22)**	**Raízes (n = 22)**	**(i) p<0,05**	**(ii) p<0,01**	**(iii) p<0,10**
Cu (mg/kg)	14,4	9,7	23,8	S*	S**	____
Zn (mg/kg)	188,9	70,6	37,9	S*	S**	____
Mn (mg/kg)	603,1	188,4	173,5	S*	S**	____
Pb (mg/kg)	15,4	7,8	13,3	NS	____	S

Legenda:
S* - Diferenças significativas a um nível de erro p<0,05
S** - Diferenças significativas a um nível de erro p<0,01
S - Diferenças significativas a um nível de erro p<0,10
NS - Não ocorrem diferenças significativas para um nível de erro p<0,05.

7.2.4. TESTE LSD DE COMPARAÇÃO DE MÉDIAS

De seguida efectuou-se um teste de comparação de médias, de forma a concretizar entre que partes da planta é que havia diferenças significativas nos teores dos vários metais

analisados. Utilizou-se o teste da Mínima Diferença Significativa, LSD (do Inglês *Lowest Significant Difference*) executado também com o programa MCSTAT.

Os valores obtidos encontram-se nas Tabelas 7.17., 7.18. e 7.19.

Tabela 7.17. Teste LSD de comparação das médias aos valores de concentração de Cu, Zn e Mn nas várias partes da planta (raízes, caules e folhas), a um nível de significância de 5%.

	Partes da Planta						
Parâmetro	**Folhas (n = 22)**		**Caules (n = 22)**		**Raízes (n = 22)**		**Mínima diferença significativa**
Cu	14,4	a	9,7	a	23,8	b	6,498
Zn	188,9	a	70,6	b	37,9	c	25,70
Mn	603,1	a	188,4	b	173,5	b	132,0

Legenda: a,b,c - Índices que, sendo diferentes entre si na mesma linha, correspondem a diferenças significativas entre essas concentrações, para um nível de erro $p<0,05$.

Por análise da Tabela 7.17., verifica-se que, para um nível de significância de 5%, as médias dos teores em Cu nas raízes são significativamente diferentes das encontradas nos caules e nas folhas. Para o caso do Zn, os seus teores são significativamente diferentes en todas as partes da planta, enquanto que para o Mn as diferenças são notadas entre as folhas e os caules e raízes, sendo estes dois últimos semelhantes entre si.

Tabela 7.18. Teste LSD de comparação das médias aos valores de concentração de Cu, Zn e Mn nas várias partes da planta (raízes, caules e folhas), a um nível de significância de 1%.

	Partes da Planta						
Parâmetro	**Folhas (n = 22)**		**Caules (n = 22)**		**Raízes (n = 22)**		**Mínima diferença significativa**
Cu	14,4	a	9,7	a	23,8	b	8,637
Zn	188,9	a	70,6	b	37,9	b	34,16
Mn	603,1	a	188,4	b	173,5	b	174,4

Legenda: a,b,c - Índices que, sendo diferentes entre si na mesma linha, correspondem a diferenças significativas entre essas concentrações, para um nível de erro $p<0,01$.

Por análise da Tabela 7.18. verifica-se que, considerando neste caso um nível de significância de 1%, a única alteração que se regista é em relação ao Zn, para o qual, ao ser alargado o intervalo de confiança para 99%, se passou a considerar serem as médias dos caules e das raízes significativamente semelhantes. Note-se que este é exactamente o tipo de comportamento seguido no caso do Mn.

Tabela 7.19. Teste LSD de comparação das médias aos valores de concentração de Pb nas várias partes da planta (raízes, caules e folhas), a um nível de significância de 10%.

	Partes da Planta						
Parâmetro	**Folhas (n = 22)**		**Caules (n = 22)**		**Raízes (n = 22)**		**Mínima diferença significativa**
Pb	15,44	a	7,762	b	13,26	a	5,498

Legenda: a,b,c - Índices que, sendo diferentes entre si na mesma linha, correspondem a diferenças significativas entre essas concentrações, para um nível de erro p<0,10.

Por análise da Tabela 7.19. verifica-se que o Pb nas folhas e raízes são significativamente semelhantes, mas ambos significativamnete diferentes dos teores nos caules, para um nível de erro $p < 0,10$.

7.2.5. CLASSIFICAÇÃO DA ESTEVA EM RELAÇÃO À QUANTIDADE DE METAIS ABSORVIDOS

Baker (1981), definiu, como foi já referido no Capítulo 4, a existência de três tipos principais de plantas, nas quais a concentração de um determinado elemento no solo se reflecte na planta de diferentes formas: (1) *Acumuladoras*, (2) *Indicadoras* e (3) *Exclusoras*.

Neste estudo, para poder classificar a esteva numa destas classes, em função da absorção dos metais estudados, foram considerados alguns tipos de razões de concentração:

(i) Raíz/solo: esta razão fornece informação relativa à entrada do elemento através da raíz a partir do solo, sugerindo por isso a biodisponibilidade desse elemento e fornecendo alguma informação sobre se o elemento é acumulado ou excluído pela raíz;

(ii) Caule/raíz, Folhas/caule e Folhas/raíz: estas razões mostram se existe movimento livre do elemento entre a raíz e as partes aéreas da planta, ou se o elemento é acumulado nas folhas no caule ou na raíz;

(iii) Folhas/solo: esta razão é a mais fácil de ser obtida mas dependerá obviamente das razões (i) e (ii).

Na classificação da planta, em função das médias encontradas para as razões das concentrações elementares, utilizaram-se os seguintes critérios arbitrários, já anteriormente utilizados por Farago *et al.* (1992):

Acumuladora: razão planta/solo > 1,5
Indicadora de concentração: razão planta/solo entre1,5 e 0,5
Exclusora-Indicadora de concentração: razão planta/solo entre 0,5 e 0,1
Exclusora: razão planta/solo < 0,1

7.2.5.1. CLASSIFICAÇÃO DA ESTEVA EM RELAÇÃO À ABSORÇÃO DE COBRE

Por observação da Tabela 7.20., onde se encontram representadas as razões de concentração obtidas para o Cu na esteva, verifica-se que as razões de concentração planta/solo são muito baixas (<0,1), donde se pode concluir ser a esteva uma exclusora de Cu.

Os valores de razões planta/solo mais elevados são os que correspondem à amostra de referência que, por possuir teores baixos de Cu no solo, possui razões mais elevadas planta/solo.

Por outro lado, as razões folha/raíz e caule/raíz são <1, o que demonstra que o transporte do Cu da raíz para as partes aéreas da planta não se faz livremente. O transporte só parece ser feito livremente entre o caule e as folhas. De facto, pelo Gráfico de representação do Cu nas várias partes da planta verifica-se ser a raíz a parte da planta com concentrações mais elevadas em Cu, mas, mesmo na raíz essas concentrações são muito mais baixas do que no solo (raíz/solo = 0,06).

Tabela 7.20. Razões de concentração para o Cu na esteva.

Amostra	Folha/solo	Caule/solo	Raíz/solo	Folha/raíz	Folha/caule	Caule/raíz
1.1.	0,01	0,00	0,03	0,3	2,4	0,1
1.2.	0,02	0,01	0,04	0,5	1,6	0,3
1.3.	0,02	0,01	0,03	0,6	2,1	0,3
1.4.	0,01	0,01	0,08	0,1	1,0	0,1
2.1.	0,05	0,04	0,08	0,7	1,5	0,4
2.2.	0,04	0,02	0,02	1,6	2,2	0,7
2.3.	0,04	0,01	0,03	1,2	2,7	0,4
2.4.	0,04	0,03	0,07	0,6	1,4	0,4
3.1.	0,05	0,04	0,04	1,2	1,1	1,1
3.2.	0,05	0,03	0,08	0,6	1,6	0,4
3.3.	0,05	0,04	0,08	0,6	1,1	0,5
3.4.	0,07	0,03	0,09	0,7	2,0	0,4
4.1.	0,02	0,02	0,02	1,2	1,1	1,0
4.2.	0,01	0,01	0,03	0,5	1,4	0,3
4.3.	0,02	0,01	0,04	0,7	1,6	0,4
5.1.	0,04	0,03	0,06	0,6	1,3	0,5
5.2.	0,09	0,03	0,11	0,8	2,9	0,3
5.3.	0,03	0,02	0,04	0,7	1,4	0,5
5.4.	0,04	0,04	0,04	1,1	0,9	1,2
5.5.	0,05	0,09	0,14	0,4	0,6	0,6
6.1.	0,03	0,02	0,02	1,9	1,6	1,2
7.1.	0,25	0,15	0,17	1,5	1,7	0,9
Média	0,05	0,03	0,06	0,82	1,61	0,55
Máximo	0,25	0,15	0,17	1,88	2,94	1,22
Mínimo	0,01	0,00	0,02	0,13	0,57	0,13

Estes resultados são corroborados pela análise de variâcia e teste LSD de comparação de médias executados anteriormente, que indicam justamente que os teores em Cu na raíz possuem médias mais elevadas e significativamente diferentes ($p<0,05$), das médias encontradas nas outras partes da planta.

7.2.5.2. CLASSIFICAÇÃO DA ESTEVA EM RELAÇÃO À ABSORÇÃO DE ZINCO

Na Tabela 7.21. encontram-se as razões de concentração obtidas para o Zn na esteva. Pela sua observação verifica-se que o Zn possui, notoriamente (ver Gráfico que representa as concentrações de Zn nas várias partes da planta), valores mais elevados de Zn nas folhas do que em qualquer outra parte da planta (folha/raíz = 5,4 e folha/caule = 3,3).

Tabela 7.21. Razões de concentração para o Zn na esteva.

Amostra	Folha/solo	Caule/solo	Raíz/solo	Folha/raíz	Folha/caule	Caule/raíz
1.1.	0,5	0,1	0,1	4,3	6,1	0,7
1.2.	0,7	0,1	0,1	6,6	5,2	1,3
1.3.	0,8	0,2	0,1	6,7	3,4	2,0
1.4.	0,3	0,1	0,1	4,3	5,9	0,7
2.1.	0,2	0,1	0,0	5,2	4,1	1,3
2.2.	0,5	0,1	0,1	4,4	4,6	1,0
2.3.	0,2	0,0	0,0	5,7	4,9	1,2
2.4.	0,3	0,1	0,1	3,9	2,3	1,8
3.1.	1,0	0,3	0,2	5,1	3,1	1,6
3.2.	1,9	0,7	0,3	6,2	2,6	2,4
3.3.	0,2	0,1	0,1	4,0	3,5	1,1
3.4.	0,2	0,1	0,0	4,6	2,3	2,0
4.1.	0,4	0,3	0,1	6,0	1,6	3,9
4.2.	0,5	0,3	0,1	5,3	2,0	2,7
4.3.	0,5	0,1	0,1	5,8	5,5	1,0
5.1.	0,8	0,4	0,1	6,4	2,1	3,0
5.2.	1,0	0,4	0,2	5,5	2,8	2,0
5.3.	1,1	0,5	0,4	2,6	2,2	1,2
5.4.	1,1	0,5	0,1	11,0	2,3	4,8
5.5.	0,9	0,7	0,3	3,4	1,3	2,5
6.1.	1,0	0,5	0,1	10,0	1,9	5,3
7.1.	0,8	0,3	0,5	1,7	2,3	0,7
Média	0,7	0,3	0,1	5,4	3,3	2,0
Máximo	1,9	0,7	0,5	11,0	6,1	5,3
Mínimo	0,2	0,0	0,0	1,7	1,3	0,7

Também, em média, as concentrações de Zn no caule são cerca de duas vezes superiores às suas concentrações na raíz.

A corroborar estas observações verifica-se que as razões de concentrações seguem a seguinte ordem: folha/solo > caule/solo > raíz/solo. Isto sugere que a esteva possua um comportamento de exclusora de Zn ao nível da raíz, mas, pelo contrário, um comportamento de indicadora de Zn ao nível das folhas, com razões folha/solo muito próximas de 1.

Por comparação das médias de concentração de Zn ao longo das várias partes da planta, apresentada anteriormente, verifica-se que elas variam significativamente ($p<0,05$) ao longo das várias partes da planta, sugerindo um aumento do teor en Zn à medida que se sobe na planta para as suas partes aéreas.

Acima de ≅ 300 mg/kg matéria seca de Zn no solo, as razões folha/solo já são < 0,5, o limite escolhido para classificar a planta como indicadora, o que sugere que o teor em Zn na planta atingiu um patamar. De facto, mesmo para os pontos 2.2., 2.3., 2.4. e 3.4., para os quais se encontraram os valores mais elevados de Zn no solo, as concentrações de Zn nas

folhas não sobem acima de 200 mg/kg, sugerindo que a raíz funciona como uma barreira para o Zn acima desse valor.

7.2.5.3. CLASSIFICAÇÃO DA ESTEVA EM RELAÇÃO À ABSORÇÃO DE MANGANÊS

Na Tabela 7.22. encontram-se representadas as várias razões de concentração encontradas para o Mn.

Tabela 7.22. Razões de concentração para o Mn na esteva.

Amostra	Folha/solo	Caule/solo	Raíz/solo	Folha/raíz	Folha/caule	Caule/raíz
1.1.	1,2	0,4	0,5	2,2	3,3	0,7
1.2.	0,4	0,1	0,2	2,8	3,5	0,8
1.3.	0,9	0,3	0,4	2,4	3,3	0,7
1.4.	3,7	0,9	0,9	4,1	3,9	1,1
2.1.	0,4	0,1	0,1	3,3	3,0	1,1
2.2.	2,0	1,0	0,9	2,2	2,0	1,1
2.3.	0,3	0,1	0,2	1,4	4,7	0,3
2.4.	2,6	1,1	1,0	2,6	2,3	1,1
3.1.	3,6	1,2	1,5	2,4	3,0	0,8
3.2.	4,8	1,5	1,2	4,1	3,2	1,3
3.3.	2,8	1,3	1,3	2,2	2,2	1,0
3.4.	4,6	1,7	2,3	2,0	2,7	0,7
4.1.	0,8	0,4	0,3	3,2	2,2	1,5
4.2.	0,0	0,0	0,0	4,0	3,1	1,3
4.3.	1,4	0,3	0,3	4,4	4,2	1,1
5.1.	1,3	0,3	0,2	6,9	3,9	1,8
5.2.	2,9	0,7	0,6	4,9	3,8	1,3
5.3.	2,0	0,8	1,0	2,1	2,6	0,8
5.4.	3,1	0,6	0,4	8,3	4,8	1,7
5.5.	0,5	0,3	0,2	2,7	1,9	1,4
6.1.	1,8	0,6	0,6	2,9	3,0	1,0
7.1.	1,0	0,3	0,3	3,9	3,3	1,2
Média	1,9	0,6	0,6	3,4	3,2	1,1
Máximo	4,8	1,7	2,3	8,3	4,8	1,8
Mínimo	0,0	0,0	0,0	1,4	1,9	0,3

Por observação da Tabela 7.22. verifica-se que, tal como para o Zn, os valores mais elevados de Mn em toda a planta são observados nas folhas, sendo a sua concentração na raíz e no caule semelhante (caule/raíz =1,1). Este resultado é corroborado pelo teste LSD de comparação das médias, que indicou que as concentrações nas folhas são consideradas significativamente diferentes ($p<0,05$), e muito mais elevadas, do que as obtidas para as

restantes partes da planta, onde não se registam diferenças significativas para esse nível de erro.

As razões folha/solo = 1,9 sugerem ser a esteva uma acumuladora de Mn.

As razões raíz/solo próximas de 1 mostram haver uma absorção sem restrições de Mn através da raíz.

Também o transporte de Mn desde a raíz até às partes aéreas da planta parece ser feito livremente, uma vez que as razões de concentrações para as diversas partes da planta são >1.

7.2.5.4. CLASSIFICAÇÃO DA ESTEVA EM RELAÇÃO À ABSORÇÃO DE CHUMBO

Na Tabela 7.23. encontram-se representadas as várias razões de concentração encontradas para o Pb na esteva.

7.23. Razões de concentração para o Pb na esteva.

Amostra	Folha/solo	Caule/solo	Raíz/solo	Folha/raíz	Folha/caule	Caule/raíz
1.1.	0,01	0,00	0,01	0,8	4,0	0,2
1.2.	0,02	0,01	0,02	1,4	3,5	0,4
1.3.	0,02	0,00	0,02	1,0	5,1	0,2
1.4.	0,02	0,00	0,02	0,8	6,3	0,1
2.1.	0,00	0,01	0,01	0,7	0,6	1,2
2.2.	0,05	0,02	0,02	2,9	2,3	1,2
2.3.	0,16	0,02	0,02	10,0	7,3	1,4
2.4.	0,02	0,02	0,01	1,2	1,1	1,1
3.1.	0,01	0,00	0,01	1,1	2,1	0,5
3.2.	0,01	0,00	0,01	1,0	3,9	0,3
3.3.	0,01	0,01	0,02	0,7	1,3	0,5
3.4.	0,04	0,02	0,01	3,8	2,8	1,4
4.1.	0,01	0,01	0,01	0,8	1,6	0,5
4.2.	0,01	0,01	0,02	0,6	0,9	0,7
4.3.	0,03	0,01	0,02	1,5	2,5	0,6
5.1.	0,01	0,01	0,03	0,4	0,6	0,6
5.2.	0,02	0,00	0,01	1,3	4,6	0,3
5.3.	0,01	0,00	0,03	0,6	4,0	0,1
5.4.	0,01	0,01	0,02	0,8	1,7	0,5
5.5.	0,01	0,02	0,09	0,1	0,6	0,2
6.1.	0,04	0,02	0,01	4,3	2,3	1,9
7.1.	0,06	0,11	0,08	0,7	0,5	1,4
Média	0,03	0,01	0,02	1,6	2,7	0,7
Máximo	0,16	0,11	0,09	10,0	7,3	1,9
Mínimo	0,00	0,00	0,01	0,1	0,5	0,1

As razões planta/solo de todas as partes da planta são muito baixas (<0,1), donde se conclui ser a esteva uma planta exclusora de Pb.

Os valores de razão planta/solo mais elevadas (mas mesmo aí <0,1) são as correspondentes à amostra referência que, por possuir teores baixos de Pb no solo, possui razões mais elevadas planta/solo.

Observando as razões entre as várias partes da planta, verifica-se aqui que o transporte de Pb entre a raíz e as partes aéreas da planta não é restringido, ao contrário do Cu, sendo até nas folhas a parte da planta onde a concentração de Pb parece ser mais elevada (ver Gráfico de representação do teor em chumbo nas diversas partes da planta). De facto, aí verifica-se que, salvo raras excepções, as folhas possuem a maior concentração de Pb de toda a planta, seguidas da raíz e do caule. Pelo teste LSD de comparação das médias feito anteriormente estes dados são confirmados, verificando-se que, para um nível de erro $p<0,05$, não existem diferenças significativas nos teores em Pb ao longo da planta. Só quando se diminui o intervalo de confiança para 90% é que se encontram diferenças significativas entre as folhas e os caules, e entre os caules e as raízes, sendo as folhas semelhantes às raízes em termos de concentração de Pb.

Convém referir aqui, como hipótese a considerar, uma possível explicação para o facto da esteva não apresentar restrições ao transporte de chumbo, e ser resistente a ele. A esteva tem possibilidade de se "livrar" de metais absorvidos e retidos nas suas folhas quando se dá a queda de parte das mesmas antes do início da estação seca. Apesar da razão apontada para este facto ser a redução da sua superfície transpirante, para enfrentar as altas temperaturas a que irá ser sumetida, esta muda sazonal de parte das folhas também lhe possibilita a sua renovação, provavelmente daquelas onde os efeitos nocivos de alguns dos metais absorvidos já se fazia sentir.

7.2.5.5. COMPARAÇÃO COM OUTROS CASOS PUBLICADOS

Jung *et al.* (1996) estudaram a contaminação em metais pesados (Cd, Cu, Pb e Zn) nos solos e plantas, nas proximidades de uma mina de chumbo e zinco na Coreia. Ao calcularem as razões de acumulação (razão entre a concentração em metal na planta e a concentração em metal no solo), chegaram à conclusão de que os valores para o Cd e o Zn eram muito mais elevados do que os encontrados para o Cu e Pb, sugerindo que a

biodisponibilidade destes últimos nos solos é muito mais baixa, por estarem na forma de compostos pouco solúveis no solo. Estes resultados, pelo menos no que se refere ao Pb, estão de acordo com os obtidos neste estudo.

Henriques *et al.* (1991) estudaram a absorção e distribuição de metais (Fe, Mn, Zn, Cu e Pb) no junco (*Juncus conglomeratus* L.) a principal planta a crescer em zonas saturadas em água, junto de depósitos de resíduos de minérios na mina do Lousal, situada na Faixa Piritosa Ibérica. Com excepção do Mn, todos os outros metais se apresentavam em níveis muito elevados nos solos na área contaminada com resíduos da mina. As plantas analisadas na zona da mina possuíam concentrações muito maiores de metais, com excepção do Mn, do que as recolhidas na zona controle, fora da zona de influência da mina. Apesar das concentrações elevadas de Cu e Pb encontradas nas raízes do *J. conglomeratus*, as plantas possuem níveis mais baixos desses metais nas folhas, parecendo serem bem sucessidas a manter os valores desses metais a níveis abaixo da toxicidade. 112 mg Cu/kg na raíz, contra 18 mg Cu/kg nas folhas; 114 mg Pb/kg na raíz, contra 13 mg Pb/kg nas folhas. Sugere-se para a planta um mecanismo de retenção destes metais na raíz através da produção de moléculas específicas para ligação a estes metais. Ao contrário do observado para estes dois metais, os níveis de Mn aumentam da raíz para as folhas: 51 mg Mn/kg na raíz contra 95 mg Mn/kg nas folhas. Assim, apesar do solo apresentar uma menor concentração de Mn relativamente aos outros componentes, a planta consegue-o absorver e transportar especificamente a partir de um solo pobre neste substrato, e concentrá-lo nas suas folhas. Mais uma vez os resultados são concordantes com os obtidos neste trabalho. Tavez a esteva possua também algum mecanismo de retenção para o Cu na raíz, uma vez que para este ião, o seu transporte para as partes aéreas da planta apresenta-se muito restringido.

Farago *et al.* (1992) analisaram os solos e material biológico de duas espécies, *Cistus ladanifer* e *Quercus rotundifolia*, na zona mineira de Neves Corvo. Chegaram à conclusão de que havia mais Cu disponível nos solos perto da mina, do que nos mais afastados, o que se reflectia numa acumulação de Cu nas partes aéreas das plantas analisadas. Segundo este estudo, ambas as plantas podem ser considerads dos seguintes tipos: acumuladoras de Cu na área da mina, exclusoras de Mo e Ni, indicadoras de concentração de Pb e possivelmente de Zn. Estes resultados não estão em concordância com os que aqui se obtiveram, uma vez que os teores de Cu encontrados nas partes aéreas

da esteva na zona das minas de Aljustrel resultaram inferiores aos apresentados nesse estudo, enquanto que os resultados de Zn na esteva, que neste estudo resultaram muito elevados, ali indicam menores concentrações na planta. Só os valores de Pb são semelhantes aos encontrados neste trabalho, mas até esses ligeiramente inferiores.

Em outros estudos Farago (1992), utilizando *Armeria maritima*, planta reconhecida durante muitos anos como sendo resistente ao Cu, e indicadora de mineralização, numa zona mineira do País de Gales, concluiu ser esta, em relação à razão raíz/solo, uma indicadora de concentração de Cu. Em relação à razão folhas/solos, é indicadora para o Zn e Pb, e exclusora/indicadora para o Cu e Mn. Por outro lado, quando calculava a razão folha/raíz chegava à conclusão que havia livre movimento do Pb, Mn, e Zn entre a raíz e as folhas, mas que os Cu se mantinha predominantemente na raíz das plantas. Estes resultados estão em concordância com os encontrados neste trabalho, principalmente no que toca ao Zn e Cu. Também pelo facto do Pb se movimentar livremente, uma vez dentro da planta, parece concordar com os resultados aqui encontrados.

7.2.6. CORRELAÇÕES ENTRE AS CONCENTRAÇÕES DE Cu, Zn, Mn E Pb EXISTENTES NA PLANTA E NO SOLO, COM O EXTRAÍDO PELAS VÁRIAS SOLUÇÕES EXTRACTANTES

Na parte experimental deste trabalho determinou-se o teor em Cu, Zn, Mn e Pb nos solos extractável por intermédio de soluções extractantes de diferentes composições. Os resultados obtidos encontram-se resumidos em Tabelas e Gráficos no subcapítulo 7.2.2.

Verificou-se que a solução de acetato de amónio 1,0 M pH 7,0 e a solução de cloreto de cálcio 0,01 M pH 7,0 extraem menores quantidades de metal do que as outras soluções testadas: EDTA 0,01 M pH 7,0 e EDTA 0,02 M + acetato de amónio 0,5 M + ácido acético 0,5 M pH 4,7. Assim, aparentemente, as primeiras extraem apenas o metal existente na solução do solo, e talvez parte do adsorvido à superficie de minerais, enquanto que as duas últimas conseguem extrair mais eficazmente este último e parte do complexado com a matéria orgânica do solo.

Uma outra observação que pode ser feita diz respeito ao facto da solução extractante que mostrou uma maior capacidade para extrair todos os metais analisados ter sido a mistura de EDTA 0,02 M + acetato de amónio 0,5 M + ácido acético 0,5 M pH 4,7.

Provavelmente esse facto deveu-se ao valor do pH dessa solução ser o mais aproximado do das amostras de solos em estudo.

Iremos de seguida analisar até que ponto os valores dos metais extraídos por essas soluções está ou não correlacionado com o existente nas várias partes da planta. Para efectuar esse estudo calculou-se, utilizando o programa STATISTICA, os coeficientes de correlação para a regressão linear entre cada par de grupos de valores, determinando simultaneamente quais os que são considerados significativos para $p<0,05$.

7.2.6.1. CORRELAÇÕES ENTRE AS CONCENTRAÇÕES DE Cu EXISTENTES NA PLANTA E NO SOLO, COM O EXTRAÍDO PELAS VÁRIAS SOLUÇÕES EXTRACTANTES

Pela análise dos coeficientes de correlação obtidos para o caso do Cu (Tabela 7.24.) somos levados a considerar que os extractantes EDTA (EDTA 0,01 M, pH 7,0), mistura (Acetato de Amónio 0,5 M + Ác. Acético 0,5 M + EDTA 0,02 M, pH 4,7) e acetato de amónio (Acetato de Amónio 1,0 M, pH 7,0) se correlacionam de maneira significativa com os valores de Cu existentes no solo. São também esses os extractantes que melhor se correlacionam com os valores de Cu existentes nas raízes da esteva.

Não foram encontradas correlações significativas entre os valores de Cu extraídos por nenhuma das soluções extractantes com os valores existentes nos caules ou folhas da planta, talvez devido ao facto do transporte de Cu para essas partes da esteva não ser feito livremente

Quando, adicionalmente, se calculam os coeficientes de correlação entre os teores de Cu nos solos e os seus teores nas raízes, caules e folhas, encontramos um valor de 0,58 para o solo vs raíz (considerado significativo, para $p<0,05$) mas apenas de 0,27 e 0,20 com as folhas e caules, respectivamente, (não significativos, para $p<0,05$). Com isto se pode concluir existir um certa proporcionalidade directa entre os valores de Cu no solo e os encontrados na raíz, que já não existe ao nível do caule e das folhas.

Tabela 7.24. Correlações entre as concentrações de Cu existentes na planta e no solo, com o extraído pelas várias soluções extractantes.

Soluções Extractantes (n = 22)	Total/Solo (n = 22)	Raízes (n = 22)	Caules (n = 22)	Folhas (n = 22)
EDTA 0,01 M pH 7,0	0,92*	0,47*	0,08	0,22
Acetato de Amónio 0,5 M Ác. Acético 0,5 M EDTA 0,02 M pH 4,7	0,91*	0,45*	0,23	0,26
Acetato de Amónio 1 M pH 7,0	0,90*	0,60*	0,01	0,13
Cloreto de Cálcio 0,01 M pH 7,0	0,10	0,04	0,16	0,33

Legenda: As correlações assinaladas (*) são consideradas significativas para um nível de erro $p<0,05$.

7.2.6.2. CORRELAÇÕES ENTRE AS CONCENTRAÇÕES DE Zn EXISTENTES NA PLANTA E NO SOLO, COM O EXTRAÍDO PELAS VÁRIAS SOLUÇÕES EXTRACTANTES

No caso do Zn (Tabela 7.25.), verifica-se que qualquer uma das soluções extractantes estudadas extrai teores de Zn do solo correlacionáveis de forma significativa ($p<0,05$) com os teores de Zn existentes nos caules e nas folhas da esteva. Também aqui parece haver concordância com o discutido anteriormente: razões de Zn para folha/solo próximas da unidade, mas muito baixas no caso da raíz/solo.

Comparando os valores de coeficientes de correlação obtidos para as várias soluções extractantes, será para o EDTA que se obtêm correlações mais elevadas, sugerindo ser este o melhor extractante para o Zn.

Tabela 7.25. Correlações entre as concentrações de Zn existentes na planta e no solo, com o extraído pelas várias soluções extractantes.

Soluções Extractantes (n = 22)	Total/Solo (n = 22)	Raízes (n = 22)	Caules (n = 22)	Folhas (n = 22)
EDTA 0,01 M pH 7,0	0,16	0,39	0,53*	0,61*
Acetato de Amónio 0,5 M Ác. Acético 0,5 M EDTA 0,02 M pH 4,7	0,17	0,38	0,53*	0,58*
Acetato de Amónio 1 M pH 7,0	0,25	0,38	0,43*	0,55*
Cloreto de Cálcio 0,01 M pH 7,0	0,23	0,40	0,45*	0,50*

Legenda: As correlações assinaladas (*) são consideradas significativas para um nível de erro $p<0,05$.

7.2.6.3. CORRELAÇÕES ENTRE AS CONCENTRAÇÕES DE Mn EXISTENTES NA PLANTA E NO SOLO, COM O EXTRAÍDO PELAS VÁRIAS SOLUÇÕES EXTRACTANTES

No caso do Mn (Tabela 7.26.), o acetato de amónio é a solução extractante que melhor correlaciona os valores de Mn existentes nas folhas e caules. A solução de cloreto de cálcio (cloreto de cálcio 0,01 M, pH 7,0) também correlaciona de maneira significativa o Mn extraído pelos caules.

Por outro lado, são as soluções de EDTA e de mistura que se correlacionam de forma significativa com o teor em Mn existente nos solos.

Também estes valores seriam de esperar em função do encontrado anteriormente: a esteva pode ser considerada como acumuladora de Mn ao nível das suas folhas e, como tal, possui teores elevados de Mn nas partes aéreas da planta, independentemente do teor existente nos solos. Como tal, as soluções extractantes que melhor correlacionam as concentrações de Mn nos solos são as que não se correlacionam de maneira significativa com as concentrações na planta, e vice-versa.

Tabela 7.26. Correlações entre as concentrações de Mn existentes na planta e no solo, com o extraído pelas várias soluções extractantes.

Soluções Extractantes (n = 22)	Total/Solo (n = 22)	Raízes (n = 22)	Caules (n = 22)	Folhas (n = 22)
EDTA 0,01 M pH 7,0	0,62*	-0,04	0,22	0,24
Acetato de Amónio 0,5 M Ác. Acético 0,5 M EDTA 0,02 M pH 4,7	0,84*	-0,09	0,17	0,16
Acetato de Amónio 1 M pH 7,0	0,33	0,38	0,46*	0,45*
Cloreto de Cálcio 0,01 M pH 7,0	0,11	0,39	0,48*	0,41

Legenda: As correlações assinaladas (*) são consideradas significativas para um nível de erro $p<0,05$.

7.2.6.4. CORRELAÇÕES ENTRE AS CONCENTRAÇÕES DE Pb EXISTENTES NA PLANTA E NO SOLO, COM O EXTRAÍDO PELAS VÁRIAS SOLUÇÕES EXTRACTANTES

Pela observação da Tabela 7.27. verifica-se que qualquer uma das soluções extractrantes permite obter valores de Pb com uma correlação significativa com os teores de Pb nas raízes e caules da esteva ($p<0,05$). É no entanto de referir que, as concentrações obtidas nas soluções extractantes acetato de amónio e cloreto de cálcio foram muito baixas e, como tal, com um erro associado maior do que o obtido no caso das outras duas soluções extractantes, que, como tal, são de preferir (EDTA e mistura).

Nenhuma das soluções extractantes correlaciona de maneira significativa o teor em Pb nas folhas de esteva.

Tabela 7.27. Correlações entre as concentrações de Pb existentes na planta e no solo, com o extraído pelas várias soluções extractantes.

Soluções Extractantes (n = 22)	Total/Solo (n = 22)	Raízes (n = 22)	Caules (n = 22)	Folhas (n = 22)
EDTA 0,01 M pH 7,0	0,77*	0,54*	0,86*	0,16
Acetato de Amónio 0,5 M Ác. Acético 0,5 M EDTA 0,02 M pH 4,7	0,77*	0,54*	0,87*	0,17
Acetato de Amónio 1 M pH 7,0	0,77*	0,53*	0,85*	0,15
Cloreto de Cálcio 0,01 M pH 7,0	0,77*	0,53*	0,86*	0,15

Legenda: As correlações assinaladas (*) são consideradas significativas para um nível de erro $p<0,05$.

8. CONCLUSÕES

8. CONCLUSÕES

Na zona de influência das Minas de Aljustrel encontraram-se teores muito elevados de Fe, Cu, Zn e Pb, tanto nos solos como na planta analisada (*Cistus ladanifer* L.). Também para o Mn se encontraram alguns pontos de amostragem com teores elevados no solo, principalmente nos locais junto à Ribeira da Água Forte. Dos valores obtidos há que enfatizar o facto da esteva se encontrar em locais onde as concentrações em metais são elevadas, indicando por isso capacidade de resistência/tolerância aos mesmos.

Dos resultados obtidos para a avaliação da biodisponibilidade dos metais analisados, Cu, Zn, Mn e Pb, verificou-se que nenhuma das soluções extractantes pode ser generalizada para todos os metais analisados. No entanto, foram obtidas correlações significativas entre a quantidade de metal extraído por determinados extractantes e o seu teor em alguns dos orgãos da planta. Será ainda de referir o facto da solução extractante de EDTA 0,02 M + acetato de amónio 0,5 M + ácido acético 0,05 M a pH 4,7, ter sido a que conseguiu em cada caso extrair maior quantidade de metal, talvez devido ao facto do seu valor de pH ser o mais aproximado do dos solos em análise. De todos os metais estudados, o Pb, o mais tóxico e biologicamente mais nocivo, é também o que apresenta menores valores de biodisponibilidade apesar dos elevados teores totais encontrados. Este facto pode ser vital para a capacidade de resistência da esteva em solos com teores tão elevados de Pb total.

A esteva comporta-se como exclusora de Cu e Pb ao nível da raíz. No entanto, o seu comportamento relativamente a esses dois iões uma vez captados é muito distinto, apresentando restrições ao transporte de Cu da raíz para a parte aérea da planta, enquanto que para o Pb o seu transporte até às folhas não é restringido, sendo este o orgão onde a sua concentração é superior. Por outro lado, a esteva é indicadora de Zn e acumuladora de Mn, principalmente nas folhas, efectuando-se o transporte do Mn livremente da raíz para os outros orgãos das planta.

Torna-se urgente o recobrimento vegetativo dos terrenos degradados e contaminados pelos metais das escombreiras, espalhadas por toda a área da mina. A aparente capacidade da esteva para tolerar condições do solo desfavoráveis e elevadas concentrações em metais tóxicos, principalmente o Cu, Zn e Pb, tornam-na uma hipótese a considerar para qualquer estratégia de fitorremediação a desenvolver naquela zona mineira.

A fitoestabilização parece ser o processo em que se enquadra a esteva, uma vez que a sua reduzida capacidade de acumulação de metais a torna pouco prática para o processo de fitoextracção. O único metal efectivamente acumulado pela esteva é o Mn, justamente o menos tóxico. Se a espécie vegetativa escolhida for a esteva, poderá haver benefícios adicionais para a comunidade local, bastante empobrecida desde o encerramento da mina, uma vez que, como foi referido no Capítulo 2, a esteva possui algumas utilizações de onde é possível obter algum rendimento.

Este estudo está longe de ter sido completo. Outros metais, como por exemplo o Fe, e não-metais, como o As, são deixados por explorar, sendo que o seu comportamento neste ecossistema poderá fornecer algumas informações igualmente importantes.

Como desenvolvimentos futuros ao estudo aqui iniciado sugere-se a tentativa de perceber os mecanismos de resistência/acumulação dos metais na esteva. Por exemplo, se o metal é excluído pela esteva ao nível da raíz pode significar, à semelhança de outras plantas referidas na bibliografia consultada, a existência na raíz desta planta de aminoácidos ou proteínas capazes de se ligarem ao metal e impedirem o seu transporte para as partes aéreas da mesma. Podem igualmente existir outros tipos de compostos capazes de complexarem com esse metal, reduzindo assim os seus efeitos tóxicos (se o metal está complexado com algum ligando não está disponível para interferir com enzimas, membranas celulares e outras biomoléculas essenciais para a planta).

É possível, depois de identificados os compostos capazes de anularem/minimizarem o efeito tóxico de alguns metais, identificar os genes responsáveis pela sua síntese, os quais podem ser clonados noutro tipo de plantas que não possuam mecanismos de resistência a esses metais, conferindo-lhes essa capacidade, e tornando possível o seu cultivo em zonas áridas ou poluídas. Um estudo semelhante é relatado por Knigth (1997), que refere experiências de clonagem de um gene (Hal1) em plantas de tomateiro. Este gene confere resistência a elevadas concentrações salinas em leveduras, permitindo, depois de inserido no património genético do tomateiro, a sua cultura em solos com elevado teor salino, onde era impensável o seu cultivo noutra condição.

A bioconcentração de metais tóxicos pelas plantas é uma área fascinante de pesquisa, que deve providenciar resposta para algumas das questões fundamentais da bioquímica das plantas, da sua nutrição e fisiológia de *stress*. Os genes de "acumulação de metais" e de "resistência aos metais" das plantas acumuladoras podem beneficiar

directamente a agricultura mundial e o ambiente. A fitorremediação, embora numa fase ainda incipiente, pode vir a tornar-se um dia uma tecnologia de limpeza do ambiente bem estabelecida. Para que se registem desenvolvimentos futuros na tecnologia de fitorremediação é necessário um esforço multidisciplinar integrado, envolvendo estudos de biologia vegetal, química do solo, mocrobiologia do solo, e engenharia agrícola e ambiental. É possível que plantas que acumulam metais tóxicos sejam cultivadas e colhidas de forma económica, deixando o solo e/ou a água com um menor nível de contaminação em metais tóxicos.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

Ahlf, W. (1988). Correlation Between Chemical and Biological Evaluation Procedures for the Determination of Heavy Metals Availability From Soils. 67-69. Referenciado em: Garcia, A.M.M., Carreras, L.P., Parra, J.G. (1995). Exchangeable Heavy Metals in Central Spanish Soils. *Arid Soil Research and Rehabilitation*, **9**: 261-269.

Aksoy, A., Ozturk, M. (1996). *Phoenix dactylifera* L. as a Biomonitor of Heavy Metal Pollution in Turkey. *Journal of Trace and Microprobe Techniques, Soil and Environmental Sciences*, **14(3)**: 605-614.

Al-Shayeb, S.M., Al-Rajhi, M.A., Seaward, M.R.D. (1995). The Date Palm (*Phoenix dactylifera* L.) as a Biomonitor of Lead and Other Elements in Arid Environments. *The Science of the Total Environment*, **168**: 1-10.

Amonoo-Neizer, E.H., Nyamah, D., Bakiamoh, S.B. (1995). Mercury and Arsenic Pollution in Soil and Biological Samples Around the Mining Town of Obuasi, Ghana. *Water, Air, and Soil Pollution*, **81**: 363-373.

Andrade, R.F. (1967). *Documentos inéditos para a história das Minas de Aljustrel no século XIX.* Separata do "Arquivo de Beja", Vol.XXIII-XXIV, Beja.

Andrade, R.F. (1971). *Jazigo de Pirite de Aljustrel, sua descoberta, situação actual e possibilidades futura.* Separata do "Arquivo de Beja", Beja.

Araújo, M.F., Valério, P. (1997). Comunicação Pessoal.

Baker, A.J.M. (1981). *J. Plant Nutrition.* **3**: 643

Baker, A.J.M., McGrath, S.P., Sidoli, C.M.D., Reeves, R.D. (1994). The Possibility of in situ Heavy Metal Decontamination of Polluted Soils Using Crops of Metal-Accumulating Plants. *Resources, Conservation and Recycling.* **11**: 41-49

Barbosa, T.J.M. (1997). *Caracterização Química de Sedimentos da Plataforma Continental a Norte de Espinho.* Relatório de Estágio Profissionalizante para a Licenciatura em Química Tecnológica na Faculdade de Ciências de Lisboa. Lisboa.

Barriga, F., Carvalho, D., Ribeiro, A. (1997). *Geology and VMS Deposits of the Iberian Pyrite Belt.* SEG Neves Corvo Fielf Conference, Guide Book Series, 27, Lisboa.

Beach, L.M. (1989). *Varian SpectrAA Zeeman Graphite Furnace Methods for Environmental Samples.* Varian Instruments at Work, USA.

Bertin, E.P. (1970). *Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis.* Plenum, New York.

Bolaños, M.M., Lopez, E.G. (1949). *Jarales y Jaras.* Ed. Ares, Madrid.

Borges, A.E.L. (1986). As Sementes do *Cistus ladanifer* L.. *Comunicações do 1º Congresso Florestal Nacional*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.

Botelho da Costa, J.V. (1995). *Caracterização e Constituição do Solo*. 5ª Edição, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.

Bowen, H.J.M. (1966). *Trace Elements in Biochemistry*, Macmillan, London.

Bowling, D.J.F. (1976). *Uptake of Ions by Plant Roots*. Chapman and Hall, London.

Brandvold, L.A., McLemore, T., O'Connor, C., Brandvold, D.K. (1995). Distribution and Partitioning of Copper, Lead and Zinc in Stream Sediments Above and Below an Abandoned Mining and Milling Area Near Pecos, New Mexico, USA. *Analyst*, **120**: 1485-1495.

Brooks, R.R., Lee, J., Reeves, R.D., Jaffre, T. (1977). Referenciados em : Ross, S.M., Kaye, K.J. (1994). The Meaning of Metal Toxicity in Soil-Plant Systems. *In: Toxic Metals in Soil-Plant Systems*. S.M. Ross (Ed.), John Wiley & Sons, West Sussex, 27-61.

Brookes, A., Collins, J.C., Thurman, D.A. (1981). Referenciados em: Ross, S.M., Kaye, K.J. (1994). The Meaning of Metal Toxicity in Soil-Plant Systems. *In: Toxic Metals in Soil-Plant Systems*. S.M. Ross (Ed.), John Wiley & Sons, West Sussex, 27-61.

Brown, S.L., Chaney, R.L., Angle, J.S. Baker, A.J.M. (1994). Phytoremediation Potential of *Thlaspi caerulescens* and *Bladder Campion* for Zinc- and Cadmium-Contaminated Soil. *Journal of Environmental Quality*. **23**: 1151-1157.

Cala, V., Sanchidrián, J.R. (1989). Evaluación de Diversas Soluciones Extractantes de Metales Pesados en Suelos como Indicadoras de las Formas Asimilables para las Plantas. *Anales de Edafología y Agrobiología*, **48**: 11-21.

Carvalho, D., Conde, L., Hernandez Enrile, J., Oliveira, V., Schermerhorn, L.J.G. (1976). Livro Guia das Excursões na Faixa Piritosa Ibérica. III Reunião de Geologia do Sudoeste do Maciço Hespérico da Península Ibérica, Huelva-Beja 1975. *Comun. Serv. Geol.* Portugal, Lisboa, **LX**: p. 271-315.

Chemplex (1988). *Folheto de suporte ao produto: "Chemplex Liquid Binder"*. Chemplex Industries, N.Y.

Comité Francés de Estudio y Desarrollo de la Fertilización Razonada y Comparativa (1981). Micronutrient Soil Test Correlation and Calibration. Special Publication. Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin. *In:* Garcia, A.M.M., Carreras, L.P., Parra, J.G. (1995). Exchangeable Heavy Metals in Central Spanish Soils. *Arid Soil Research and Rehabilitation*, **9**: 261-269.

Cook, N., Hendershot, W.H. (1996). The Problem of Establishing Ecologically Based Soil Quality Criteria: The Case of Lead.*Canadian Journal of Soil Science*, **76**: 335-342.

Costa, M.P. (1996). *Gestão de Águas e Protecção Ambiental.* Trabalho de Fim de Curso de Tecnologias das Insdústias Agro-Alimentares, Escola Superior Agrária do Instituto Politécnico de Beja, Beja, 12-19.

Cox, P.A. (1995). *Inorganic Chemistry in the Environment - The Elements on Earth.* Oxford University Press, Oxford, p. 251.

Cross e Augenstine (1991). *In:* Paiva, P.C.S.A. (1992). *Análise por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X Dispersiva de Energias - Aplicações na Caracterização de Amostras de Sedimentos.* Relatório de Estágio Profissionalizante da Licenciatura em Química Tecnológica na Faculdade de Ciências de Lisboa, Lisboa.

Curie, (1968). *In:* Paiva, P.C.S.A. (1992). *Análise por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X Dispersiva de Energias - Aplicações na Caracterização de Amostras de Sedimentos.* Relatório de Estágio Profissionalizante da Licenciatura em Química Tecnológica na Faculdade de Ciências de Lisboa, Lisboa.

Davies, B.E., Jones, L.H.P. (1988), Micronutrients and Toxic Elements. *In: Russel's Soil Conditions & Plant Growth.* Alan Wild (Ed.). 11th Edition. Longman Scientific & Technical. p: 780-814. USA.

De Koe, T. (1994). *Agrostis castellana* and *Agrostis delicatula* on Heavy Metals and Arsenic Enriched Sites in NE Portugal. *The Science of the Total Environment*, **145**: 103-109.

De Koe, T., Geldmeyer, K., Jaques, N.M.M. (1992). Measuring Maximum Root Growth Instead of Longest Root Elongation in Metal Tolerance Tests for Grasses (*Agrostis capillaris*, *Agrostis delicatula* and *Agrostis castellana). Plant and Soil*, **144**: 305-308.

Delles (1983). *Flame Atomic Absorption - Training Course.* VARIAN.

Dewis, J., Freitas, F. (1984). *Physical and Chemical Methods of Soil and Water Analysis.* FAO Soils Bulletin, **10**.

Dias, L.S., Dias, A.S. (1987). *Cistus ladanifer* L. (Esteva). Importância, Gestão e Ecologia. *Actas do 2º Congresso Sobre o Alentejo*, p. 243-250, Beja.

Dias, A.S., Dias, L.S., Pereira, I.P. (1989). *Cistus ladanifer* L. (Esteva). Caracterização e Perspectivas de Utilização. *II Congresso de Áreas Protegidas*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.

Dudka, S., Ponce-Hernandez, R., Hutchinson, T.C. (1995). Current Level of Total Element Concentrations in the Surface Layer of Sudbury's Soils. *The Science of the Total Environment*, **162**: 161-171.

Epstein, E. (1972). *Mineral Nutrition in Plants: Principles and Prespectives.* Wiley. London.

Jones, L.H.P., Jarvis, S.C. (1981). The Fate of Heavy Metals. *In*: *The Chemistry of Soil Processes*, D.J. Greenland & M.H.B. Hayes, John Wilet & Sons, 593-620.

Ernst, W.H.O. (1996). Bioavailability of Heavy Metals and Decontamination of Soils by Plants. *Applied Geochemistry*, **11**: 163-167.

Esser, K.B. (1995). Reference Concentrations for Heavy Metals in Mineral Soils, Oat, and Orchard Grass (*Dáctylis glomeráta*) From Three Agricultural Regions in Norway. *Water, Air, an Soil Pollution*, **89**: 375-397.

Evangelou, V.P., Zhang, Y.L. (1995). A Review: Pyrite Oxidation Mechanisms and Acid Mine Drainage Prevetion. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **25**: 141-199.

Farago, M.E. (1986). Metal Ions and Plants. *In*: Xavier, A.V. (ed.), Frontiers in Bioinorganic Chemistry. VCH. Weinheim. 106-122.

Farago, M.E., Xiao, X., Cole, M., Vaz, M.C. (1992). Preliminary Assessment of Metal Bioavailability to Plants in the Neves Corvo Area of Portugal. *Chemical Speciation and Bioavailability*, **4**: 19-27.

Farago, M.E., Merha, A. (1992). Uptake of Elements by the Copper-Tolerante Plant *Armeria maritima*. *In:* Merian, E. (ed.), *Toxic Metal Compounds - Interrelation Between Chemistry and Biology*. Proceedings of the Fourth Hans Wolfgang Nürnberg Memorial Workshop.

Fraústo da Silva, J.J.R., Williams, R.J.P. (1991). *The Biological Chemistry of the Elements - The Inorganic Chemistry of Life*. Clarenden Press, Oxford.

Freiser, H., Nancollas, G. (1987). *Compendium of Analytical Nomenclature.* International Union of Pure and Applied Chemistry, Analytical Chemistry Division. Blackwell Scientific Division.

Frenckell-Insam, B.A.K Von, Hutchinson, T.C. (1993). Occurrence of Heavy Metal Tolerance and Co-Tolerance in *Deschampia caespitosa* (L:) Beauv. From European and Canadian Populations. *New Phytologyst*, **125**: 555-564.

Fieden, E. (Ed.) (1984). *Biochemistry of the Essencial Ultratrace Elements*. Plenum Press, New York.

Figura, P. (1987). Standardless Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis Using Stored Calibration Constants. *Amer. Lab.*, **19**: 156.

Garcia, A.M.M., Carreras, L.P., Parra, J.G. (1995). Exchangeable Heavy Metals in Central Spanish Soils. *Arid Soil Research and Rehabilitation*, **9**: 261-269.

Giauque, R.D., Goulding, F.S., Jakvlevic, J.M., Pehl, R.H. (1973). Trace Element Analysis with Semiconductor Detector X-Ray Spectrometers. *Anal. Chem.*, **45**: 671.

Gigliotti, G., Businelli, D., Giusquiani, P.L. (1996). Trace Metals Uptake and Distribution in Corn Plants Grown on a 6-Year Urban Waste Compost Amended Soil. *Agriculture, Ecosystems and Environment*. 58: 199-206.

Giordano, P.M., Behel Jr., A.D., Lawrence Jr., Solleau, J.M., Bradford, B.N. (1983). Mobility in Soil and Plant Availability of Metals Derived from Incinerated Municipal Refuse. *Environmental Science Technology*, **17**: 193-198.

Gonçalves, M.L.S.S. (1990). *Métodos Instrumentais para Análise de Soluções - Análise Quantitativa*. 2ª Edição, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 83-137.

Grande Enciclopédia Portuguesa e Brasileira. (1982). Editorial Enciclopédia, Vol. X, Lisboa e Rio de Janeiro, p. 450.

Haq, A.U., Bates, T.E., Soon, Y.K. (1980). Comparison of Extractants for Plant Available Zinc, Cadmium, Nickel and Copper in Contaminated Soils. *Soil Science Society of America Journal*, **44**: 772-777.

Henriques, F.S., Fernandes, J.C. (1991). Metal Uptake and Distribution in Rush (*Juncus conglomeratus* L.) Plants Growing in Pyrites Mine Tailings at Lousal, Portugal. *The Science of the Total Environment*, **102**: 253-260.

Hewitt, E.J., Smith, T.A. (1975). *Plant Mineral Nutrition*. English University Press. London.

HMSO (1986). The Analysis of Agricultural Materials. *MAFF Reference Book*, 3rd Edition. *In*: Farago, M.E., Xiao, X., Cole, M., Vaz, M.C. (1992). Preliminary Assessment of Metal Bioavailability to Plants in the Neves Corvo Area of Portugal. *Chemical Speciation and Bioavailability*, **4**: 19-27.

Houba, V.J.G., Lexmond, Th. M., Novozamsky, I., van der Lee, J.J. (1996). State of the Art and Future Developments in Soil Analysis for Bioavailability Assessment. *The Science of the Total Environment*, **178**: 21-28.

Huang, J.W., Cunningham, S.D. (1996). Lead Phytoextraction: Species Variation in Lead Uptake and Translocation. *New Phytologyst*, **134**: 75-84.

Hubbel. J. H. (1969). Photon Cross Section Attenuation Coefficients and Energy Absorption Coefficients from 10 keV to 100 GeV. *NSRDS-NBS* 29, Nat. Bur. Stand., Washington.

Injuck, J., Van Grieken, R.E. (1992). *Handbook of X-Ray Spectrometry, Methods and Techniques*. Practical Spectroscopy Series 14, R. Grieken & Andrzej Markowicz Editors, p. 647-687, N.Y.

Jenkins, R., Gould, R.W., Gedcke, D. (1981). *Quantitative X-Ray Spectrometry*. Marcel Dekker Inc., New York.

Jung, M.C., Thornton, I. (1996). Heavy Metal Contamination of Soils and Plants in the Vicinity of a Lead-Zinc Mine, Korea. *Applied Geochemistry*, **11**: 53-59

Kennedy, V.H., Sanchez, A.L., Oughton, D.H., Rowland, A.P. (1997). Use of Single and Sequential Chemical Extractants to Assess Radionuclide and Heavy Metal Availability From Soils for Root Uptake - Critical Review. *Analyst*, **122**: 89R-100R.

Kevex Instruments (1989). *Kevex XRF Spectrometer 770 - User's Manual*. San Carlos, California.

Kevex Instruments (1990). *Kevex XRF ToolBox™ II Reference Manual*. San Carlos, California.

Knigth, J. (1997). Tomatoes With a Pinch of Salt. *New Scientist*, **2092**:16.

Kramer, Ute, Cotter-Howells, Charnock, J.M., Baker, A.J.M., Smith, J.A.C. (1996). Free Histidine as a Metal Chelator in Plants That Accumulate Nickel. *Nature*, **379**:635-638.

Kumar, P.B.A.N., Dushenkov, V., Motto, H., Raskin, I. (1995). Phytoextraction: The Use of Plants To Remove Heavy Metals from Soils. *Environmental Science & Technology*, **29**: 1232-1238.

Lacatusu, R., Rauta, C., Cârstea, S., Ghelase, I. (1996). Soil-Plant-Man Relationships in Heavy Metal polluted Areas in Romania. *Applied Geochemistry*, **11**: 105-107.

Lajunen, L.H.J. (1992). *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission*. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 31-151.

Landberg, T., Greger, M. (1996). Differences in Uptake and Tolerance to Heavy Metals in *Salix* From Unpolluted and Polluted Areas. *Applied Geochemistry*, **11**: 175-180.

Legittimo, P.C., Ducceschi, L., Martini, M. (1995). Plant Species as Indicators of Geochimical Anomalies: Experiences on *Ilex aquifolium* (Holly). *Environmental Geology*, **25**: 114-118.

Lobato, P.e J.R. (1983). *Aljustrel - Monografia*. Edição da Câmara Municipal de Aljustrel, Aljustrel, 317-330.

Margaris, N.S. (1981). *In*: F. Castri, D.W. Goodal e R.L. Specht, (Eds.) *Mediterranean-type Shrublands*. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam. p. 309-315.

Martens, S.N., Boyd, R.S. (1994). The Ecological Significance of Nickel Hyperaccumulation: a Plant Chemical Defense. *Oecologia*, **98:** 379-384.

Martins, A.C.C. (1985). *Contribuição para o estudo ecológico de Cistus albidus, ladanifer, monspeliensis, salvifolius*. Fac. Ciências de Lisboa, Lisboa.

Mesley, R., Pocklington, W., Walker, R. (1991). Analytical Quality Assurance. A review. *Analyst*, 116, 975-990.

Moreira, I. (1983). *Histologia Vegetal*. 3ª Edição, Didáctica Editora, Lisboa.

Novozamsky, I., Lexmond, T.M., Houba, V.J.G. (1993). Referenciados em: Kennedy, V.H., Sanchez, A.L., Oughton, D.H., Rowland, A.P. (1997). Use of Single and Sequential Chemical Extractants to Assess Radionuclide and Heavy Metal Availability From Soils for Root Uptake - Critical Review. *Analyst*, **122**: 89R-100R.

Oberlander, H.E., Roth, K. (1978). Referenciados em: Ross, S.M., Kaye, K.J. (1994). The Meaning of Metal Toxicity in Soil-Plant Systems. *In*: *Toxic Metals in Soil-Plant Systems*. S.M. Ross (Ed.), John Wiley & Sons, West Sussex, 27-61.

Ochiai, E.-I. (1995). Toxicity of Heavy Metals and Biological Defense, Principles and Applications in Bioinorganic Chemistry-VII. *Journal of Chemical Education*, **72:** 479-484.

Paiva, P.C.S.A. (1992). *Análise por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X Dispersiva de Energias - Aplicações na Caracterização de Amostras de Sedimentos*. Relatório de Estágio Profissionalizante da Licenciatura em Química Tecnológica na Faculdade de Ciências de Lisboa, Lisboa.

Pena, A., Gomes, L.M., Cabral, J.M. (1985). 2º *Congresso do Alentejo*, 502-508.

Pery, G.A. (1892). *Boletim Geral da Agricultura*. Lisboa. *In* Lobato, P.e J.R. (1983). *Aljustrel - Monografia*. Edição da Câmara Municipal de Aljustrel, Aljustrel, 317-330.

Phipps, D.A. (1981), Chemistry and Biochemistry of Trace Metals in Biological Systems. *In: Effect of Heavy Metal Pollution on Plants*. (Pollution Monitoring Series) - Vol. 1: *Effects of Trace Metal on Plant Function*. N.W. Lepp (Editor). Applied Science Publishers. Essex.

Pichtel, J.R., Dick, W.A. (1994). Comparison of Amendments and Management Practices for Long-Term Reclamation of Abandoned Mine Land. *Journal of Environmental Quality*, **23**: 766-772.

Quelhas dos Santos, J. (1983). *Fertilizantes - Fundamentos e Aspectos Básicos da Sua Aplicação*. Publicações Europa-América, Lisboa.

Rebele, F., Surma, A., Kuznik, C., Bornkamm, R., Brej, T. (1993). Hevy Metal Contamination of Spontaneous Vegetation and Soil Around the Copper Smelter "Legnica". *Acta Societatis Botanicorum Poloniae*, **62**: 53-57.

Riehm, H. (1958). Die ammoniumlaktatessigsäure - Methode zur Bestimmung der leichtlöslichen Phosphorsäure in Karbonathaltigböden. *Agrochimica*, **3**: 49-65.

Robinson, J.W. (1982), Basic Principles of Atomic Absorption Spectromrtey. *In*: *Atomic Absorption Spectrometry*, John Edward Cantle (Ed.), Elsevier Scientific Publishing Company, **5**:1-14.

Rodgers, C.S., Anderson, R.C. (1995). Plant Growth Inhibition by Soluble Salts in Sewage Sludge-Amended Mine Spoils. *Journal of Environmental Qauality*, **24**: 627-630.

Ross, S.M. (1994). Sources and Forms of Potentially Toxic Metals in Soil-Plant Systems. *In*: *Toxic Metals in Soil-Plant Systems*. S.M. Ross (Ed.), John Wiley & Sons, West Sussex, 3-25.

Ross, S.M., Kaye, K.J. (1994). The Meaning of Metal Toxicity in Soil-Plant Systems. *In*: *Toxic Metals in Soil-Plant Systems*. S.M. Ross (Ed.), John Wiley & Sons, West Sussex, 27-61.

Rothery, E. (1986). *SpectrAA-10 and SpectrAA-20, PSC-56 Progammable Sample Changer, GTA-96 Graphite Tube Atomizer: Operation Manual*. Varian, Australia.

Rothery, E. (1988). *Analytical Methods for Graphite Tube Atomizers*. Varian, Australia.

Salomons, W., Förstner, U. (1984). *Metals in the Hydrocycle*. Springer-Verlag. Berlin.

Salt, D., Blaylock, M., Kumar, N.P.B.A., Dushenkov, V., Ensley, B.D., Chet, I., Raskin, I. (1995). Phytoremediation: A Novel Strategy for the Removal of Toxic Metals from the Environment Using Plants. *Bio/Technology*, **13**: 468-474.

Schermerhorn, L.J.G., Zbyszewski, G., Veiga Ferreira, O. (1987). *Notícia Explicativa da Folha 42-D Aljustrel.* Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa.

Sengupta, M. (1993*). Environmental Impacts of Minning, Monitoring, Restoration, and Control*. Lewis Publishers, London.

Tertian, R., Claisse, F. (1982). *Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis.* Heyden, London.

Thurman, D.A. (1981). Mecanism of Metal Tolerance in Higher Plants. *In: Effect of Heavy Metal Pollution on Plants*. (Pollution Monitoring Series) - Vol. 2: *Metals In The Environment*. N.W. Lepp (Editor). Applied Science Publishers. Essex.

Turner, R.G. (1967, 1969). Referenciado em: Ross, S.M., Kaye, K.J. (1994). The Meaning of Metal Toxicity in Soil-Plant Systems. *In*: *Toxic Metals in Soil-Plant Systems*. S.M. Ross (Ed.), John Wiley & Sons, West Sussex, 27-61.

Ure, A.M. (1996). Single Extraction Schemes for Soil Analysis and Related Applications. *The Science of the Total Environment*, **178**: 3-10.

Ustyak, S., Petrikova, V. (1996*)*. Heavy Metal Pollution of Soils and Crops in Northern Bohemia. *Applied Geochemistry*, **11**: 77-80.

Vágó, I., Györi, Z., Loch, J. (1996). Comparison of Chromium and Nickel Uptake of Plants Grown in Different Soils. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **354**: 714-717.

Varennes, A., Torres, M.O., Coutinho, J.F., Rocha, M.M.G.S., Neto, M.M.P.M. (1996) Effects of Heavy Metals on the Growth and Mineral Composition of a Nickel Hyperaccumulator. *Journal of Plant Nutrition*, **19(5)**: 669-676.

Varian (1979). *Analytical Methods for Flame Spectroscopy*. Australia.

Walder, I.F., Chavez Jr., W.X. (1995). Mineralogical and Geochemical Behavior of Mill Tailing Material Produced From Lead-Zinc Skarn Mineralization, Hanover, Grant Country, New Mexico, USA. *Environmental Geology*, **26**: 1-18.

Walkley, A., Black, I.A. (1974). A critical Examination of a Rapid Method for Determining Organic Carbon in Soils. *Soil Science*, **63**: 251-254.

Welz, B. (1976). *Atomic Absorption Spectrometry*. Verlag Chemie, (Versão Inglesa), Weinheim, VCH, N.Y.

Williamson, A., Johnson, M.S. (1981). Reclamation of Metalliferous Mine Wastes. *In: Effect of Heavy Metal Pollution on Plants*. (Pollution Monitoring Series) - Vol. 2: *Metals In The Environment*. N.W. Lepp (Editor). Applied Science Publishers. Essex.

ANEXO I

ANEXO I - ESPECIFICAÇÕES DO ESPECTRÓMETRO "KEVEX DELTA XRF ANALYST"

De seguida são apresentadas as principais características do espectrómetro "Kevex Delta XRF Analyst" que foi utilizado na obtenção de resultados para este trabalho (Kevex Instruments, 1989):

a) Âmpola de raios-X

Tipo: Janela lateral; ânodo hermeticamente fechado; arrefecimento através da circulação de líquido refrigerante.

Material do ânodo: ródio (Rh)

Potencial do cátodo: $kV_{máx}$: 60

$kV_{mín}$: 2

Intensidade da corrente: $mA_{máx}$: 3,3

$mA_{mín}$: 0,01

Potência máxima dissipada no ânodo: 200 W

Espessura da janela: 125 μm Be

b) Detector/Crióstato

Material do detector: silício (Si)

Área activa do detector: 30 mm2

Colimador: 25,0 mm

Espessura da janela: 12,5 μm Be

Espessura do detector: 3,0 mm

Camada morta: 0,2 μm

Camada de Au: 200 angstrom

Resolução: 165 eV FWHM medida para os raios-X de Mn Kα (5,9 keV) obtidos com uma fonte de ^{55}Fe a 1000 c/s, com 8 μs de constante de tempo.

Capacidade de Dewar: 30 litros de azoto líquido

c) Geometria do sistema

Ângulo incidente (excitação directa): 21°

Ângulo incidente (excitação secundária): 45°

Ângulo emergente: 45°

Distâncias: Âmpola - Amostra: 38,600 mm

Âmpola - Alvo Secundário: 18,640 mm

Alvo Secundário - Amostra: 22,220 mm

Amostra - Detector: 23,000 mm

ANEXO II

ANEXO II - FOTOGRAFIAS DOS LOCAIS DE AMOSTRAGEM JUNTO DA MINA

Para uma melhor caracterização visual do sistema em estudo, encontram-se neste Anexo algumas fotografias dos locais de amostragem escolhidos.

ANEXO III

Fotografia II.1. Ampliação de parte de uma esteva (*Cistus ladanifer* L.), mostrando o tipo de folhagem e de floração. Registo fotográfico em 1/12/96, na área da mina.

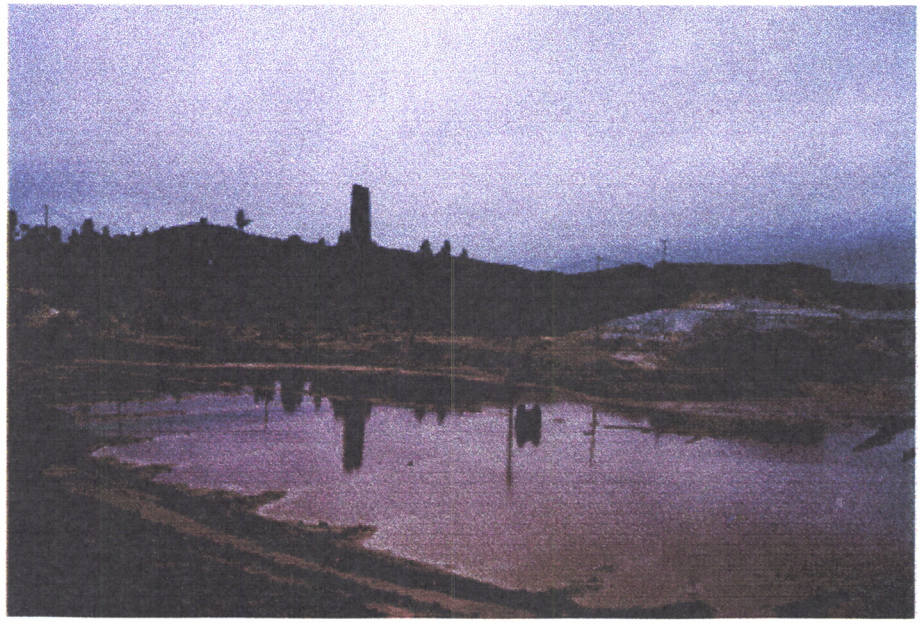
Fotografia II.2. Panorâmica geral da área das Minas de Aljustrel (Algares). Registo fotográfico em 1/12/96.

Fotografia II.3. Local de amostragem 1, junto ao Campo de Tiro. Registo fotográfico em 1/12/96.

Fotografia II.4. Algumas das estevas do local de amostragem 1. Registo fotográfico em 10/1/97.

Fotografia II.5. Local de amostragem 2, entre o Campo de Tiro e o Campo de Jogos, junto ao portão das instalações da Pirites Alentejanas, S.A. Registo fotográfico em 1/12/96.

Fotografia II.6. Local de amostragem 2. Registo fotográfico em 10/1/97.

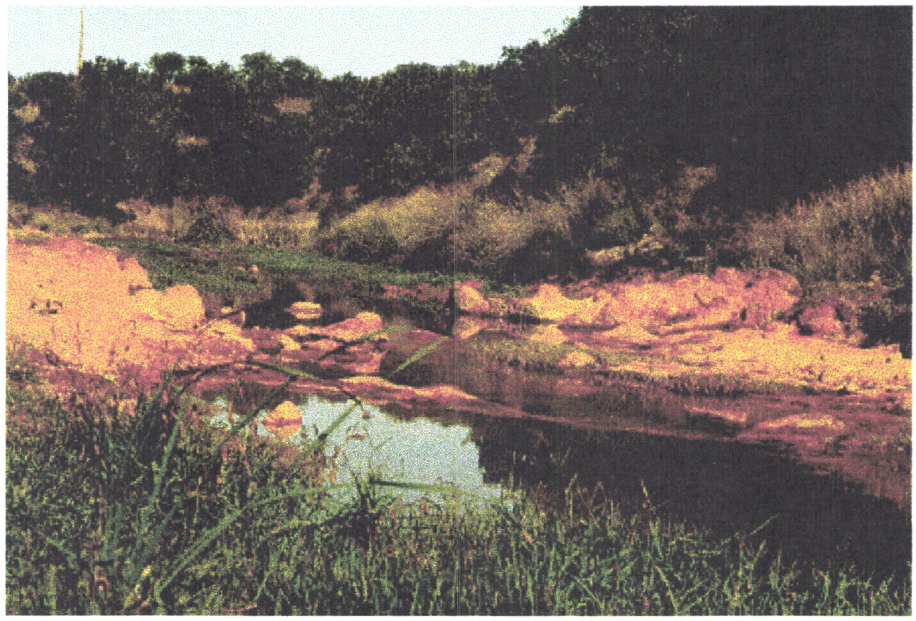


Fotografia II.7. Local de amostragem 3, junto à área de escorrência da Mina de Algares. Registo fotográfico em 10/1/97.

Fotografia II.8. Algumas das estevas do local de amostragem 3. Registo fotográfico em 10/1/97.

Fotografia II.9. Local de amostragem 4, junto ao Bairro do Plano (perto de uma via férrea de entrada nas galerias da mina). Registo fotográfico em 10/1/97.

Fotografia II.10. Local de amostragem 4. Pormenor da via férrea. Registo fotográfico em 10/1/97.



Fotografia II.11. Local de amostragem 5, nas margens da Ribeira da Água Forte, junto à ponte da Estrada Nacional 2, ao Km 616. São visíveis os precipitados alaranjados de hidróxido de ferro (III) no leito da Ribeira. Registo fotográfico em 1/12/96.

Fotografia II.12. Local de amostragem 5. Pormenor do leito da ribeira da Água Forte. Registo fotográfico em 1/12/96.

ANEXO III - DETERMINAÇÃO DAS LIMITAÇÕES DO MÉTODO E DO INSTRUMENTO DE MEDIDA EM FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

1. EXACTIDÃO

A exactidão com que cada concentração elementar é determinada por EDXRF depende do método de conversão da intensidade (c/s) dos raios-X característicos em concentração (% ou mg/kg). O espectrómetro de raios-X tem por isso que ser correctamente calibrado para cada elemento de interesse, sendo esta calibração efectuada, como foi referido na introdução teórica, através da determinação das sensibilidades ou coeficientes de calibração (CC) de cada elemento para o espectrómetro em questão. Devido à natureza das amostras a analisar, o padrão utilizado para a calibração do espectrómetro para a análise das amostras de solos foi o SRM2704[1], enquanto que, para a calibração das amostras biológicas se utilizaram os padrões Orchard Leaves[2] e Kale (Bowen's)[3].

Para se poder determinar a exactidão com que cada um dos elementos foi detectado, efectuou-se a análise dos padrões de referência certificados, utilizados na calibração do aparelho, juntamente com as amostras.

A exactidão refere-se à concordância entre a concentração medida e o valor certificado ou recomendado, podendo este parâmetro ser expresso através do Erro Relativo associado a cada determinação elementar, que é calculado utilizando a expressão:

$$\text{Erro Relativo (\%)} = \left| \frac{\text{Conc.obtida} - \text{Conc.certificada}}{\text{Conc.certificada}} \right| \times 100 \quad \text{(III.1)}$$

Nas Tabelas III.1., III.2. e III.3. são apresentados os valores de exactidão calculados para cada um dos elementos analisados.

[1] Standard Reference Material 2704, sedimento proveniente do Rio Buffalo do National Institute of Standards & Technology (NIST-NBS), New York.
[2] Standard Reference Material 1571, folhas de árvores de pomar, do National Institute of Standards & Technology (NIST-NBS), New York.

1.1. CÁLCULO DA EXACTIDÃO PARA A ANÁLISE DE SOLOS

Tabela III.1. Valores de concentração obtidos experimentalmente, concentração certificada e respectivo erro relativo para o padrão de referência SRM 2704.

Elemento	Conc. obtida	Conc. certificada	Erro rel. (%)
Mg (%)	1,03	1,20	14
Al (%)	6,23	6,11	2
Si (%)	28,15	29,08	3
S (%)	0,36	0,397	9
Cl (%)	0,2	<0,01	—
K (%)	1,98	2,00	1
Ca (%)	2,67	2,60	3
Ti (%)	0,46	0,457	1
V (mg/kg)	n.d.	95	—
Cr (mg/kg)	145	135	7
Mn (mg/kg)	530	555	5
Fe (%)	4,11	4,11	0
Ni (mg/kg)	48	44,1	9
Cu (mg/kg)	92	98,6	7
Zn (mg/kg)	419	438	4
As (mg/kg)	n.d.	23,4	—
Se (mg/kg)	n.d.	1,12	—
Rb (mg/kg)	97	100*	3
Sr (mg/kg)	140	130*	8
Y (mg/kg)	35	—	—
Zr (mg/kg)	286	300*	5
Nb (mg/kg)	n.d.	—	—
Ba (mg/kg)	n.d.	414	—
Pb (mg/kg)	154	161	4

Notas: (*): Valores não certificados mas apenas recomendados.
n.d.: Elemento não detectado.

Pela análise dos valores dos erros relativos obtidos no caso do padrão geológico verifica-se que, excepto para o caso do Mg, as concentrações elementares foram obtidas com um erro inferior a 10%, relativamente aos valores certificados ou recomendados, o que, tratando-se de uma técnica de análise multielementar, se pode considerar serem valores de exactidão bastante razoáveis.

[3] Kale: Padrão obtido através da International Atomic Energy Agency (IAEA) e com certificado de análise de Bowen (1974).

1.2. CÁLCULO DA EXACTIDÃO PARA A ANÁLISE DE AMOSTRAS BIOLÓGICAS

Tabela III.2. Valores de concentração obtidos experimentalmente, concentração certificada e respectivo erro relativo para o padrão de referência Orchard leaves.

Elemento	Conc. obtida	Conc. certificada	Erro rel. (%)
Mg (%)	0,527	0,62	15
Al (mg/kg)	29	323	91
Si (mg/kg)	312	550	43
P (%)	0,103	0,21	51
S (%)	0,143	0,23*	25
Cl (%)	0,105	0,07*	44
K (%)	1,424	1,47	3
Ca (%)	1,969	2,09	6
Ti (mg/kg)	38	20	90
V (mg/kg)	5	0,5	900
Cr (mg/kg)	13	2,3*	400
Mn (mg/kg)	94	91	3
Fe (mg/kg)	305	300	2
Ni (mg/kg)	2	1,3	54
Cu (mg/kg)	10	12	17
Zn (mg/kg)	25	25	0
As (mg/kg)	2	14	86
Br (mg/kg)	9	10*	5
Rb (mg/kg)	12	12	0
Sr (mg/kg)	37	37*	0
Zr (mg/kg)	9	2	350
Pb (mg/kg)	42	45	7

Notas: (*): Valores não certificados mas apenas recomendados.
n.d.: Elemento não detectado.

Tabela III.3. Valores de concentração obtidos experimentalmente, concentração certificada e respectivo erro relativo para o padrão de referência Kale.

Elemento	Conc. obtida	Conc. certificada	Erro rel. (%)
Mg (%)	0,123	0,157	22
Al (mg/kg)	30	38,2	21
Si (mg/kg)	232	237	2
P (%)	0,486	0,449	8
S (%)	1,557	1,595	2
Cl (%)	0,321	0,3415	6
K (%)	2,49	2,462	1
Ca (%)	4,173	4,085	2
Ti (mg/kg)	6	—	—
V (mg/kg)	2	0,36	456
Cr (mg/kg)	2	0,308	549
Mn (mg/kg)	12	14,73	19
Fe (mg/kg)	82	118,3	31
Ni (mg/kg)	1	<0,2	—
Cu (mg/kg)	4	4,99	20
Zn (mg/kg)	25	33,2	25
As (mg/kg)	n.d.	0,141	...
Br (mg/kg)	27	26,1	3
Rb (mg/kg)	51	52,2	2
Sr (mg/kg)	94	98,9	5
Zr (mg/kg)	4	<0,2	—
Pb (mg/kg)	1	2,645	62

Já no caso da análise dos padrões biológicos se obtêm valores de erro relativo maiores, sendo que, nalguns casos, esses erros são mesmo muito elevados. No entanto, refira-se que isso acontece para elementos que se apresentam em concentrações muito baixas na amostra do padrão de referência, por vezes abaixo do limite de detecção para esse elemento (ver o seu cálculo no subcapítulo 2. deste Anexo), ou então para os elementos analisados via excitação directa.

2. PRECISÃO

A precisão descreve o grau em que valores obtidos em medições repetidas diferem uns dos outros, e é expressa em termos do desvio padrão da média.

Neste trabalho não foram calculados valores de precisão, por isso, apenas serão referidos alguns valores obtidos noutros trabalhos efectuados no mesmo aparelho, em condições experimentais idênticas.

Barbosa (1997), na análise de amostras geológicas, refere que 84% dos valores do desvio padrão da média obtidos são inferiores a 10%, o que se considera ser uma boa precisão para os resultados obtidos.

Por outro lado, Araújo e Valério (1997), num estudo de intercomparação para determinação de elementos tóxicos e traço em algas, promovido pela International Atomic Energy Agency, analisando Orchard Leaves, otiveram valores de desvio padrão da média que também não ultrapassam os 10%.

3. LIMITES DE DETECÇÃO

O limite de detecção (LD) é muitas vezes definido como a concentração que origina um sinal que é três vezes maior que o desvio padrão do fundo, correspondendo a um nível de confiança de 90% (Currie, 1968). Outra definição para LD diz que este consiste na mais pequena concentração de um dado elemento capaz de originar contagens características, acima do fundo, que serão detectadas com 95% de probabilidade (Cross e Augenstine, 1991). Esta última definição é dada pela equação:

$$LD = 3{,}29 \times \frac{B^{1/2}}{s \times t} \qquad \text{(III.2.)}$$

onde:

B - contagens do fundo;

s - sensibilidade (c/s/concentração);

t - tempo real de aquisição do espectro.

Também no caso dos limites de detecção apenas serão referidos valores obtidos em trabalhos semelhantes. A Tabela III.4. contém os valores de LD obtidos por Paiva (1992) na análise de padrões geológicos (SRM 2704, Soil 7[4] e MAG1[5]), enquanto que na Tabela

[4] Soil 7: Padrão de referência de uma amostra de solo fornecida pela International Atomic Energy Agency (IAEA).

[5] MAG 1: (Analysed Marine Mud) - sedimento proveniente do fundo da bacia de Wilkinson, Golfo de Maine, fornecido pelo United States Geological Survey (USGS).

III.5. se encontram os limites de detecção obtidos para um padrão biológico, Orchard Leaves (SRM 1571), gentilmente cedidos por Araújo e Valério (1997), obtidos num estudo de intercomparação para determinação de elementos tóxicos e traço em algas, promovido pela International Atomic Energy Agency.

Tabela III.4. Valores de LD obtidos por Paiva (1992) na análise dos padrões geológicos SRM 2704, Soil 7 e MAG1 no espectrómetro "Kevex Delta XRF Analyst" em condições semelhantes às utilizadas neste estudo.

Elemento	SRM 2704 LD (mg/kg)	Soil 7 LD (mg/kg)	MAG 1 LD (mg/kg)
Mg	124	148	297
Al	—	41	93
Si	83	58	76
P	15	30	18
S	47	—	58
K	70	58	90
Ca	35	—	58
Ti	—	32	—
V	6	22	10
Cr	10	9	11
Mn	8	8	8
Fe	5	4	4
Ni	3	3	3
Cu	2	2	—
Zn	3	3	2
Rb	2	2	2
Sr	2	2	2
Y	—	1	1
Zr	1	1	1
Ba	137	—	141
Pb	7	6	5

Tabela III.5. Valores de LD obtidos por Araújo e Valério (1997) na análise do padrão Orchard Leaves no espectrómetro "Kevex Delta XRF Analyst" em condições semelhantes às utilizadas neste estudo.

Elemento	Orchard Leaves LD (mg/kg)
Mg	124
Al	1
P	22
S	10
K	7
Ca	6
Mn	1
Fe	1
Cu	1
Zn	1
Rb	2
Sr	1
Pb	6

Como se pode verificar, os LD obtidos são na sua maioria da ordem dos 1-10 mg/kg, verificando-se valores superiores para os elementos analisados por excitação directa.

ANEXO IV

ANEXO IV - RESULTADOS EXPERIMENTAIS E CÁLCULO DE ERROS EM ABSORÇÃO ATÓMICA

Ainda antes de apresentarmos, de forma exaustiva, os resultados experimentais obtidos neste trabalho, vamos elucidar a forma segundo a qual efectuámos o seu cálculo, bem como dos seus erros associados, segundo Gonçalves (1990).

1. CÁLCULO DE ERROS

1.1. ESTIMATIVA DO DECLIVE (a), DA ORDENADA NA ORIGEM (b) E DO COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO (r), UTILIZANDO O MÉTODO DA REGRESSÃO LINEAR SIMPLES (MÉTODO DOS MÍNIMOS QUADRADOS)

O Método dos Mínimos Quadrados é frequentemente utilizado para determinar a "melhor recta" que passa por um dado conjunto de pontos experimentais, minimizando a soma do quadrado dos desvios entre cada ponto experimental e a recta estimada.

Assim, dado um conjunto de pontos experimentais em que y_1, y_2, y_3 ...y_n são os valores de uma grandeza mensurável y, e x_1, x_2, x_3 ... x_n são os correspondentes valores de uma outra grandeza x, e admitindo que há erros experimentais nos valores de y mas não nos valores de x, ou melhor, que estes últimos são muito inferiores ao primeiros, e pressupondo que existe uma relação linear entre x e y, representada por:

$$y = a\,x + b \quad \text{(IV.1.)}$$

então, as estimativas dos coeficientes (a) e (b) podem ser obtidas através das expressões:

$$a = \frac{n\sum xy - \sum x \sum y}{n\sum x^2 - \left(\sum x\right)^2} \quad \text{(IV.2.)} \qquad \text{e} \qquad b = \frac{\sum y \sum x^2 - \sum x \sum xy}{n\sum x^2 - \left(\sum x\right)^2} \quad \text{(IV.3.)}$$

onde n representa o número de pontos experimentais.

O coeficiente de correlação (r), medida da associação linear entre as duas variáveis em estudo, pode tomar valores entre +1 e -1, correspondendo o primeiro caso a uma associação ideal, enquanto que o segundo caso corresponde a uma associação negativa.

A estimativa do coeficiente de correlação pode ser obtida através da expressão:

$$r = \frac{n\sum xy - \sum x \sum y}{\sqrt{\left[n\sum x^2 - \left(\sum x\right)^2\right]\left[n\sum y^2 - \left(\sum y\right)^2\right]}} \qquad \text{(IV.4.)}$$

1.2. ESTIMATIVA DOS ERROS QUE AFECTAM OS COEFICIENTES (a) E (b) NA RELAÇÃO LINEAR

Os erros associados ao declive (α_a) e à ordenada na origem (α_b) podem ser calculados através das seguintes expressões:

$$\alpha_a = \sqrt{\frac{na^2}{n\sum x^2 - \left(\sum x\right)^2}} \qquad \text{(IV.5.)} \qquad \text{e} \qquad \alpha_b = \sqrt{\frac{a^2\sum x^2}{n\sum x^2 - \left(\sum x\right)^2}} \qquad \text{(IV.6.)}$$

em que α representa o desvio padrão da estimativa, podendo ser obtido através da expressão:

$$\alpha = \sqrt{\frac{\sum\left(y - \hat{y}\right)^2}{n-2}} \qquad \text{(IV.7.)}$$

em que $\hat{y}$ representa o valor de y estimado pela equação da recta obtida.

Os intervalos de confiança para os erros de a e b representam-se respectivamente por:

$$\pm \alpha_a \times t \qquad \text{(IV.8.)} \qquad \text{e} \qquad \pm \alpha_b \times t \qquad \text{(IV.9.)}$$

em que t é o parâmetro da distribuição de Student, obtido para uma probabilidade de 95% e (n-2) graus de liberdade, utilizado devido ao facto de o número de pontos experimentais ser inferior a 20.

A equação da recta pode então ser escrita na forma:

$$y = (a \pm \alpha_a \times t)\, x + (b \pm \alpha_b \times t) \qquad \text{(IV.10.)}$$

1.3. DETERMINAÇÃO DO ERRO NAS CONCENTRAÇÕES DAS AMOSTRAS DETERMINADAS PELO MÉTODO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO

Depois de verificada a existência duma relação linear entre x e y, é importante conhecer os limites de erro para a concentração da amostra, x_a, (valor obtido para a amostra) devidos a erros de que vem afectada a recta obtida pelo método dos mínimos quadrados.

Esses limites são calculados utilizando a seguinte expressão:

$$x_a = \frac{y_a - b}{a} \qquad \text{(IV.11.)}$$

podendo então os limites do erro para x_a ser calculados através da expressão:

$$\alpha_x^2 = \frac{1}{a^2}\alpha_b^2 + \frac{(y-b)^2}{a^4}\alpha_a^2 \qquad \text{(IV.12.)}$$

de acordo com a lei da propagação dos erros. Deste modo, depois de estabelecida a recta dos mínimos quadrados, lê-se o valor de y para a amostra, e vai-se ver de que maneira os erros na abcissa e ordenada na origem da recta influenciam o valor de x.

O erro na concentração da amostra pode assim ser expresso por:

$$\pm \alpha_x \times t \qquad \text{(IV.13.)}$$

Para o cálculo dos intervalos de confiança dos erros tomou-se o valor de t = 2,13 correspondente a (n-2) graus de liberdade e 95% de confiança[1].

2. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

2.1. RECTAS DE REGRESSÃO

Na Tabela IV.1. apresentam-se as rectas de regressão obtidas segundo o Método dos Mínimos Quadrados, para todas as calibrações que foram necessárias ao longo do trabalho experimental, com os respectivos erros e intervalos de confiança para os parâmetros obtidos.

Tabela IV.1. Rectas de calibração obtidas pelo Método dos Mínimos Quadrados e utilizadas na parte experimental deste trabalho para a determinação das concentrações das várias amostras por AAS, para os elementos Cu, Zn, Mn e Pb. Apresentam-se também os erros e intervalos de confiança dos erros.

Recta	Estimativas			Erros		Intervalos de confiança	
Y=aX+b	a	b	r	α_a	α_b	$\pm \alpha_a \times t$	$\pm \alpha_b \times t$
1	0,157	0,001	0,9999	0,0012	0,0009	0,003	0,003
2	0,156	0,001	0,9998	0,0014	0,0011	0,004	0,003
3	0,145	0,002	0,9999	0,0010	0,0008	0,003	0,002
4	0,219	0,001	0,9999	0,0017	0,0008	0,005	0,002
5	0,29	0,00	0,9973	0,0106	0,0040	0,03	0,01
6	0,027	0,004	0,9988	0,0007	0,0025	0,002	0,007
7	0,115	0,000	0,9999	0,0005	0,0004	0,001	0,001
8	0,114	0,001	0,9999	0,0007	0,0005	0,002	0,001
9	0,118	0,0009	0,9999	0,0004	0,0003	0,001	0,0009
10	0,113	0,002	0,9991	0,0024	0,0019	0,007	0,005
11	0,24	0,01	0,9964	0,0104	0,0039	0,03	0,01
12	0,172	0,001	0,9999	0,0009	0,0004	0,002	0,001
13	0,174	0,0004	0,9999	0,0006	0,0003	0,002	0,0008
14	0,177	0,001	0,9999	0,0008	0,0004	0,002	0,001
15	0,116	-0,0001	0,9999	0,0004	0,0002	0,001	0,0005
16	0,0096	-0,001	0,9998	0,0001	0,0008	0,0003	0,002
17	0,0143	0,000	0,9998	0,0001	0,0012	0,0004	0,003
18	0,0115	-0,003	0,9985	0,0003	0,0027	0,0009	0,007
19	0,126	0,003	0,9995	0,0020	0,0013	0,006	0,004
20	0,126	0,001	0,9995	0,0020	0,0013	0,006	0,004
21	0,0325	0,001	0,9998	0,0003	0,0007	0,0008	0,002
22	0,0310	0,000	0,9998	0,0003	0,0007	0,0009	0,002
23	0,0296	0,001	0,9999	0,0003	0,0006	0,0007	0,002
24	0,032	0,001	0,9997	0,0004	0,0009	0,001	0,003

[1] Fonte: R.A. Fisher e F. Yates, **Statistical Tables for Biological, Agricultural and Medical Research**, 5ª Edição, Tabela III, Oliver and Boyd Ltd, Edinburgh

Recta		Estimativas		Erros		Intervalos de confiança	
Y=aX+b	a	b	r	α_a	α_b	$\pm \alpha_a \times t$	$\pm \alpha_b \times t$
25	0,096	-0,0003	0,9999	0,0004	0,0003	0,001	0,0008
26	0,190	-0,004	0,9999	0,0011	0,0005	0,003	0,002
27	0,23	0,005	0,9973	0,0085	0,0032	0,02	0,009
28	0,103	0,000	0,9999	0,0007	0,0006	0,002	0,002
29	0,21	0,003	0,9992	0,0077	0,0029	0,02	0,008
30	0,21	0,004	0,9990	0,0046	0,0018	0,01	0,005
31	0,190	0,001	0,9999	0,0013	0,0006	0,004	0,002
32	0,184	0,0005	0,9999	0,0005	0,0003	0,002	0,0007
33	0,0169	0,00	0,9999	0,0001	0,0005	0,0002	0,02
34	0,177	0,001	0,9994	0,0031	0,0014	0,009	0,004
35	0,20	0,005	0,9994	0,0057	0,0021	0,02	0,006
36	0,099	-0,001	0,9999	0,0006	0,0005	0,002	0,001
37	0,013	0,01	0,9978	0,0004	0,0125	0,001	0,03
38	0,0130	0,00	0,9988	0,0003	0,0091	0,0009	0,03
39	0,015	0,01	0,9971	0,0006	0,0162	0,002	0,05
40	0,014	0,03	0,9945	0,0007	0,0211	0,002	0,06
41	0,014	0,00	0,9975	0,0005	0,0147	0,001	0,04
42	0,013	0,02	0,9961	0,0006	0,0161	0,002	0,04
43	0,109	0,0002	0,9999	0,0003	0,0002	0,001	0,0004
44	0,0112	0,000	0,9999	0,0001	0,0004	0,0002	0,001
45	0,17	0,005	0,9991	0,0053	0,0020	0,01	0,006
46	0,16	0,004	0,9994	0,0043	0,0016	0,01	0,005
47	0,120	0,001	0,9999	0,0009	0,0004	0,003	0,001
48	0,218	0,000	0,9998	0,0022	0,0010	0,006	0,003
49	0,033	0,003	0,9992	0,0007	0,0016	0,002	0,004
50	0,030	0,002	0,9996	0,0004	0,0010	0,001	0,003

2.2. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Utilizando as rectas de regressão (ou rectas de calibração) obtidas, podemos calcular as concentrações de todas as amostras a partir das absorvâncias lidas. São esses resultados que apresentamos a seguir, juntamente com os respectivos intervalos de confiança para os erros, obtidos como anteriormente se mostrou.

2.2.1. RESULTADOS OBTIDOS PARA O COBRE

Tabela IV.2. Determinação do cobre total nas amostras de solos.

Amostra	Peso (g)	Factor dil.	Abs.	Recta	Conc. (mg/l)	Conc. Tot. (mg/kg)	Conc.Med. (mg/kg)	Erro da Conc. $\pm \alpha_x \times t$	Erro da Conc. Total $\pm \alpha_x \times t$
1.1. A	2,0135	20	0,226	1	1,43	1423,8		0,03	0,5
1.1. B	2,0760	16,7	0,228	1	1,83	1468,2		0,03	0,5
1.1. C	2,0150	20	0,229	1	1,45	1441,7	1444,5	0,03	0,5
1.2. A	2,0333	20	0,076	1	0,48	469,4		0,02	0,3
1.2. B	2,0338	20	0,078	1	0,49	481,8		0,02	0,3
1.2. C	2,0432	20	0,087	1	0,55	535,7	495,6	0,02	0,3
1.3. A	2,0770	20	0,125	1	0,79	760,3		0,02	0,4
1.3. B	2,0562	20	0,13	1	0,82	798,9		0,02	0,4
1.3. C	2,0538	20	0,16	1	1,01	986,2	848,5	0,02	0,4
1.4. A	2,0335	20	0,163	1	1,03	1014,8		0,02	0,4
1.4. B	2,0958	20	0,175	1	1,11	1057,6		0,02	0,4
1.4. C	2,0008	20	0,16	1	1,01	1012,3	1028,2	0,02	0,4
2.1. A	2,0020	12,5	0,072	8	0,6	389		0,1	1
2.1. B	1,9990	25	0,038	8	0,3	406		0,1	2
2.1. C	2,0522	10	0,098	9	0,8	402	399	0,1	1
2.2. A	2,0516	10	0,052	8	0,4	218		0,1	1
2.2. B	2,0975	12,5	0,046	8	0,4	235		0,1	1
2.2. C	2,1294	10	0,069	8	0,6	280	245	0,1	1
2.3. A	1,9922	20	0,094	2	0,60	598,0		0,02	0,4
2.3. B	1,9925	12,5	0,059	8	0,5	319		0,1	1
2.3. C	1,9140	25	0,027	8	0,2	297	405	0,1	2
2.4. A	2,1117	12,5	0,132	9	1,11	659,5		0,01	0,1
2.4. B	1,8159	12,5	0,099	9	0,834	573,9		0,009	0,1
2.4. C	1,9041	12,5	0,117	9	0,99	647,7	627,0	0,01	0,1
3.1. A	2,6630	20	0,078	2	0,49	370,2		0,02	0,4
3.1. B	2,3307	10	0,108	9	0,910	390,5		0,009	0,1
3.1. C	1,9018	20	0,054	1	0,34	354,3	371,7	0,01	0,3
3.2. A	1,9875	10	0,075	9	0,630	316,9		0,008	0,1
3.2. B	2,0158	10	0,08	9	0,672	333,5		0,008	0,1
3.2. C	2,0701	10	0,073	9	0,613	296,0	315,5	0,008	0,1
3.3. A	2,0020	10	0,055	9	0,460	229,7		0,007	0,1
3.3. B	2,1883	20	0,038	1	0,23	214,7		0,01	0,3
3.3. C	2,0763	20	0,037	2	0,23	220,9	221,8	0,02	0,3
3.4. A	2,1502	12,5	0,033	25	0,346	201,4		0,007	0,1
3.4. B	2,5485	20	0,056	2	0,35	275,8		0,02	0,3
3.4. C	2,0614	20	0,031	2	0,19	185,0	220,7	0,02	0,3
4.1. A	2,1342	20	0,192	2	1,23	1148,6		0,03	0,6
4.1. B	2,0731	20	0,183	2	1,17	1126,6		0,03	0,5
4.1. C	2,0017	20	0,168	2	1,07	1070,5	1115,2	0,03	0,5
4.2. A	2,1630	25	0,081	25	0,85	977,6		0,01	0,2
4.2. B	2,0601	25	0,077	25	0,804	975,9		0,009	0,2
4.2. C	2,0139	25	0,078	25	0,815	1011,2	988,2	0,009	0,2
4.3. A	2,0755	12,5	0,103	25	1,07	647,3		0,01	0,1
4.3. B	2,1661	12,5	0,114	25	1,19	686,3		0,01	0,1
4.3. C	2,2601	12,5	0,11	25	1,15	634,7	656,1	0,01	0,1
5.1. A	1,2731	5	0,105	2	0,67	261,7		0,02	0,1
5.1. B	1,3427	5	0,107	2	0,68	253,0		0,02	0,1
5.1. C	1,5355	10	0,048	8	0,4	268	261	0,1	1
5.2. A	2,4162	10	0,096	8	0,8	345		0,1	1
5.2. B	2,4809	5	0,182	8	1,6	320,4		0,1	0,5
5.2. C	2,2532	10	0,09	8	0,8	347	337	0,1	1
5.3. A	2,2342	10	0,099	8	0,9	385		0,1	1
5.3. B	2,0090	10	0,09	8	0,8	389		0,1	1
5.3. C	2,2864	10	0,141	2	0,90	392,7	389	0,02	0,2
5.4. A	2,2401	5	0,159	2	1,01	226,2		0,03	0,1
5.4. B	2,3878	5	0,144	2	0,92	192,0		0,02	0,1
5.4. C	2,0521	5	0,131	2	0,83	203,1	207,1	0,02	0,1
5.5. A	2,0531	4	0,134	2	0,85	166,1		0,02	0,1
5.5. B	2,4608	5	0,124	2	0,79	160,2		0,02	0,1
5.5. C	2,1995	5	0,116	2	0,74	167,6	164,6	0,02	0,1
6.1. A	2,3966	25	0,042	25	0,440	459,0		0,007	0,2
6.1. B	2,2471	25	0,037	25	0,388	431,7		0,007	0,2
6.1. C	2,0635	25	0,034	25	0,357	432,3	441,0	0,007	0,2
7.1. A	2,0679	1	0,043	25	0,450	21,78		0,007	0,01
7.1. B	2,1906	1	0,041	25	0,430	19,61		0,007	0,01
7.1. C	2,0030	1	0,038	25	0,398	19,89	20,43	0,007	0,01

Tabela IV.3. Determinação do cobre nos solos extractável com solução de EDTA 0,01 M, pH 7,0.

Amostra	Peso (g)	Factor dil.	Abs.	Recta	Conc. (mg/l)	Conc. Tot. (mg/kg)	Conc.Med. (mg/kg)	Erro da Conc. $\pm \alpha_x \times t$	Erro da Conc. Total $\pm \alpha_x \times t$
1.1. A	5,00	12,5	0,195	7	1,70	213,1		0,02	0,2
1.1. B	5,00	25	0,088	7	0,77	192,7		0,01	0,2
1.1. C	5,00	25	0,081	7	0,71	177,4	194,4	0,01	0,2
1.2. A	5,00	12,5	0,077	7	0,67	84,4		0,01	0,1
1.2. B	5,00	10	0,097	7	0,85	84,9		0,01	0,1
1.2. C	5,00	12,5	0,071	7	0,62	77,8	82,4	0,01	0,1
1.3. A	5,00	12,5	0,178	7	1,56	194,6		0,02	0,2
1.3. B	5,00	25	0,079	7	0,69	173,1		0,01	0,2
1.3. C	5,00	25	0,075	7	0,66	164,3	177,3	0,01	0,2
1.4. A	5,00	10	0,167	7	1,46	146,1		0,01	0,1
1.4. B	5,00	12,5	0,127	7	1,11	138,9		0,01	0,1
1.4. C	5,00	10	0,118	7	1,03	103,3	129,4	0,01	0,1
2.1. A	5,00	10	0,069	7	0,61	60,5		0,01	0,1
2.1. B	5,00	25	0,024	7	0,21	53,0		0,01	0,2
2.1. C	5,00	10	0,056	7	0,49	49,2	54,2	0,01	0,1
2.2. A	5,00	12,5	0,027	7	0,24	29,80		0,01	0,09
2.2. B	5,00	10	0,026	7	0,23	22,96		0,01	0,07
2.2. C	5,00	10	0,026	7	0,23	22,96	25,24	0,01	0,07
2.3. A	5,00	12,5	0,072	7	0,63	78,90		0,01	0,11
2.3. B	5,00	10	0,084	7	0,74	73,60		0,01	0,09
2.3. C	5,00	10	0,079	7	0,69	69,23	73,91	0,01	0,09
2.4. A	5,00	10	0,11	7	0,96	96,3		0,01	0,1
2.4. B	5,00	12,5	0,067	7	0,59	73,4		0,01	0,1
2.4. C	5,00	10	0,089	7	0,78	78,0	82,6	0,01	0,1
3.1. A	5,00	10	0,04	7	0,35	35,19		0,01	0,07
3.1. B	5,00	10	0,035	7	0,31	30,82		0,01	0,07
3.1. C	5,00	10	0,033	7	0,29	29,08	31,69	0,01	0,07
3.2. A	5,00	10	0,052	7	0,46	45,66		0,01	0,08
3.2. B	5,00	10	0,041	7	0,36	36,06		0,01	0,07
3.2. C	5,00	5	0,074	7	0,65	32,43	38,05	0,01	0,04
3.3. A	5,00	5	0,044	7	0,39	19,34		0,01	0,04
3.3. B	5,00	10	0,019	7	0,17	16,85		0,01	0,07
3.3. C	5,00	5	0,037	7	0,33	16,28	17,49	0,01	0,04
3.4. A	5,00	5	0,05	7	0,44	21,96		0,01	0,04
3.4. B	5,00	5	0,064	7	0,56	28,07		0,01	0,04
3.4. C	5,00	5	0,052	7	0,46	22,83	24,29	0,01	0,04
4.1. A	5,00	25	0,082	7	0,72	179,6		0,01	0,2
4.1. B	5,00	12,5	0,132	7	1,15	144,4		0,01	0,2
4.1. C	5,00	25	0,07	7	0,61	153,4	159,1	0,01	0,2
4.2. A	5,00	50	0,05	7	0,44	219,6		0,01	0,4
4.2. B	5,00	12,5	0,163	7	1,43	178,2		0,01	0,2
4.2. C	5,00	12,5	0,132	7	1,15	144,4	180,7	0,01	0,2
4.3. A	5,00	12,5	0,107	7	0,94	117,1		0,01	0,1
4.3. B	5,00	12,5	0,068	7	0,60	74,5		0,01	0,1
4.3. C	5,00	12,5	0,036	7	0,32	39,6	77,1	0,01	0,1
5.1. A	5,00	10	0,103	7	0,90	90,2		0,01	0,1
5.1. B	5,00	10	0,094	7	0,82	82,3		0,01	0,1
5.1. C	5,00	50	0,018	7	0,16	79,9	84,1	0,01	0,3
5.2. A	5,00	5	0,17	7	1,49	74,3		0,01	0,1
5.2. B	5,00	10	0,086	7	0,75	75,3		0,01	0,1
5.2. C	5,00	10	0,075	7	0,66	65,7	71,8	0,01	0,1
5.3. A	5,00	10	0,139	7	1,22	121,6		0,01	0,1
5.3. B	5,00	10	0,109	7	0,95	95,4		0,01	0,1
5.3. C	5,00	10	0,104	7	0,91	91,1	102,7	0,01	0,1
5.4. A	5,00	5	0,062	7	0,54	27,20		0,01	0,04
5.4. B	5,00	5	0,054	7	0,47	23,70		0,01	0,04
5.4. C	5,00	10	0,023	7	0,20	20,35	23,75	0,01	0,07
5.5. A	5,00	5	0,086	7	0,75	37,67		0,01	0,05
5.5. B	5,00	5	0,068	7	0,60	29,81		0,01	0,04
5.5. C	5,00	5	0,052	7	0,46	22,83	30,11	0,01	0,04
6.1. A	5,00	10	0,08	7	0,70	70,10		0,01	0,09
6.1. B	5,00	10	0,062	7	0,54	54,39		0,01	0,08
6.1. C	5,00	10	0,058	7	0,51	50,90	58,47	0,01	0,08
7.1. A	5,00	1	0,027	7	0,24	2,38		0,01	0,01
7.1. B	5,00	1	0,017	7	0,15	1,51		0,01	0,01
7.1. C	5,00	1	0,019	7	0,17	1,69	1,86	0,01	0,01

Tabela IV.4. Determinação do cobre nos solos extractável com mistura de acetato de amónio 0,5 M, ácido acético 0,5 M e EDTA 0,02 M, pH 4,7.

Amostra	Peso (g)	Factor dil.	Abs.	Recta	Conc. (mg/l)	Conc. Tot. (mg/kg)	Conc.Med. (mg/kg)	Erro da Conc. $\pm \alpha_x \times t$	Erro da Conc. Total $\pm \alpha_x \times t$
1.1. A	5,00	25,00	0,133	10	1,16	289		0,06	2
1.1. B	5,00	25,00	0,133	10	1,16	289		0,06	2
1.1. C	5,00	25,00	0,130	10	1,13	283	287,2	0,06	2
1.2. A	5,00	25,00	0,045	10	0,38	95		0,04	1
1.2. B	5,00	12,50	0,097	10	0,84	105		0,05	0,7
1.2. C	5,00	12,50	0,097	10	0,84	105	102	0,05	0,7
1.3. A	5,00	25,00	0,102	10	0,88	221		0,05	1
1.3. B	5,00	25,00	0,098	10	0,85	212		0,05	1
1.3. C	5,00	25,00	0,110	10	0,95	239	224	0,06	1
1.4. A	5,00	25,00	0,104	10	0,90	225		0,05	1
1.4. B	5,00	25,00	0,117	10	1,02	254		0,06	1
1.4. C	5,00	25,00	0,104	10	0,90	225	235	0,05	1
2.1. A	5,00	25,00	0,047	10	0,40	99		0,04	1
2.1. B	5,00	25,00	0,045	10	0,38	95		0,04	1
2.1. C	5,00	25,00	0,049	10	0,41	104	99	0,04	1
2.2. A	5,00	25,00	0,022	10	0,18	43,9		0,04	0,9
2.2. B	5,00	12,50	0,045	10	0,38	47,4		0,04	0,5
2.2. C	5,00	12,50	0,044	10	0,37	46,3	45,8	0,04	0,5
2.3. A	5,00	12,50	0,100	10	0,87	108,2		0,05	0,7
2.3. B	5,00	12,50	0,105	10	0,91	113,8		0,05	0,7
2.3. C	5,00	12,50	0,102	10	0,88	110,4	110,8	0,05	0,7
2.4. A	5,00	25,00	0,07	10	0,60	150		0,04	1
2.4. B	5,00	25,00	0,074	10	0,64	159		0,05	1
2.4. C	5,00	25,00	0,076	10	0,65	163	157	0,05	1
3.1. A	5,00	50,00	0,015	10	0,11	57		0,04	2
3.1. B	5,00	20,00	0,034	10	0,28	56		0,04	0,7
3.1. C	5,00	20,00	0,037	10	0,31	62	58	0,04	0,8
3.2. A	5,00	5,00	0,121	10	1,05	53		0,06	0,3
3.2. B	5,00	5,00	0,127	10	1,10	55		0,06	0,3
3.2. C	5,00	5,00	0,141	10	1,23	61	56,4	0,07	0,3
3.3. A	5,00	25,00	0,016	10	0,12	31		0,04	0,9
3.3. B	5,00	5,00	0,082	10	0,71	35		0,05	0,2
3.3. C	5,00	5,00	0,081	10	0,70	35	33,6	0,05	0,2
3.4. A	5,00	10,00	0,052	10	0,44	44		0,04	0,4
3.4. B	5,00	20,00	0,028	10	0,23	46		0,04	0,7
3.4. C	5,00	10,00	0,052	10	0,44	44	44,6	0,04	0,4
4.1. A	5,00	25,00	0,158	10	1,38	345		0,07	2
4.1. B	5,00	25,00	0,158	10	1,38	345		0,07	2
4.1. C	5,00	25,00	0,154	10	1,34	336	342	0,07	2
4.2. A	5,00	50,00	0,078	10	0,67	336		0,05	2
4.2. B	5,00	50,00	0,094	10	0,81	406		0,05	3
4.2. C	5,00	50,00	0,084	10	0,72	362	368	0,05	2
4.3. A	5,00	50,00	0,041	10	0,34	172		0,04	2
4.3. B	5,00	25,00	0,095	10	0,82	205		0,05	1
4.3. C	5,00	25,00	0,087	10	0,75	188	188	0,05	1
5.1. A	5,00	10,00	0,143	10	1,25	124,6		0,07	0,7
5.1. B	5,00	10,00	0,155	10	1,35	135,3		0,07	0,7
5.1. C	5,00	10,00	0,155	10	1,35	135,3	131,7	0,07	0,7
5.2. A	5,00	20,00	0,069	10	0,59	118,3		0,04	0,9
5.2. B	5,00	20,00	0,068	10	0,58	116,5		0,04	0,9
5.2. C	5,00	20,00	0,069	10	0,59	118,3	117,7	0,04	0,9
5.3. A	5,00	20,00	0,094	10	0,81	163		0,05	1
5.3. B	5,00	25,00	0,084	10	0,72	181		0,05	1
5.3. C	5,00	20,00	0,102	10	0,88	177	173	0,05	1
5.4. A	5,00	10,00	0,065	10	0,56	55,6		0,04	0,4
5.4. B	5,00	20,00	0,035	10	0,29	58,1		0,04	0,8
5.4. C	5,00	20,00	0,033	10	0,27	54,6	56,1	0,04	0,7
5.5. A	5,00	10,00	0,072	10	0,62	61,8		0,05	0,5
5.5. B	5,00	10,00	0,074	10	0,64	63,6		0,05	0,5
5.5. C	5,00	10,00	0,071	10	0,61	60,9	62,1	0,04	0,4
6.1. A	5,00	20,00	0,051	10	0,43	86,4		0,04	0,8
6.1. B	5,00	20,00	0,059	10	0,50	100,6		0,04	0,8
6.1. C	5,00	20,00	0,06	10	0,51	102,3	96,4	0,04	0,8
7.1. A	5,00	1,00	0,022	10	0,18	1,75		0,04	0,04
7.1. B	5,00	1,00	0,024	10	0,19	1,93		0,04	0,04
7.1. C	5,00	1,00	0,023	10	0,18	1,84	1,84	0,04	0,04

Tabela IV.5. Determinação do cobre nos solos extractável com solução de acetato de amónio 1,0 M, pH 7,0.

Amostra	Peso (g)	Factor dil.	Abs.	Recta	Conc. (mg/l)	Conc. Tot. (mg/kg)	Conc.Med. (mg/kg)	Erro da Conc. $\pm \alpha_x \times t$	Erro da Conc. Total $\pm \alpha_s \times t$
1.1. A	5,00	1	0,198	47	1,65	16,48		0,03	0,03
1.1. B	5,00	1	0,186	47	1,55	15,47		0,03	0,03
1.1. C	5,00	1	0,204	47	1,70	16,98	16,31	0,03	0,03
1.2. A	5,00	1	0,058	47	0,48	4,76		0,01	0,01
1.2. B	5,00	1	0,066	47	0,54	5,43		0,01	0,01
1.2. C	5,00	1	0,060	47	0,49	4,93	5,04	0,01	0,01
1.3. A	5,00	1	0,133	47	1,10	11,04		0,02	0,02
1.3. B	5,00	1	0,129	47	1,07	10,70		0,02	0,02
1.3. C	5,00	1	0,129	47	1,07	10,70	10,81	0,02	0,02
1.4. A	5,00	1	0,169	47	1,41	14,05		0,02	0,02
1.4. B	5,00	1	0,178	47	1,48	14,80		0,02	0,02
1.4. C	5,00	1	0,164	47	1,36	13,63	14,16	0,02	0,02
2.1. A	5,00	1	0,038	47	0,31	3,09		0,01	0,01
2.1. B	5,00	1	0,039	47	0,32	3,17		0,01	0,01
2.1. C	5,00	1	0,040	47	0,33	3,26	3,17	0,01	0,01
2.2. A	5,00	1	0,011	47	0,08	0,83		0,01	0,01
2.2. B	5,00	1	0,017	47	0,13	1,33		0,01	0,01
2.2. C	5,00	1	0,015	47	0,12	1,16	1,11	0,01	0,01
2.3. A	5,00	1	0,032	47	0,26	2,59		0,01	0,01
2.3. B	5,00	1	0,033	47	0,27	2,67		0,01	0,01
2.3. C	5,00	1	0,033	47	0,27	2,67	2,64	0,01	0,01
2.4. A	5,00	1	0,051	47	0,42	4,18		0,01	0,01
2.4. B	5,00	1	0,043	47	0,35	3,51		0,01	0,01
2.4. C	5,00	1	0,048	47	0,39	3,93	3,87	0,01	0,01
3.1. A	5,00	1	0,009	47	0,07	0,66		0,01	0,01
3.1. B	5,00	1	0,010	47	0,07	0,75		0,01	0,01
3.1. C	5,00	1	0,010	47	0,07	0,75	0,72	0,01	0,01
3.2. A	5,00	1	0,028	47	0,23	2,25		0,01	0,01
3.2. B	5,00	1	0,029	47	0,23	2,34		0,01	0,01
3.2. C	5,00	1	0,028	47	0,23	2,25	2,28	0,01	0,01
3.3. A	5,00	1	0,025	47	0,20	2,00		0,01	0,01
3.3. B	5,00	1	0,024	47	0,19	1,92		0,01	0,01
3.3. C	5,00	1	0,026	47	0,21	2,08	2,00	0,01	0,01
3.4. A	5,00	1	0,032	47	0,26	2,59		0,01	0,01
3.4. B	5,00	1	0,034	47	0,28	2,75		0,01	0,01
3.4. C	5,00	1	0,034	47	0,28	2,75	2,70	0,01	0,01
4.1. A	5,00	1	0,118	47	0,98	9,78		0,02	0,02
4.1. B	5,00	1	0,122	47	1,01	10,12		0,02	0,02
4.1. C	5,00	1	0,140	47	1,16	11,62	10,51	0,02	0,02
4.2. A	5,00	1	0,119	47	0,99	9,87		0,02	0,02
4.2. B	5,00	1	0,117	47	0,97	9,70		0,02	0,02
4.2. C	5,00	1	0,117	47	0,97	9,70	9,75	0,02	0,02
4.3. A	5,00	1	0,105	47	0,87	8,69		0,02	0,02
4.3. B	5,00	1	0,081	47	0,67	6,69		0,01	0,01
4.3. C	5,00	1	0,103	47	0,85	8,53	7,97	0,02	0,02
5.1. A	5,00	1	0,033	47	0,27	2,67		0,01	0,01
5.1. B	5,00	1	0,032	47	0,26	2,59		0,01	0,01
5.1. C	5,00	1	0,034	47	0,28	2,75	2,67	0,01	0,01
5.2. A	5,00	1	0,066	47	0,54	5,43		0,01	0,01
5.2. B	5,00	1	0,065	47	0,53	5,35		0,01	0,01
5.2. C	5,00	1	0,059	47	0,48	4,85	5,21	0,01	0,01
5.3. A	5,00	1	0,115	47	0,95	9,53		0,02	0,02
5.3. B	5,00	1	0,131	47	1,09	10,87		0,02	0,02
5.3. C	5,00	1	0,127	47	1,05	10,54	10,31	0,02	0,02
5.4. A	5,00	1	0,014	47	0,11	1,08		0,01	0,01
5.4. B	5,00	1	0,011	47	0,08	0,83		0,01	0,01
5.4. C	5,00	1	0,018	47	0,14	1,41	1,11	0,01	0,01
5.5. A	5,00	1	0,013	47	0,10	1,00		0,01	0,01
5.5. B	5,00	1	0,013	47	0,10	1,00		0,01	0,01
5.5. C	5,00	1	0,017	47	0,13	1,33	1,11	0,01	0,01
6.1. A	5,00	1	0,052	47	0,43	4,26		0,01	0,01
6.1. B	5,00	1	0,053	47	0,43	4,34		0,01	0,01
6.1. C	5,00	1	0,076	47	0,63	6,27	4,96	0,01	0,01
7.1. A	5,00	1	-0,001	47	<LD	<LD		0,01	0,01
7.1. B	5,00	1	-0,001	47	<LD	<LD		0,01	0,01
7.1. C	5,00	1	-0,001	47	<LD	<LD	<LD	0,01	0,01

Nota: LD (Cu) = 0,014 ppm

Tabela IV.6. Determinação do cobre nos solos extractável com solução de cloreto de cálcio 0,01 M, pH 7,0.

Amostra	Peso (g)	Factor dil.	Abs.	Recta	Conc. (mg/l)	Conc. Tot. (mg/kg)	Conc.Med. (mg/kg)	Erro da Conc. $\pm \alpha_x \times t$	Erro da Conc. Total $\pm \alpha_x \times t$
1.1. A	5,00	1	0,074	36	0,75	7,52		0,01	0,01
1.1. B	5,00	1	0,068	36	0,69	6,91		0,01	0,01
1.1. C	5,00	1	0,071	36	0,72	7,22	7,22	0,01	0,01
1.2. A	5,00	1	0,015	36	0,16	1,57		0,01	0,01
1.2. B	5,00	1	0,015	36	0,16	1,57		0,01	0,01
1.2. C	5,00	1	0,013	36	0,14	1,37	1,50	0,01	0,01
1.3. A	5,00	1	0,019	36	0,20	1,97		0,01	0,01
1.3. B	5,00	1	0,017	36	0,18	1,77		0,01	0,01
1.3. C	5,00	1	0,018	36	0,19	1,87	1,87	0,01	0,01
1.4. A	5,00	1	0,005	36	0,06	0,56		0,01	0,01
1.4. B	5,00	1	0,005	36	0,06	0,56		0,01	0,01
1.4. C	5,00	1	0,005	36	0,06	0,56	0,56	0,01	0,01
2.1. A	5,00	1	0,045	36	0,46	4,59		0,01	0,01
2.1. B	5,00	1	0,047	36	0,48	4,80		0,01	0,01
2.1. C	5,00	1	0,047	36	0,48	4,80	4,73	0,01	0,01
2.2. A	5,00	1	0,020	36	0,21	2,07		0,01	0,01
2.2. B	5,00	1	0,019	36	0,20	1,97		0,01	0,01
2.2. C	5,00	1	0,017	36	0,18	1,77	1,94	0,01	0,01
2.3. A	5,00	1	0,012	36	0,13	1,27		0,01	0,01
2.3. B	5,00	1	0,012	36	0,13	1,27		0,01	0,01
2.3. C	5,00	1	0,012	36	0,13	1,27	1,27	0,01	0,01
2.4. A	5,00	1	0,091	36	0,92	9,23		0,02	0,02
2.4. B	5,00	1	0,095	36	0,96	9,64		0,02	0,02
2.4. C	5,00	1	0,094	36	0,95	9,54	9,47	0,02	0,02
3.1. A	5,00	1	0,013	36	0,14	1,37		0,01	0,01
3.1. B	5,00	1	0,013	36	0,14	1,37		0,01	0,01
3.1. C	5,00	1	0,013	36	0,14	1,37	1,37	0,01	0,01
3.2. A	5,00	1	0,082	36	0,83	8,33		0,01	0,01
3.2. B	5,00	1	0,082	36	0,83	8,33		0,01	0,01
3.2. C	5,00	1	0,087	36	0,88	8,83	8,49	0,02	0,02
3.3. A	5,00	1	0,048	36	0,49	4,90		0,01	0,01
3.3. B	5,00	1	0,048	36	0,49	4,90		0,01	0,01
3.3. C	5,00	1	0,047	36	0,48	4,80	4,86	0,01	0,01
3.4. A	5,00	1	0,056	36	0,57	5,70		0,01	0,01
3.4. B	5,00	1	0,055	36	0,56	5,60		0,01	0,01
3.4. C	5,00	1	0,050	36	0,51	5,10	5,47	0,01	0,01
4.1. A	5,00	1	0,079	36	0,80	8,02		0,01	0,01
4.1. B	5,00	1	0,067	36	0,68	6,81		0,01	0,01
4.1. C	5,00	1	0,057	36	0,58	5,80	6,88	0,01	0,01
4.2. A	5,00	1	0,040	36	0,41	4,09		0,01	0,01
4.2. B	5,00	1	0,038	36	0,39	3,89		0,01	0,01
4.2. C	5,00	1	0,031	36	0,32	3,18	3,72	0,01	0,01
4.3. A	5,00	1	0,066	36	0,67	6,71		0,01	0,01
4.3. B	5,00	1	0,061	36	0,62	6,21		0,01	0,01
4.3. C	5,00	1	0,077	36	0,78	7,82	6,91	0,01	0,01
5.1. A	5,00	1	0,021	36	0,22	2,17		0,01	0,01
5.1. B	5,00	1	0,019	36	0,20	1,97		0,01	0,01
5.1. C	5,00	1	0,020	36	0,21	2,07	2,07	0,01	0,01
5.2. A	5,00	1	0,087	36	0,88	8,83		0,02	0,02
5.2. B	5,00	1	0,082	36	0,83	8,33		0,01	0,01
5.2. C	5,00	1	0,071	36	0,72	7,22	8,12	0,01	0,01
5.3. A	5,00	10	0,018	36	0,19	18,72		0,01	0,10
5.3. B	5,00	10	0,021	36	0,22	21,74		0,01	0,10
5.3. C	5,00	10	0,019	36	0,20	19,73	20,06	0,01	0,10
5.4. A	5,00	1	0,023	36	0,24	2,38		0,01	0,01
5.4. B	5,00	1	0,032	36	0,33	3,28		0,01	0,01
5.4. C	5,00	1	0,024	36	0,25	2,48	2,71	0,01	0,01
5.5. A	5,00	1	0,019	36	0,20	1,97		0,01	0,01
5.5. B	5,00	1	0,019	36	0,20	1,97		0,01	0,01
5.5. C	5,00	1	0,019	36	0,20	1,97	1,97	0,01	0,01
6.1. A	5,00	1	0,058	36	0,59	5,91		0,01	0,01
6.1. B	5,00	1	0,049	36	0,50	5,00		0,01	0,01
6.1. C	5,00	1	0,052	36	0,53	5,30	5,40	0,01	0,01
7.1. A	5,00	1	0,001	36	0,02	0,16		0,01	0,01
7.1. B	5,00	1	0,001	36	0,02	0,16		0,01	0,01
7.1. C	5,00	1	0,001	36	0,02	0,16	0,16	0,01	0,01

Tabela IV.7. Determinação do cobre nas folhas de esteva.

Amostra	Peso (g)	Factor dil.	Abs.	Recta	Conc. (mg/l)	Conc. Tot. (mg/kg)	Conc.Med. (mg/kg)	Erro da Conc. $\pm \alpha_x \times t$	Erro da Conc. Total $\pm \alpha_x \times t$
1.1. A	2,1979	1	0,036	28	0,35	15,82		0,01	0,01
1.1. B	2,1009	1	0,034	28	0,33	15,62		0,01	0,01
1.1. C	2,1559	1	0,033	28	0,32	14,78	15,41	0,01	0,01
1.2. A	2,0591	1	0,021	28	0,20	9,83		0,01	0,01
1.2. B	2,0501	1	0,022	28	0,21	10,35		0,01	0,01
1.2. C	2,1244	1	0,020	28	0,19	9,08	9,75	0,01	0,01
1.3. A	2,2233	1	0,029	28	0,28	12,59		0,01	0,01
1.3. B	2,0663	1	0,033	28	0,32	15,42		0,01	0,01
1.3. C	2,1953	1	0,034	28	0,33	14,95	14,32	0,01	0,01
1.4. A	2,1063	1	0,021	28	0,20	9,61		0,01	0,01
1.4. B	2,0157	1	0,022	28	0,21	10,52		0,01	0,01
1.4. C	2,3113	1	0,027	28	0,26	11,27	10,47	0,01	0,01
2.1. A	2,1110	1	0,045	28	0,43	20,59		0,01	0,01
2.1. B	2,2073	1	0,053	28	0,51	23,20		0,01	0,01
2.1. C	2,2909	1	0,051	28	0,49	21,51	21,77	0,01	0,01
2.2. A	2,2493	1	0,021	28	0,20	9,00		0,01	0,01
2.2. B	2,2996	1	0,024	28	0,23	10,07		0,01	0,01
2.2. C	2,1122	1	0,018	28	0,17	8,21	9,09	0,01	0,01
2.3. A	2,0556	1	0,031	28	0,30	14,56		0,01	0,01
2.3. B	2,0532	1	0,033	28	0,32	15,52		0,01	0,01
2.3. C	2,1771	1	0,037	28	0,36	16,41	15,49	0,01	0,01
2.4. A	2,0763	1	0,068	28	0,66	31,65		0,02	0,02
2.4. B	2,0791	1	0,050	28	0,48	23,23		0,01	0,01
2.4. C	2,0838	1	0,056	28	0,54	25,97	26,95	0,01	0,01
3.1. A	2,0934	1	0,036	28	0,35	16,60		0,01	0,01
3.1. B	2,4013	1	0,044	28	0,43	17,70		0,01	0,01
3.1. C	2,1979	1	0,041	28	0,40	18,02	17,44	0,01	0,01
3.2. A	2,1637	1	0,033	28	0,32	14,72		0,01	0,01
3.2. B	2,1244	1	0,036	28	0,35	16,36		0,01	0,01
3.2. C	2,0735	1	0,033	28	0,32	15,36	15,48	0,01	0,01
3.3. A	2,1590	1	0,023	28	0,22	10,27		0,01	0,01
3.3. B	2,1147	1	0,021	28	0,20	9,57		0,01	0,01
3.3. C	2,3578	1	0,025	28	0,24	10,23	10,03	0,01	0,01
3.4. A	2,2870	1	0,033	28	0,32	13,93		0,01	0,01
3.4. B	2,1755	1	0,033	28	0,32	14,64		0,01	0,01
3.4. C	2,1088	1	0,033	28	0,32	15,11	14,56	0,01	0,01
4.1. A	2,1165	1	0,054	28	0,52	24,65		0,01	0,01
4.1. B	2,1311	1	0,054	28	0,52	24,48		0,01	0,01
4.1. C	2,1587	1	0,035	28	0,34	15,65	21,60	0,01	0,01
4.2. A	2,1177	1	0,024	28	0,23	10,93		0,01	0,01
4.2. B	2,0787	1	0,031	28	0,30	14,39		0,01	0,01
4.2. C	2,0762	1	0,029	28	0,28	13,48	12,94	0,01	0,01
4.3. A	2,1082	1	0,034	28	0,33	15,57		0,01	0,01
4.3. B	2,2254	1	0,040	28	0,39	17,36		0,01	0,01
4.3. C	2,1783	1	0,032	28	0,31	14,18	15,70	0,01	0,01
5.1. A	2,1830	1	0,022	28	0,21	9,72		0,01	0,01
5.1. B	2,1610	1	0,022	28	0,21	9,82		0,01	0,01
5.1. C	2,0960	1	0,022	28	0,21	10,12	9,89	0,01	0,01
5.2. A	2,1640	1	0,046	28	0,44	20,53		0,01	0,01
5.2. B	2,1170	1	0,025	28	0,24	11,39		0,01	0,01
5.2. C	2,2884	1	0,135	28	1,31	57,05	29,66	0,02	0,02
5.3. A	2,1524	1	0,019	28	0,18	8,51		0,01	0,01
5.3. B	2,1145	1	0,026	28	0,25	11,86		0,01	0,01
5.3. C	2,0778	1	0,021	28	0,20	9,74	10,04	0,01	0,01
5.4. A	2,2845	1	0,018	28	0,17	7,59		0,01	0,01
5.4. B	2,2998	1	0,021	28	0,20	8,80		0,01	0,01
5.4. C	2,1297	1	0,019	28	0,18	8,60	8,33	0,01	0,01
5.5. A	2,0621	1	0,018	28	0,17	8,41		0,01	0,01
5.5. B	2,0044	1	0,018	28	0,17	8,65		0,01	0,01
5.5. C	2,1259	1	0,020	28	0,19	9,07	8,71	0,01	0,01
6.1. A	2,1465	1	0,029	28	0,28	13,04		0,01	0,01
6.1. B	2,0637	1	0,028	28	0,27	13,09		0,01	0,01
6.1. C	2,0771	1	0,035	28	0,34	16,27	14,13	0,01	0,01
7.1. A	2,1261	1	0,010	28	0,10	4,52		0,01	0,01
7.1. B	2,2465	1	0,013	28	0,13	5,57		0,01	0,01
7.1. C	2,2147	1	0,013	28	0,13	5,65	5,24	0,01	0,01

Tabela IV.8. Determinação do cobre nos caules de esteva.

Amostra	Peso (g)	Factor dil.	Abs.	Recta	Conc. (mg/l)	Conc. Tot. (mg/kg)	Conc.Med. (mg/kg)	Erro da Conc. $\pm \alpha_x \times t$	Erro da Conc. Total $\pm \alpha_x \times t$
1.1. A	2,7428	1	0,022	43	0,200	7,277		0,003	0,003
1.1. B	2,0643	1	0,012	43	0,108	5,228		0,003	0,003
1.1. C	2,1643	1	0,015	43	0,135	6,257	6,254	0,003	0,003
1.2. A	2,0756	1	0,012	43	0,108	5,200		0,003	0,003
1.2. B	2,0874	1	0,016	43	0,145	6,927		0,003	0,003
1.2. C	2,0733	1	0,014	43	0,126	6,090	6,072	0,003	0,003
1.3. A	2,0902	1	0,017	43	0,154	7,356		0,003	0,003
1.3. B	2,1290	1	0,013	43	0,117	5,500		0,003	0,003
1.3. C	2,1201	1	0,018	43	0,163	7,685	6,847	0,003	0,003
1.4. A	2,2349	1	n.d.	0	n.d.	n.d.			
1.4. B	2,2387	1	0,02	43	0,181	8,096		0,003	0,003
1.4. C	2,3802	1	0,035	43	0,319	13,392	10,744	0,004	0,004
2.1. A	2,1564	1	0,043	43	0,392	18,182		0,004	0,004
2.1. B	1,9167	1	0,036	43	0,328	17,109		0,004	0,004
2.1. C	2,2172	1	0,02	43	0,181	8,175	14,489	0,003	0,003
2.2. A	2,3168	1	0,01	43	0,090	3,867		0,003	0,003
2.2. B	2,0336	1	0,009	43	0,080	3,955		0,003	0,003
2.2. C	2,2995	1	0,012	43	0,108	4,693	4,172	0,003	0,003
2.3. A	2,0786	1	0,009	43	0,080	3,869		0,003	0,003
2.3. B	2,4110	1	0,019	43	0,172	7,138		0,003	0,003
2.3. C	2,2418	1	0,016	43	0,145	6,450	5,819	0,003	0,003
2.4. A	2,5735	1	0,072	43	0,658	25,565		0,005	0,005
2.4. B	2,3520	1	0,039	43	0,355	15,111		0,004	0,004
2.4. C	2,3840	1	0,043	43	0,392	16,447	19,041	0,004	0,004
3.1. A	2,0945	1	0,045	43	0,410	19,595		0,004	0,004
3.1. B	2,0730	1	0,034	43	0,310	14,934		0,004	0,004
3.1. C	2,0672	1	0,028	43	0,255	12,316	15,615	0,004	0,004
3.2. A	2,1254	1	0,017	43	0,154	7,234		0,003	0,003
3.2. B	2,0953	1	0,023	43	0,209	9,963		0,003	0,003
3.2. C	2,1208	1	0,026	43	0,236	11,140	9,446	0,003	0,003
3.3. A	2,1157	1	0,015	43	0,135	6,401		0,003	0,003
3.3. B	2,0915	1	0,021	43	0,190	9,104		0,003	0,003
3.3. C	2,1134	1	0,025	43	0,227	10,745	8,750	0,003	0,003
3.4. A	2,0614	1	0,015	43	0,135	6,569		0,003	0,003
3.4. B	2,0015	1	0,018	43	0,163	8,140		0,003	0,003
3.4. C	2,1933	1	n.d.	0	n.d.	n.d.	7,355		
4.1. A	1,9970	1	0,046	43	0,420	21,011		0,004	0,004
4.1. B	1,9241	1	0,036	43	0,328	17,043		0,004	0,004
4.1. C	2,0124	1	0,042	43	0,383	19,028	19,027	0,004	0,004
4.2. A	2,0920	1	0,021	43	0,190	9,102		0,003	0,003
4.2. B	1,9687	1	0,016	43	0,145	7,344		0,003	0,003
4.2. C	1,9597	1	0,022	43	0,200	10,185	8,877	0,003	0,003
4.3. A	2,0245	1	0,019	43	0,172	8,500		0,003	0,003
4.3. B	2,2775	1	0,026	43	0,236	10,373		0,003	0,003
4.3. C	1,9218	1	0,021	43	0,190	9,908	9,594	0,003	0,003
5.1. A	2,1546	1	0,017	43	0,154	7,136		0,003	0,003
5.1. B	2,1358	1	0,019	43	0,172	8,057		0,003	0,003
5.1. C	2,4283	1	0,019	43	0,172	7,087	7,427	0,003	0,003
5.2. A	2,0215	1	0,025	43	0,227	11,234		0,003	0,003
5.2. B	2,0912	1	0,019	43	0,172	8,229		0,003	0,003
5.2. C	2,3466	1	0,028	43	0,255	10,849	10,104	0,004	0,004
5.3. A	2,2256	1	n.d.	0	n.d.	n.d.			
5.3. B	2,1535	1	0,012	43	0,108	5,011		0,003	0,003
5.3. C	2,1207	1	0,022	43	0,200	9,411	7,211	0,003	0,003
5.4. A	2,3245	1	0,025	43	0,227	9,769		0,003	0,003
5.4. B	1,7381	1	0,017	43	0,154	8,846		0,003	0,003
5.4. C	1,7122	1	0,016	43	0,145	8,445	9,020	0,003	0,003
5.5. A	2,0556	1	0,043	43	0,392	19,074		0,004	0,004
5.5. B	2,6715	1	0,033	43	0,300	11,245		0,004	0,004
5.5. C	2,2515	1	0,038	43	0,346	15,379	15,233	0,004	0,004
6.1. A	2,2760	1	0,024	43	0,218	9,575		0,003	0,003
6.1. B	2,0956	1	0,019	43	0,172	8,212		0,003	0,003
6.1. C	0,0000	1	n.d.	0	n.d.	n.d.	8,893		
7.1. A	2,0571	1	0,007	43	0,062	3,018		0,003	0,003
7.1. B	2,1006	1	0,009	43	0,080	3,829		0,003	0,003
7.1. C	2,1304	1	0,005	43	0,044	2,054	2,967	0,003	0,003

Nota: n.d.: Concentração não determinada

Tabela IV.9. Determinação do cobre nas raízes de esteva.

Amostra	Peso (g)	Factor dil.	Abs.	Recta	Conc. (mg/l)	Conc. Tot. (mg/kg)	Conc.Med. (mg/kg)	Erro da Conc. $\pm \alpha_x \times t$	Erro da Conc. Total $\pm \alpha_x \times t$
1.1. A	2,0965	1	0,074	43	0,676	32,256		0,005	0,005
1.1. B	2,1401	1	0,134	43	1,226	57,298		0,009	0,009
1.1. C	2,0814	1	0,099	43	0,905	43,500	44,352	0,007	0,007
1.2. A	2,2210	1	0,045	43	0,410	18,479		0,004	0,004
1.2. B	2,4216	1	0,063	43	0,575	23,762		0,005	0,005
1.2. C	2,5856	1	0,062	43	0,566	21,900	21,380	0,005	0,005
1.3. A	2,1395	1	0,034	43	0,310	14,470		0,004	0,004
1.3. B	2,1046	1	0,067	43	0,612	29,083		0,005	0,005
1.3. C	2,2650	1	0,078	43	0,713	31,475	25,009	0,006	0,006
1.4. A	1,7680	1	0,143	43	1,309	74,024		0,009	0,009
1.4. B	1,4079	1	0,134	43	1,226	87,097		0,009	0,009
1.4. C	0,0000	n.d	n.d	0	n.d	n.d	80,561		
2.1. A	2,1272	1	0,031	43	0,282	13,261		0,004	0,004
2.1. B	2,0312	1	0,045	43	0,410	20,206		0,004	0,004
2.1. C	2,5206	1	0,181	43	1,657	65,741	33,069	0,011	0,011
2.2. A	2,5579	1	0,013	43	0,117	4,578		0,003	0,003
2.2. B	2,4016	1	0,016	43	0,145	6,020		0,003	0,003
2.2. C	2,6608	1	0,020	43	0,181	6,812	5,803	0,003	0,003
2.3. A	2,0807	1	0,025	43	0,227	10,914		0,003	0,003
2.3. B	1,5642	1	0,027	43	0,245	15,690		0,004	0,004
2.3. C	0,0000	n.d	n.d	0	n.d	n.d	13,302		
2.4. A	2,7685	1	0,115	43	1,052	38,002		0,008	0,008
2.4. B	2,1273	1	0,122	43	1,116	52,472		0,008	0,008
2.4. C	2,5162	1	0,129	43	1,180	46,912	45,795	0,008	0,008
3.1. A	2,2818	1	0,027	43	0,245	10,756		0,004	0,004
3.1. B	1,9954	1	0,024	43	0,218	10,921		0,003	0,003
3.1. C	2,2331	1	0,053	43	0,484	21,663	14,446	0,004	0,004
3.2. A	1,8831	1	0,093	43	0,850	45,160		0,006	0,006
3.2. B	1,7978	1	0,026	43	0,236	13,141		0,003	0,003
3.2. C	1,5399	1	0,025	43	0,227	14,747	24,349	0,003	0,003
3.3. A	2,0854	1	0,043	43	0,392	18,801		0,004	0,004
3.3. B	2,1995	1	0,047	43	0,429	19,493		0,004	0,004
3.3. C	2,5205	1	0,037	43	0,337	13,374	17,223	0,004	0,004
3.4. A	2,1304	1	0,030	43	0,273	12,811		0,004	0,004
3.4. B	2,1822	1	0,052	43	0,475	21,748		0,004	0,004
3.4. C	1,9807	1	0,053	43	0,484	24,423	19,661	0,004	0,004
4.1. A	2,9955	1	0,042	43	0,383	12,783		0,004	0,004
4.1. B	2,6226	1	0,067	43	0,612	23,339		0,005	0,005
4.1. C	2,8287	n.d	n.d	0	n.d	n.d	18,061		
4.2. A	2,0014	1	0,015	43	0,135	6,766		0,003	0,003
4.2. B	2,7647	1	0,162	43	1,483	53,637		0,010	0,010
4.2. C	2,1242	1	0,047	43	0,429	20,184	26,863	0,004	0,004
4.3. A	2,0363	1	0,049	43	0,447	21,956		0,004	0,004
4.3. B	2,1571	1	0,060	43	0,548	25,401		0,005	0,005
4.3. C	0,0000	n.d	n.d	0	n.d	n.d	23,678		
5.1. A	1,9856	1	0,043	43	0,392	19,746		0,004	0,004
5.1. B	2,2780	1	0,040	43	0,365	16,005		0,004	0,004
5.1. C	2,7640	1	0,041	43	0,374	13,522	16,424	0,004	0,004
5.2. A	1,8907	1	0,034	43	0,310	16,374		0,004	0,004
5.2. B	1,8250	1	0,117	43	1,070	58,653		0,008	0,008
5.2. C	0,0000	n.d	n.d	0	n.d	n.d	37,513		
5.3. A	1,7641	1	0,028	43	0,255	14,432		0,004	0,004
5.3. B	0,0000	n.d	n.d	0	n.d	n.d			
5.3. C	0,0000	n.d	n.d	0	n.d	n.d	14,432		
5.4. A	2,8069	1	0,019	43	0,172	6,131		0,003	0,003
5.4. B	2,2526	1	0,015	43	0,135	6,012		0,003	0,003
5.4. C	2,6271	1	0,029	43	0,264	10,040	7,394	0,004	0,004
5.5. A	2,5335	1	0,027	43	0,245	9,687		0,004	0,004
5.5. B	2,7023	1	0,110	43	1,006	37,237		0,007	0,007
5.5. C	0,0000	n.d	n.d	0	n.d	n.d	23,462		
6.1. A	1,9942	1	0,019	43	0,172	8,629		0,003	0,003
6.1. B	1,9441	n.d	n.d	0	n.d	n.d			
6.1. C	2,6977	1	0,019	43	0,172	6,379	7,504	0,003	0,003
7.1. A	1,8476	1	0,007	43	0,062	3,360		0,003	0,003
7.1. B	0,0000	n.d	n.d	0	n.d	n.d			
7.1. C	0,0000	n.d	n.d	0	n.d	n.d	3,360		

Nota: n.d.: Concentração não determinada

2.2.2. RESULTADOS OBTIDOS PARA O ZINCO

Tabela IV.10. Determinação do zinco total nas amostras de solos.

Amostra	Peso (g)	Factor dil.	Abs.	Recta	Conc. (mg/l)	Conc. Tot. (mg/kg)	Conc.Med. (mg/kg)	Erro da Conc. $\pm \alpha_x \times t$	Erro da Conc. Total $\pm \alpha_x \times t$
1.1. A	2,0135	20	0,120	5	0,40	399,9		0,04	0,9
1.1. B	2,0760	16,667	0,148	5	0,50	401,7		0,05	0,8
1.1. C	2,0150	20	0,123	5	0,41	409,9	403,8	0,04	0,9
1.2. A	2,0333	20	0,088	5	0,29	286,1		0,04	0,7
1.2. B	2,0338	20	0,085	5	0,28	275,7		0,04	0,7
1.2. C	2,0432	20	0,092	5	0,30	298,5	286,8	0,04	0,8
1.3. A	2,0770	20	0,072	5	0,24	226,4		0,03	0,7
1.3. B	2,0562	20	0,078	5	0,26	249,0		0,04	0,7
1.3. C	2,0538	20	0,084	5	0,28	269,6	248,3	0,04	0,7
1.4. A	2,0335	20	0,095	5	0,32	310,1		0,04	0,8
1.4. B	2,0958	20	0,095	5	0,32	300,9	305,5	0,04	0,8
1.4. C	2,0008	0	n.d.	0	n.d.				
2.1. A	2,0020	125	0,039	11	0,13	833,5		0,04	4,6
2.1. B	1,9990	25	0,184	11	0,73	909,3	871,4	0,07	1,9
2.1. C	2,0522	0	n.d.	0	n.d.				
2.2. A	2,0516	10	0,119	11	0,46	224,7		0,05	0,5
2.2. B	2,0975	12,5	0,122	11	0,47	282,1		0,06	0,7
2.2. C	2,1294	10	0,088	19	0,68	318,1	275,0	0,03	0,3
2.3. A	1,9922	200	0,040	5	0,12	1238,8		0,03	6,2
2.3. B	1,9925	12,5	0,202	11	0,80	502,4		0,08	1,0
2.3. C	1,9140	25	0,116	11	0,45	586,1	775,8	0,05	1,3
2.4. A	2,1117	12,5	0,213	11	0,85	500,7		0,08	1,1
2.4. B	1,8159	12,5	0,179	11	0,71	486,4		0,07	0,9
2.4. C	1,9041	12,5	0,197	11	0,78	512,2	499,8	0,08	1,0
3.1. A	2,6630	20	0,110	5	0,37	276,2		0,04	0,8
3.1. B	2,3307	10	0,153	11	0,60	257,5		0,06	0,6
3.1. C	1,9018	10	0,079	5	0,26	136,4	223,4	0,04	0,4
3.2. A	1,9875	10	0,074	11	0,28	139,3		0,04	0,4
3.2. B	2,0158	10	0,080	11	0,30	149,5		0,04	0,4
3.2. C	2,0701	10	0,072	11	0,27	129,8	139,5	0,04	0,4
3.3. A	2,0020	10	0,201	11	0,80	398,0		0,08	0,8
3.3. B	2,1883	20	0,147	5	0,50	454,1		0,05	1,0
3.3. C	2,0763	20	0,120	5	0,40	387,8	413,3	0,04	0,9
3.4. A	2,1502	20	0,199	27	0,85	786,2		0,07	1,5
3.4. B	2,5485	200	0,037	5	0,11	886,8		0,03	6,2
3.4. C	2,0614	20	0,203	5	0,69	671,6	781,5	0,06	1,2
4.1. A	2,1342	20	0,119	5	0,40	374,0		0,04	0,9
4.1. B	2,0731	20	0,122	5	0,41	395,1		0,04	0,9
4.1. C	2,0017	20	0,106	5	0,35	353,4	374,2	0,04	0,8
4.2. A	2,1630	25	0,089	27	0,37	422,8		0,04	1,0
4.2. B	2,0601	25	0,081	27	0,33	401,7		0,04	1,0
4.2. C	2,0139	25	0,080	27	0,33	405,4	410,0	0,04	1,0
4.3. A	2,0755	20	0,080	27	0,33	314,7		0,04	0,8
4.3. B	2,1661	20	0,090	27	0,37	341,8		0,04	0,8
4.3. C	2,2601	20	0,081	27	0,33	292,9	316,5	0,04	0,8
5.1. A	1,2731	5	0,271	5	0,93	365,0		0,08	0,4
5.1. B	1,3427	25	0,069	5	0,22	418,2		0,03	0,9
5.1. C	1,5355	10	0,145	11	0,57	369,5	384,2	0,06	0,6
5.2. A	2,4162	10	0,173	11	0,68	282,3		0,07	0,7
5.2. B	2,4809	5	0,301	11	1,21	243,1		0,12	0,6
5.2. C	2,2532	10	0,170	11	0,67	297,3	274,2	0,07	0,7
5.3. A	2,2342	10	0,124	11	0,48	215,5		0,06	0,6
5.3. B	2,0090	10	0,115	11	0,44	221,3		0,05	0,5
5.3. C	2,2864	10	0,156	5	0,53	231,0	222,6	0,05	0,5
5.4. A	2,2401	5	0,254	5	0,87	194,2		0,07	0,4
5.4. B	2,3878	5	0,225	5	0,77	161,0		0,07	0,3
5.4. C	2,0521	5	0,216	5	0,74	179,7	178,3	0,07	0,3
5.5. A	2,0531	4	0,247	5	0,85	164,8		0,07	0,3
5.5. B	2,4608	5	0,241	5	0,82	167,6		0,07	0,4
5.5. C	2,1995	5	0,220	5	0,75	170,8	167,7	0,07	0,3
6.1. A	2,3966	25	0,064	27	0,26	268,0		0,04	0,9
6.1. B	2,2471	25	0,053	27	0,21	232,4		0,03	0,9
6.1. C	2,0635	25	0,055	27	0,22	263,8	254,7	0,03	0,9
7.1. A	2,0679	10	0,046	27	0,18	86,3		0,03	0,3
7.1. B	2,1906	5	0,098	27	0,41	92,5		0,04	0,2
7.1. C	2,0030	5	0,086	27	0,35	88,1	88,9	0,04	0,2

Nota: n.d.: Concentração não determinada

Tabela IV.11. Determinação do zinco nos solos extractável com solução de EDTA 0,01 M, pH 7,0.

Amostra	Peso (g)	Factor dil.	Abs.	Recta	Conc. (mg/l)	Conc. Tot. (mg/kg)	Conc.Med. (mg/kg)	Erro da Conc. $\pm \alpha_x \times t$	Erro da Conc. Total $\pm \alpha_x \times t$
1.1. A	5,00	10	0,107	19	0,83	82,8		0,04	0,4
1.1. B	5,00	10	0,093	19	0,72	71,7		0,03	0,3
1.1. C	5,00	10	0,093	19	0,72	71,7	75,4	0,03	0,3
1.2. A	5,00	25	0,014	19	0,09	22,6		0,02	0,5
1.2. B	5,00	10	0,028	19	0,20	20,1		0,02	0,2
1.2. C	5,00	10	0,023	19	0,16	16,2	19,6	0,02	0,2
1.3. A	5,00	10	0,034	19	0,25	24,9		0,02	0,2
1.3. B	5,00	25	0,012	19	0,07	18,6		0,02	0,5
1.3. C	5,00	25	0,012	19	0,07	18,6	20,7	0,02	0,5
1.4. A	5,00	10	0,018	19	0,12	12,2		0,02	0,2
1.4. B	5,00	10	0,013	19	0,08	8,2		0,02	0,2
1.4. C	5,00	10	0,01	19	0,06	5,9	8,8	0,02	0,2
2.1. A	5,00	12,5	0,083	19	0,64	79,7		0,03	0,4
2.1. B	5,00	10	0,09	19	0,69	69,3		0,03	0,3
2.1. C	5,00	10	0,103	19	0,80	79,6	76,2	0,03	0,3
2.2. A	5,00	10	0,029	19	0,21	20,9		0,02	0,2
2.2. B	5,00	25	0,024	19	0,17	42,4		0,02	0,6
2.2. C	5,00	25	0,01	19	0,06	14,7	26,0	0,02	0,5
2.3. A	5,00	25	0,014	20	0,10	25,3		0,02	0,5
2.3. B	5,00	25	0,017	19	0,11	28,5		0,02	0,5
2.3. C	5,00	25	0,017	20	0,13	31,3	28,4	0,02	0,5
2.4. A	5,00	10	0,176	19	1,38	137,6		0,05	0,5
2.4. B	5,00	10	0,156	19	1,22	121,7		0,05	0,5
2.4. C	5,00	10	0,146	19	1,14	113,8	124,3	0,04	0,4
3.1. A	5,00	10	0,093	19	0,72	71,7		0,03	0,3
3.1. B	5,00	10	0,082	19	0,63	63,0		0,03	0,3
3.1. C	5,00	10	0,084	19	0,65	64,6	66,4	0,03	0,3
3.2. A	5,00	10	0,02	19	0,14	13,8		0,02	0,2
3.2. B	5,00	5	0,041	19	0,30	15,2		0,02	0,1
3.2. C	5,00	5	0,039	19	0,29	14,4	14,5	0,02	0,1
3.3. A	5,00	10	0,014	19	0,09	9,0		0,02	0,2
3.3. B	5,00	5	0,032	19	0,23	11,7		0,02	0,1
3.3. C	5,00	10	0,016	19	0,11	10,6	10,4	0,02	0,2
3.4. A	5,00	5	0,09	19	0,69	34,7		0,03	0,2
3.4. B	5,00	5	0,079	19	0,61	30,3		0,03	0,1
3.4. C	5,00	10	0,037	20	0,28	28,4	31,1	0,02	0,2
4.1. A	5,00	12,5	0,048	19	0,36	45,0		0,02	0,3
4.1. B	5,00	12,5	0,043	19	0,32	40,1		0,02	0,3
4.1. C	5,00	25	0,012	19	0,07	18,6	34,6	0,02	0,5
4.2. A	5,00	25	0,047	19	0,35	88,1		0,02	0,6
4.2. B	5,00	12,5	0,077	19	0,59	73,8		0,03	0,4
4.2. C	5,00	25	0,034	19	0,25	62,3	74,7	0,02	0,6
4.3. A	5,00	10	0,087	19	0,67	67,0		0,03	0,3
4.3. B	5,00	25	0,028	19	0,20	50,4		0,02	0,6
4.3. C	5,00	25	0,016	19	0,11	26,6	48,0	0,02	0,5
5.1. A	5,00	25	0,124	19	0,96	240,8		0,04	1,0
5.1. B	5,00	25	0,108	20	0,85	212,3		0,04	0,9
5.1. C	5,00	25	0,108	19	0,84	209,0	220,7	0,04	0,9
5.2. A	5,00	25	0,066	19	0,50	125,7		0,03	0,7
5.2. B	5,00	25	0,069	19	0,53	131,7		0,03	0,7
5.2. C	5,00	10	0,153	19	1,19	119,3	125,6	0,05	0,5
5.3. A	5,00	25	0,042	19	0,31	78,1		0,02	0,6
5.3. B	5,00	25	0,038	19	0,28	70,2		0,02	0,6
5.3. C	5,00	10	0,057	19	0,43	43,2	63,8	0,03	0,3
5.4. A	5,00	5	0,054	20	0,42	21,0		0,03	0,1
5.4. B	5,00	10	0,029	20	0,22	22,1		0,02	0,2
5.4. C	5,00	25	0,009	20	0,06	15,4	19,5	0,02	0,5
5.5. A	5,00	25	0,022	20	0,17	41,3		0,02	0,5
5.5. B	5,00	10	0,059	19	0,45	44,7		0,03	0,3
5.5. C	5,00	12,5	0,035	19	0,26	32,1	39,4	0,02	0,3
6.1. A	5,00	10	0,08	19	0,61	61,4		0,03	0,3
6.1. B	5,00	10	0,066	19	0,50	50,3		0,03	0,3
6.1. C	5,00	10	0,062	19	0,47	47,1	52,9	0,03	0,3
7.1. A	5,00	10	0,032	19	0,23	23,3		0,02	0,2
7.1. B	5,00	10	0,023	19	0,16	16,2		0,02	0,2
7.1. C	5,00	50	0,006	19	0,03	13,5	17,6	0,02	1,1

Tabela IV.12. Determinação do zinco nos solos extractável com solução de acetato de amónio 0,5 M, ácido acético 0,5 M e EDTA 0,02 M, pH 4,7.

Amostra	Peso (g)	Factor dil.	Abs.	Recta	Conc. (mg/l)	Conc. Tot. (mg/kg)	Conc.Med. (mg/kg)	Erro da Conc. $\pm \alpha_x \times t$	Erro da Conc. Total $\pm \alpha_x \times t$
1.1. A	5,00	25	0,086	11	0,33	81		0,05	1
1.1. B	5,00	25	0,087	11	0,33	82		0,05	1
1.1. C	5,00	25	0,084	11	0,32	79	81	0,04	1
1.2. A	5,00	25	0,027	11	0,08	21,1		0,04	0,9
1.2. B	5,00	12,5	0,054	11	0,19	24,4		0,04	0,5
1.2. C	5,00	12,5	0,061	11	0,22	27,9	24,5	0,04	0,5
1.3. A	5,00	25	0,027	11	0,08	21,1		0,04	0,9
1.3. B	5,00	25	0,026	11	0,08	20,1		0,04	0,9
1.3. C	5,00	25	0,028	11	0,09	22,1	21,1	0,04	0,9
1.4. A	5,00	25	0,016	11	0,04	9,8		0,03	0,9
1.4. B	5,00	25	0,020	11	0,06	13,9		0,03	0,9
1.4. C	5,00	25	0,018	11	0,05	11,9	11,9	0,03	0,9
2.1. A	5,00	25	0,097	11	0,37	93		0,05	1
2.1. B	5,00	25	0,092	11	0,35	88		0,05	1
2.1. C	5,00	25	0,099	11	0,38	95	92	0,05	1
2.2. A	5,00	25	0,022	11	0,06	16,0		0,03	0,9
2.2. B	5,00	12,5	0,050	11	0,18	22,3		0,04	0,5
2.2. C	5,00	12,5	0,046	11	0,16	20,3	19,5	0,04	0,5
2.3. A	5,00	12,5	0,063	11	0,23	29,0		0,04	0,5
2.3. B	5,00	12,5	0,066	11	0,24	30,5		0,04	0,5
2.3. C	5,00	12,5	0,065	11	0,24	30,0	29,8	0,04	0,5
2.4. A	5,00	25	0,151	11	0,59	148		0,06	2
2.4. B	5,00	25	0,157	11	0,62	154		0,07	2
2.4. C	5,00	25	0,164	11	0,65	161	154	0,07	2
3.1. A	5,00	50	0,035	11	0,12	59		0,04	2
3.1. B	5,00	20	0,084	11	0,32	64		0,04	1
3.1. C	5,00	20	0,107	11	0,41	82	68	0,05	1
3.2. A	5,00	5	0,079	11	0,30	14,9		0,04	0,2
3.2. B	5,00	5	0,084	11	0,32	15,9		0,04	0,2
3.2. C	5,00	5	0,092	11	0,35	17,5	16,1	0,05	0,2
3.3. A	5,00	25	0,012	11	0,02	5,7		0,03	0,9
3.3. B	5,00	5	0,066	11	0,24	12,2		0,04	0,2
3.3. C	5,00	5	0,064	11	0,24	11,8	9,9	0,04	0,2
3.4. A	5,00	10	0,081	11	0,31	30,5		0,04	0,4
3.4. B	5,00	20	0,059	11	0,22	43,1		0,04	0,8
3.4. C	5,00	10	0,082	11	0,31	31,0	34,9	0,04	0,4
4.1. A	5,00	25	0,061	11	0,22	56		0,04	1
4.1. B	5,00	25	0,061	11	0,22	56		0,04	1
4.1. C	5,00	25	0,059	11	0,22	54	55	0,04	1
4.2. A	5,00	50	0,048	11	0,17	85		0,04	2
4.2. B	5,00	50	0,058	11	0,21	106		0,04	2
4.2. C	5,00	50	0,051	11	0,18	91	94	0,04	2
4.3. A	5,00	50	0,038	11	0,13	65		0,04	2
4.3. B	5,00	25	0,079	11	0,30	74		0,04	1
4.3. C	5,00	25	0,076	11	0,28	71	70	0,04	1
5.1. A	5,00	50	0,118	11	0,46	228		0,05	3
5.1. B	5,00	50	0,125	11	0,49	243		0,06	3
5.1. C	5,00	50	0,129	11	0,50	251	241	0,06	3
5.2. A	5,00	20	0,166	11	0,65	131		0,07	1
5.2. B	5,00	20	0,161	11	0,63	127		0,07	1
5.2. C	5,00	20	0,168	11	0,66	132	130	0,07	1
5.3. A	5,00	10	0,189	11	0,75	74,8		0,08	0,8
5.3. B	5,00	25	0,086	11	0,33	81		0,05	1
5.3. C	5,00	20	0,104	11	0,40	80	79	0,05	1
5.4. A	5,00	10	0,073	11	0,27	27,3		0,04	0,4
5.4. B	5,00	20	0,043	11	0,15	30,0		0,04	0,7
5.4. C	5,00	20	0,038	11	0,13	25,9	27,7	0,04	0,7
5.5. A	5,00	10	0,126	11	0,49	49,0		0,06	0,6
5.5. B	5,00	10	0,119	11	0,46	46,1		0,05	0,5
5.5. C	5,00	10	0,116	11	0,45	44,9	46,6	0,05	0,5
6.1. A	5,00	20	0,077	11	0,29	57,8		0,04	0,9
6.1. B	5,00	20	0,083	11	0,31	62,7		0,04	0,9
6.1. C	5,00	20	0,084	11	0,32	63,5	61,4	0,04	0,9
7.1. A	5,00	5	0,097	11	0,37	18,5		0,05	0,2
7.1. B	5,00	5	0,099	11	0,38	19,0		0,05	0,2
7.1. C	5,00	5	0,100	11	0,38	19,2	18,9	0,05	0,2

Tabela IV.13. Determinação do zinco nos solos extractável com solução de acetato de amónio 1,0 M, pH 7,0.

Amostra	Peso (g)	Factor dil.	Abs.	Recta	Conc. (mg/l)	Conc. Tot. (mg/kg)	Conc.Med. (mg/kg)	Erro da Conc. $\pm \alpha_{\alpha} \times t$	Erro da Conc. Total $\pm \alpha_{\alpha} \times t$
1.1. A	5,00	5	0,069	46	0,41	20,3		0,03	0,2
1.1. B	5,00	5	0,072	46	0,42	21,2		0,03	0,2
1.1. C	5,00	5	0,072	46	0,42	21,2	20,9	0,03	0,2
1.2. A	5,00	1	0,045	46	0,26	2,56		0,03	0,03
1.2. B	5,00	1	0,047	46	0,27	2,68		0,03	0,03
1.2. C	5,00	1	0,045	46	0,26	2,56	2,60	0,03	0,03
1.3. A	5,00	1	0,054	46	0,31	3,12		0,03	0,03
1.3. B	5,00	1	0,052	46	0,30	2,99		0,03	0,03
1.3. C	5,00	1	0,050	46	0,29	2,87	2,99	0,03	0,03
1.4. A	5,00	1	0,011	46	0,04	0,44		0,02	0,02
1.4. B	5,00	1	0,012	46	0,05	0,50		0,02	0,02
1.4. C	5,00	1	0,010	46	0,04	0,37	0,44	0,02	0,02
2.1. A	5,00	12,5	0,046	46	0,26	32,7		0,03	0,3
2.1. B	5,00	5	0,110	46	0,66	33,1		0,04	0,2
2.1. C	5,00	5	0,106	46	0,64	31,8	32,5	0,04	0,2
2.2. A	5,00	1	0,031	46	0,17	1,68		0,02	0,02
2.2. B	5,00	1	0,054	46	0,31	3,12		0,03	0,03
2.2. C	5,00	1	0,045	46	0,26	2,56	2,45	0,03	0,03
2.3. A	5,00	1	0,079	46	0,47	4,68		0,03	0,03
2.3. B	5,00	1	0,083	46	0,49	4,93		0,04	0,04
2.3. C	5,00	1	0,082	46	0,49	4,86	4,82	0,03	0,03
2.4. A	5,00	12,5	0,067	46	0,39	49,1		0,03	0,4
2.4. B	5,00	10	0,078	46	0,46	46,1		0,03	0,3
2.4. C	5,00	12,5	0,066	46	0,39	48,3	47,9	0,03	0,4
3.1. A	5,00	5	0,060	46	0,35	17,5		0,03	0,1
3.1. B	5,00	5	0,061	46	0,36	17,8		0,03	0,1
3.1. C	5,00	5	0,062	46	0,36	18,1	17,8	0,03	0,1
3.2. A	5,00	1	0,037	46	0,21	2,06		0,02	0,02
3.2. B	5,00	1	0,032	46	0,17	1,75		0,02	0,02
3.2. C	5,00	1	0,035	46	0,19	1,93	1,91	0,02	0,02
3.3. A	5,00	1	0,057	46	0,33	3,30		0,03	0,03
3.3. B	5,00	1	0,055	46	0,32	3,18		0,03	0,03
3.3. C	5,00	1	0,057	46	0,33	3,30	3,26	0,03	0,03
3.4. A	5,00	1	0,143	46	0,87	8,67		0,05	0,05
3.4. B	5,00	1	0,150	46	0,91	9,11		0,06	0,06
3.4. C	5,00	1	0,152	46	0,92	9,23	9,00	0,06	0,06
4.1. A	5,00	1	0,101	46	0,60	6,05		0,04	0,04
4.1. B	5,00	1	0,111	46	0,67	6,67		0,04	0,04
4.1. C	5,00	1	0,131	46	0,79	7,92	6,88	0,05	0,05
4.2. A	5,00	5	0,067	46	0,39	19,6		0,03	0,2
4.2. B	5,00	10	0,033	46	0,18	18,1		0,02	0,2
4.2. C	5,00	5	0,061	46	0,36	17,8	18,5	0,03	0,1
4.3. A	5,00	10	0,037	46	0,21	20,6		0,02	0,2
4.3. B	5,00	5	0,052	46	0,30	15,0		0,03	0,1
4.3. C	5,00	5	0,068	46	0,40	20,0	18,5	0,03	0,2
5.1. A	5,00	12,5	0,089	46	0,53	66,3		0,04	0,5
5.1. B	5,00	12,5	0,091	46	0,54	67,8		0,04	0,5
5.1. C	5,00	12,5	0,091	46	0,54	67,8	67,3	0,04	0,5
5.2. A	5,00	12,5	0,061	46	0,36	44,4		0,03	0,4
5.2. B	5,00	12,5	0,062	46	0,36	45,2		0,03	0,4
5.2. C	5,00	12,5	0,055	46	0,32	39,7	43,1	0,03	0,4
5.3. A	5,00	5	0,066	46	0,39	19,3		0,03	0,2
5.3. B	5,00	5	0,062	46	0,36	18,1		0,03	0,1
5.3. C	5,00	5	0,065	46	0,38	19,0	18,8	0,03	0,2
5.4. A	5,00	1	0,061	46	0,36	3,55		0,03	0,03
5.4. B	5,00	1	0,061	46	0,36	3,55		0,03	0,03
5.4. C	5,00	1	0,079	46	0,47	4,68	3,93	0,03	0,03
5.5. A	5,00	1	0,115	46	0,69	6,92		0,04	0,04
5.5. B	5,00	1	0,111	46	0,67	6,67		0,04	0,04
5.5. C	5,00	1	0,121	46	0,73	7,30	6,96	0,05	0,05
6.1. A	5,00	1	0,162	46	0,99	9,86		0,06	0,06
6.1. B	5,00	1	0,158	46	0,96	9,61		0,06	0,06
6.1. C	5,00	1	0,171	46	1,04	10,42	9,96	0,06	0,06
7.1. A	5,00	1	0,027	46	0,14	1,43		0,02	0,02
7.1. B	5,00	1	0,026	46	0,14	1,37		0,02	0,02
7.1. C	5,00	1	0,027	46	0,14	1,43	1,41	0,02	0,02

Tabela IV.14. Determinação do zinco nos solos extractável com solução de cloreto de cálcio 0,01 M, pH 7,0.

Amostra	Peso (g)	Factor dil.	Abs.	Recta	Conc. (mg/l)	Conc. Tot. (mg/kg)	Conc.Med. (mg/kg)	Erro da Conc. $\pm \alpha_x \times t$	Erro da Conc. Total $\pm \alpha_x \times t$
1.1. A	5	25	0,035	35	0,15	37,5		0,02	0,6
1.1. B	5	25	0,031	35	0,13	32,5		0,02	0,6
1.1. C	5	25	0,034	35	0,14	36,2	35,4	0,02	0,6
1.2. A	5	1	0,125	35	0,60	5,97		0,04	0,04
1.2. B	5	1	0,116	35	0,55	5,52		0,04	0,04
1.2. C	5	1	0,110	35	0,52	5,22	5,57	0,04	0,04
1.3. A	5	1	0,096	35	0,45	4,53		0,04	0,04
1.3. B	5	1	0,102	35	0,48	4,82		0,04	0,04
1.3. C	5	1	0,082	35	0,38	3,83	4,39	0,03	0,03
1.4. A	5	1	0,010	35	0,03	0,26		0,02	0,02
1.4. B	5	1	0,004	35	0,00	-0,04		0,02	0,02
1.4. C	5	1	0,004	35	0,00	-0,04	0,06	0,02	0,02
2.1. A	5	25	0,056	35	0,25	63,5		0,03	0,7
2.1. B	5	10	0,128	35	0,61	61,1		0,04	0,4
2.1. C	5	10	0,133	35	0,64	63,6	62,8	0,04	0,4
2.2. A	5	1	0,211	35	1,02	10,23		0,07	0,07
2.2. B	5	1	0,220	35	1,07	10,68		0,07	0,07
2.2. C	5	1	0,181	35	0,87	8,74	9,89	0,06	0,06
2.3. A	5	1	0,201	35	0,97	9,74		0,06	0,06
2.3. B	5	1	0,196	35	0,95	9,49		0,06	0,06
2.3. C	5	1	0,206	35	1,00	9,98	9,74	0,06	0,06
2.4. A	5	25	0,093	35	0,44	109,4		0,03	0,9
2.4. B	5	25	0,104	35	0,49	123,1		0,04	0,9
2.4. C	5	25	0,098	35	0,46	115,6	116,1	0,04	0,9
3.1. A	5	25	0,035	35	0,15	37,5		0,02	0,6
3.1. B	5	25	0,036	35	0,15	38,7		0,02	0,6
3.1. C	5	25	0,037	35	0,16	40,0	38,7	0,02	0,6
3.2. A	5	1	0,232	35	1,13	11,28		0,07	0,07
3.2. B	5	1	0,235	35	1,14	11,42		0,07	0,07
3.2. C	5	1	0,221	35	1,07	10,73	11,14	0,07	0,07
3.3. A	5	1	0,183	35	0,88	8,84		0,06	0,06
3.3. B	5	1	0,199	35	0,96	9,64		0,06	0,06
3.3. C	5	1	0,198	35	0,96	9,59	9,36	0,06	0,06
3.4. A	5	10	0,057	35	0,26	25,9		0,03	0,3
3.4. B	5	10	0,058	35	0,26	26,4		0,03	0,3
3.4. C	5	10	0,056	35	0,25	25,4	25,9	0,03	0,3
4.1. A	5	12,5	0,045	35	0,20	24,9		0,03	0,3
4.1. B	5	12,5	0,036	35	0,15	19,4		0,02	0,3
4.1. C	5	12,5	0,026	35	0,11	13,2	19,2	0,02	0,3
4.2. A	5	10	0,071	35	0,33	32,9		0,03	0,3
4.2. B	5	10	0,065	35	0,30	29,9		0,03	0,3
4.2. C	5	10	0,052	35	0,23	23,4	28,7	0,03	0,3
4.3. A	5	10	0,065	35	0,30	29,9		0,03	0,3
4.3. B	5	10	0,060	35	0,27	27,4		0,03	0,3
4.3. C	5	10	0,085	35	0,40	39,8	32,4	0,03	0,3
5.1. A	5	25	0,096	35	0,45	113,2		0,04	0,9
5.1. B	5	25	0,091	35	0,43	107,0		0,03	0,9
5.1. C	5	25	0,083	35	0,39	97,0	105,7	0,03	0,8
5.2. A	5	25	0,082	35	0,38	95,8		0,03	0,8
5.2. B	5	25	0,078	35	0,36	90,8		0,03	0,8
5.2. C	5	25	0,065	35	0,30	74,7	87,1	0,03	0,7
5.3. A	5	10	0,097	35	0,46	45,8		0,04	0,4
5.3. B	5	10	0,113	35	0,54	53,7		0,04	0,4
5.3. C	5	10	0,101	35	0,48	47,7	49,1	0,04	0,4
5.4. A	5	1	0,216	35	1,05	10,5		0,07	0,1
5.4. B	5	5	0,072	35	0,33	16,7		0,03	0,2
5.4. C	5	1	0,224	35	1,09	10,9	12,7	0,07	0,1
5.5. A	5	10	0,054	35	0,24	24,4		0,03	0,3
5.5. B	5	10	0,053	35	0,24	23,9		0,03	0,3
5.5. C	5	10	0,054	35	0,24	24,4	24,3	0,03	0,3
6.1. A	5	10	0,079	35	0,37	36,8		0,03	0,3
6.1. B	5	10	0,069	35	0,32	31,9		0,03	0,3
6.1. C	5	10	0,072	35	0,33	33,4	34,0	0,03	0,3
7.1. A	5	1	0,055	35	0,25	2,49		0,03	0,03
7.1. B	5	1	0,058	35	0,26	2,64		0,03	0,03
7.1. C	5	1	0,061	35	0,28	2,79	2,64	0,03	0,03

Tabela IV.15. Determinação do zinco nas folhas de esteva.

Amostra	Peso (g)	Factor dil.	Abs.	Recta	Conc. (mg/l)	Conc. Tot. (mg/kg)	Conc.Med. (mg/kg)	Erro da Conc. $\pm \alpha_x \times t$	Erro da Conc. Total $\pm \alpha_x \times t$
1.1. A	2,1979	10	0,119	30	0,54	247,3		0,03	0,3
1.1. B	2,1009	10	0,091	30	0,41	195,7		0,03	0,3
1.1. C	2,1559	10	0,100	30	0,45	210,4	217,8	0,03	0,3
1.2. A	2,0591	10	0,097	30	0,44	213,4		0,03	0,3
1.2. B	2,0501	10	0,090	30	0,41	198,2		0,03	0,3
1.2. C	2,1244	10	0,089	30	0,40	189,1	200,2	0,03	0,3
1.3. A	2,2233	10	0,098	30	0,44	199,8		0,03	0,3
1.3. B	2,0663	10	0,088	30	0,40	192,1		0,03	0,3
1.3. C	2,1953	10	0,089	30	0,40	183,0	191,6	0,03	0,3
1.4. A	2,1063	10	0,044	30	0,19	89,7		0,02	0,2
1.4. B	2,0157	10	0,046	30	0,20	98,5		0,02	0,2
1.4. C	2,3113	10	0,064	30	0,28	122,7	103,6	0,02	0,2
2.1. A	2,1110	10	0,092	30	0,42	197,0		0,03	0,3
2.1. B	2,2073	10	0,101	30	0,46	207,7		0,03	0,3
2.1. C	2,2909	10	0,113	30	0,52	224,8	209,8	0,03	0,3
2.2. A	2,2493	10	0,075	30	0,34	149,2		0,02	0,2
2.2. B	2,2996	10	0,075	30	0,34	145,9		0,02	0,2
2.2. C	2,1122	10	0,068	30	0,30	143,2	146,1	0,02	0,2
2.3. A	2,0556	10	0,065	30	0,29	140,2		0,02	0,2
2.3. B	2,0532	10	0,068	30	0,30	147,3		0,02	0,2
2.3. C	2,1771	10	0,067	30	0,30	136,7	141,4	0,02	0,2
2.4. A	2,0763	10	0,068	30	0,30	145,7		0,02	0,2
2.4. B	2,0791	10	0,064	30	0,28	136,4		0,02	0,2
2.4. C	2,0838	10	0,064	30	0,28	136,1	139,4	0,02	0,2
3.1. A	2,0934	10	0,102	30	0,46	221,2		0,03	0,3
3.1. B	2,4013	10	0,130	30	0,60	248,0		0,03	0,3
3.1. C	2,1979	10	0,097	30	0,44	200,0	223,0	0,03	0,3
3.2. A	2,1637	10	0,120	30	0,55	253,3		0,03	0,3
3.2. B	2,1244	10	0,111	30	0,51	238,0		0,03	0,3
3.2. C	2,0735	10	0,138	30	0,63	305,4	265,6	0,03	0,3
3.3. A	2,1590	10	0,055	30	0,24	111,6		0,02	0,2
3.3. B	2,1147	10	0,044	30	0,19	89,4		0,02	0,2
3.3. C	2,3578	10	0,052	30	0,23	96,2	99,1	0,02	0,2
3.4. A	2,2870	10	0,086	30	0,39	169,4		0,03	0,3
3.4. B	2,1755	10	0,085	30	0,38	175,9		0,03	0,3
3.4. C	2,1088	10	0,081	30	0,36	172,5	172,6	0,02	0,2
4.1. A	2,1165	25	0,037	30	0,16	184,2		0,02	0,5
4.1. B	2,1311	10	0,074	30	0,33	155,2		0,02	0,2
4.1. C	2,1587	10	0,066	30	0,29	135,7	158,4	0,02	0,2
4.2. A	2,1177	10	0,089	30	0,40	189,7		0,03	0,3
4.2. B	2,0787	10	0,115	30	0,52	252,3		0,03	0,3
4.2. C	2,0762	10	0,080	30	0,36	173,0	205,0	0,02	0,2
4.3. A	2,1082	10	0,097	30	0,44	208,5		0,03	0,3
4.3. B	2,2254	10	0,090	30	0,41	182,6		0,03	0,3
4.3. C	2,1783	10	0,064	30	0,28	130,2	173,7	0,02	0,2
5.1. A	2,1830	12,5	0,121	30	0,55	316,6		0,03	0,4
5.1. B	2,1610	10	0,134	30	0,61	284,3		0,03	0,3
5.1. C	2,0960	10	0,156	30	0,72	342,7	314,5	0,04	0,4
5.2. A	2,1640	12,5	0,109	29	0,49	285,8		0,05	0,6
5.2. B	2,1170	12,5	0,090	29	0,41	239,6		0,04	0,5
5.2. C	2,2884	12,5	0,133	29	0,61	331,6	285,7	0,06	0,7
5.3. A	2,1524	12,5	0,098	29	0,44	257,4		0,04	0,6
5.3. B	2,1145	12,5	0,098	29	0,44	262,0		0,04	0,6
5.3. C	2,0778	12,5	0,076	29	0,34	204,7	241,4	0,04	0,5
5.4. A	2,2845	12,5	0,083	29	0,37	204,1		0,04	0,5
5.4. B	2,2998	12,5	0,093	29	0,42	228,2		0,04	0,5
5.4. C	2,1297	12,5	0,064	29	0,28	166,7	199,7	0,04	0,5
5.5. A	2,0621	12,5	0,054	29	0,24	143,8		0,03	0,4
5.5. B	2,0044	12,5	0,055	29	0,24	150,9		0,03	0,4
5.5. C	2,1259	12,5	0,060	29	0,27	156,0	150,2	0,04	0,4
6.1. A	2,1465	25	0,048	29	0,21	243,6		0,03	0,8
6.1. B	2,0637	12,5	0,096	29	0,43	262,8		0,04	0,6
6.1. C	2,0771	12,5	0,085	29	0,38	230,1	245,5	0,04	0,5
7.1. A	2,1261	5	0,068	29	0,30	71,2		0,04	0,2
7.1. B	2,2465	5	0,088	29	0,40	88,2		0,04	0,2
7.1. C	2,2147	5	0,057	29	0,25	56,7	72,1	0,03	0,2

Tabela IV.16. Determinação do zinco nos caules de esteva.

Amostra	Peso (g)	Factor dil.	Abs.	Recta	Conc. (mg/l)	Conc. Tot. (mg/kg)	Conc.Med. (mg/kg)	Erro da Conc. $\pm \alpha_x \times t$	Erro da Conc. Total $\pm \alpha_x \times t$
1.1. A	2,7428	1	0,204	45	1,18	43,02		0,08	0,08
1.1. B	2,0643	1	0,113	45	0,64	31,04		0,05	0,05
1.1. C	2,1643	1	0,126	45	0,72	33,17	35,74	0,05	0,05
1.2. A	2,0756	1	0,182	45	1,05	50,57		0,07	0,07
1.2. B	2,0874	1	0,176	45	1,01	48,58		0,07	0,07
1.2. C	2,0733	1	0,063	45	0,34	16,62	38,59	0,03	0,03
1.3. A	2,0902	1	0,183	45	1,06	50,50		0,07	0,07
1.3. B	2,1290	1	0,186	45	1,07	50,41		0,08	0,08
1.3. C	2,1201	5	0,054	45	0,29	68,7	56,5	0,03	0,16
1.4. A	2,2349	1	0,053	45	0,29	12,77		0,03	0,03
1.4. B	2,2387	1	0,068	45	0,37	16,72		0,04	0,04
1.4. C	2,3802	1	0,100	45	0,56	23,69	17,72	0,05	0,05
2.1. A	2,1564	1	0,208	45	1,20	55,82		0,08	0,08
2.1. B	1,9167	1	0,196	45	1,13	59,09		0,08	0,08
2.1. C	2,2172	1	0,148	45	0,85	38,25	51,05	0,06	0,06
2.2. A	2,3168	1	0,122	45	0,69	29,96		0,05	0,05
2.2. B	2,0336	1	0,118	45	0,67	32,97		0,05	0,05
2.2. C	2,2995	1	0,129	45	0,74	31,99	31,64	0,05	0,05
2.3. A	2,0786	1	0,086	45	0,48	23,13		0,04	0,04
2.3. B	2,4110	1	0,129	45	0,74	30,51		0,05	0,05
2.3. C	2,2418	1	0,126	45	0,72	32,02	28,56	0,05	0,05
2.4. A	2,5735	5	0,056	45	0,30	58,9		0,03	0,2
2.4. B	2,3520	5	0,06	45	0,33	69,5		0,03	0,2
2.4. C	2,3840	5	0,051	45	0,27	57,4	61,9	0,03	0,2
3.1. A	2,0945	5	0,06	45	0,33	78,0		0,03	0,2
3.1. B	2,0730	0	n.d.	0	n.d.				
3.1. C	2,0672	10	0,027	45	0,13	63,5	70,8	0,03	0,3
3.2. A	2,1254	10	0,038	45	0,20	92,5		0,03	0,3
3.2. B	2,0953	5	0,09	45	0,50	120,4		0,04	0,2
3.2. C	2,1208	10	0,037	45	0,19	89,9	100,9	0,03	0,3
3.3. A	2,1157	1	0,103	45	0,58	27,5		0,05	0,05
3.3. B	2,0915	1	0,105	45	0,59	28,4		0,05	0,05
3.3. C	2,1134	1	0,11	45	0,62	29,5	28,4	0,05	0,05
3.4. A	2,0614	5	0,071	45	0,39	95,1		0,04	0,2
3.4. B	2,0015	5	0,04	45	0,21	52,1		0,03	0,1
3.4. C	2,1933	0	n.d.	0	n.d.		73,6		
4.1. A	1,9970	5	0,068	45	0,37	93,7		0,04	0,2
4.1. B	1,9241	5	0,075	45	0,42	108,0		0,04	0,2
4.1. C	2,0124	0	n.d.	0	n.d.		100,9		
4.2. A	2,0920	5	0,089	0	0,50	119,2		0,04	0,2
4.2. B	1,9687	5	0,063	45	0,34	87,5		0,03	0,2
4.2. C	1,9597	5	0,076	45	0,42	107,6	104,8	0,04	0,2
4.3. A	2,0245	1	0,088	45	0,49	24,3		0,04	0,04
4.3. B	2,2775	1	0,095	45	0,53	23,5		0,04	0,04
4.3. C	1,9218	1	0,156	45	0,90	46,6	31,5	0,06	0,06
5.1. A	2,1546	10	0,045	45	0,24	110,5		0,03	0,3
5.1. B	2,1358	10	0,072	45	0,40	186,3		0,04	0,4
5.1. C	2,4283	10	0,067	45	0,37	151,7	149,5	0,04	0,4
5.2. A	2,0215	5	0,07	45	0,39	95,5		0,04	0,2
5.2. B	2,0912	5	0,067	45	0,37	88,1		0,04	0,2
5.2. C	2,3466	5	0,102	45	0,58	122,7	102,1	0,05	0,2
5.3. A	2,2256	10	0,046	45	0,24	109,6		0,03	0,3
5.3. B	2,1535	10	0,045	45	0,24	110,5		0,03	0,3
5.3. C	2,1207	10	0,044	45	0,23	109,4	109,8	0,03	0,3
5.4. A	2,3245	10	0,046	45	0,24	104,9		0,03	0,3
5.4. B	1,7381	10	0,028	45	0,14	79,0		0,03	0,3
5.4. C	1,7122	10	0,027	45	0,13	76,7	86,9	0,03	0,3
5.5. A	2,0556	10	0,047	45	0,25	121,5		0,03	0,3
5.5. B	2,6715	10	0,058	45	0,31	117,9		0,03	0,3
5.5. C	2,2515	10	0,041	45	0,21	95,2	111,5	0,03	0,3
6.1. A	2,2760	5	0,121	45	0,69	151,2		0,05	0,3
6.1. B	2,0956	5	0,083	45	0,46	110,5		0,04	0,2
6.1. C	n.d.	0	n.d.	0	n.d.		130,8		
7.1. A	2,0571	1	0,119	45	0,68	32,88		0,05	0,05
7.1. B	2,1006	1	0,157	45	0,90	42,92		0,06	0,06
7.1. C	2,1304	1	0,066	45	0,36	17,01	30,94	0,03	0,03

Nota: n.d.: Concentração não determinada

Tabela IV.17. Determinação do zinco nas raízes de esteva.

Amostra	Peso (g)	Factor dil.	Abs.	Recta	Conc. (mg/l)	Conc. Tot. (mg/kg)	Conc.Med. (mg/kg)	Erro da Conc. $\pm \alpha_x \times t$	Erro da Conc. Total $\pm \alpha_x \times t$
1.1. A	2,0965	1	0,087	45	0,49	23,22		0,04	0,04
1.1. B	2,1401	5	0,062	45	0,34	79,13		0,03	0,17
1.1. C	2,0814	1	0,182	45	1,05	50,43	50,93	0,07	0,07
1.2. A	2,2210	1	0,125	45	0,71	32,05		0,05	0,05
1.2. B	2,4216	1	0,167	45	0,96	39,67		0,07	0,07
1.2. C	2,5856	1	0,091	45	0,51	19,74	30,49	0,04	0,04
1.3. A	2,1395	1	0,078	45	0,43	20,26		0,04	0,04
1.3. B	2,1046	1	0,128	45	0,73	34,67		0,05	0,05
1.3. C	2,2650	1	0,125	45	0,71	31,43	28,79	0,05	0,05
1.4. A	1,7680	1	0,082	45	0,46	25,86		0,04	0,04
1.4. B	1,4079	1	0,059	45	0,32	22,79		0,03	0,03
1.4. C	0,0000	0	n.d.	0	n.d.		24,33		
2.1. A	2,1272	1	0,114	45	0,65	30,40		0,05	0,05
2.1. B	2,0312	1	0,085	45	0,47	23,38		0,04	0,04
2.1. C	2,5206	5	0,062	45	0,34	67,18	40,32	0,03	0,17
2.2. A	2,5579	1	0,067	45	0,37	14,40		0,04	0,04
2.2. B	2,4016	1	0,210	45	1,22	50,61		0,08	0,08
2.2. C	2,6608	1	0,158	45	0,91	34,10	33,04	0,07	0,07
2.3. A	2,0807	1	0,092	45	0,52	24,82		0,04	0,04
2.3. B	1,5642	1	0,069	45	0,38	24,30		0,04	0,04
2.3. C	0,0000	0	n.d.	0	n.d.		24,56		
2.4. A	2,7685	1	0,144	45	0,82	29,78		0,06	0,06
2.4. B	2,1273	1	0,122	45	0,69	32,63		0,05	0,05
2.4. C	2,5162	1	0,190	45	1,10	43,60	35,34	0,08	0,08
3.1. A	2,2818	1	0,120	45	0,68	29,90		0,05	0,05
3.1. B	1,9954	1	0,186	45	1,07	53,79		0,08	0,08
3.1. C	2,2331	1	0,187	45	1,08	48,33	44,01	0,08	0,08
3.2. A	1,8831	1	0,184	45	1,06	56,37		0,07	0,07
3.2. B	1,7978	1	0,097	45	0,55	30,37		0,04	0,04
3.2. C	1,5399	1	0,113	45	0,64	41,61	42,78	0,05	0,05
3.3. A	2,0854	1	0,115	45	0,65	31,30		0,05	0,05
3.3. B	2,1995	1	0,096	45	0,54	24,56		0,04	0,04
3.3. C	2,5205	1	0,085	45	0,47	18,84	24,90	0,04	0,04
3.4. A	2,1304	1	0,144	45	0,82	38,70		0,06	0,06
3.4. B	2,1822	1	0,126	45	0,72	32,90		0,05	0,05
3.4. C	1,9807	1	0,142	45	0,81	41,03	37,54	0,06	0,06
4.1. A	2,9955	1	0,144	45	0,82	27,52		0,06	0,06
4.1. B	2,6226	1	0,103	45	0,58	22,18		0,05	0,05
4.1. C	2,8287	1	0,143	45	0,82	28,94	26,21	0,06	0,06
4.2. A	2,0014	1	0,065	45	0,36	17,81		0,03	0,03
4.2. B	2,7647	5	0,059	45	0,32	58,04		0,03	0,16
4.2. C	2,1242	1	0,146	45	0,84	39,37	38,41	0,06	0,06
4.3. A	2,0363	1	0,070	45	0,39	18,96		0,04	0,04
4.3. B	2,1571	1	0,156	45	0,90	41,52		0,06	0,06
4.3. C	0,0000	0	n.d.	0	n.d.		30,24		
5.1. A	1,9856	1	0,180	45	1,04	52,26		0,07	0,07
5.1. B	2,2780	5	0,055	45	0,30	65,24		0,03	0,16
5.1. C	2,7640	1	0,144	45	0,82	29,83	49,11	0,06	0,06
5.2. A	1,8907	1	0,139	45	0,79	42,04		0,06	0,06
5.2. B	1,8250	1	0,193	45	1,11	61,08		0,08	0,08
5.2. C	0,0000	0	n.d.	0	n.d.		51,56		
5.3. A	1,7641	2,5	0,115	45	0,65	92,49		0,05	0,13
5.3. B	0,0000	0	n.d.	0	n.d.				
5.3. C	0,0000	0	n.d.	0	n.d.		92,49		
5.4. A	2,8069	1	0,077	45	0,43	15,23		0,04	0,04
5.4. B	2,2526	1	0,080	45	0,45	19,77		0,04	0,04
5.4. C	2,6271	1	0,092	45	0,52	19,66	18,22	0,04	0,04
5.5. A	2,5335	1	0,203	45	1,17	46,34		0,08	0,08
5.5. B	2,7023	1	0,193	45	1,11	41,25		0,08	0,08
5.5. C	0,0000	0	n.d.	0	n.d.		43,80		
6.1. A	1,9942	1	0,095	45	0,53	26,79		0,04	0,04
6.1. B	1,9441	0	n.d.	0	n.d.				
6.1. C	2,6977	1	0,106	45	0,60	22,22	24,50	0,05	0,05
7.1. A	1,8476	1	0,134	45	0,77	41,42		0,06	0,06
7.1. B	0,0000	0	n.d.	0	n.d.				
7.1. C	0,0000	0	n.d.	0	n.d.		41,42		

Nota: n.d.: Concentração não determinada

2.2.3. RESULTADOS OBTIDOS PARA O MANGANÊS

Tabela IV.18. Determinação do manganês total nas amostras de solos.

Amostra	Peso (g)	Factor dil.	Abs.	Recta	Conc. (mg/l)	Conc. Tot. (mg/kg)	Conc.Med. (mg/kg)	Erro da Conc. $\pm \alpha_x \times t$	Erro da Conc. Total $\pm \alpha_x \times t$
1.1. A	2,0135	20,00	0,067	4	0,30	298,7		0,01	0,2
1.1. B	2,0760	16,67	0,085	4	0,38	307,4		0,01	0,2
1.1. C	2,0150	20,00	0,067	4	0,30	298,5	301,5	0,01	0,2
1.2. A	2,0333	20,00	0,223	4	1,10	1084,8		0,02	0,4
1.2. B	2,0338	20,00	0,164	4	0,74	731,1		0,01	0,3
1.2. C	2,0432	20,00	0,154	4	0,70	683,1	833,0	0,01	0,3
1.3. A	2,0770	20,00	0,084	4	0,38	364,3		0,01	0,2
1.3. B	2,0562	20,00	0,094	4	0,42	412,4		0,01	0,2
1.3. C	2,0538	20,00	0,089	4	0,40	390,7	389,1	0,01	0,2
1.4. A	2,0335	20,00	0,055	4	0,25	241,8		0,01	0,2
1.4. B	2,0958	20,00	0,057	4	0,26	243,4		0,01	0,2
1.4. C	2,0008	n.d.	n.d.	0	n.d.	n.d.	242,6		
2.1. A	2,0020	12,50	0,188	14	1,06	659,4		0,01	0,1
2.1. B	1,9990	25,00	0,112	14	0,63	785,0		0,01	0,2
2.1. C	2,0522	10,00	0,019	18	1,9	920	788	0,5	5
2.2. A	2,0516	10,00	0,043	14	0,24	116,4		0,01	0,1
2.2. B	2,0975	12,50	0,047	14	0,26	155,8		0,01	0,1
2.2. C	2,1294	10,00	0,004	18	0,6	276	183	0,5	5
2.3. A	1,9922	20,00	0,137	4	0,6203	622,7		0,01	0,3
2.3. B	1,9925	12,50	0,098	14	0,5488	344,3		0,007	0,09
2.3. C	1,9140	25,00	0,049	14	0,2726	356,1	441,0	0,005	0,1
2.4. A	2,1117	12,50	0,030	14	0,1655	97,97		0,005	0,06
2.4. B	1,8159	12,50	0,028	14	0,1543	106,21		0,005	0,06
2.4. C	1,9041	12,50	0,028	14	0,1543	101,29	101,83	0,005	0,06
3.1. A	2,6630	20,00	0,029	4	0,1273	95,6		0,008	0,2
3.1. B	2,3307	10,00	0,045	14	0,2501	107,31		0,005	0,05
3.1. C	1,9018	20,00	0,024	4	0,1044	109,8	104,2	0,008	0,2
3.2. A	1,9875	10,00	0,026	14	0,143	71,95		0,005	0,05
3.2. B	2,0158	10,00	0,054	14	0,301	149,22		0,005	0,05
3.2. C	2,0701	10,00	0,028	14	0,154	74,54	98,57	0,005	0,05
3.3. A	2,0020	n.d.	n.d.	0	n.d.	n.d.			
3.3. B	2,1883	20,00	0,025	4	0,109	99,6		0,008	0,2
3.3. C	2,0763	20,00	0,022	4	0,095	91,8	95,7	0,008	0,2
3.4. A	2,1502	10,00	0,032	26	0,170	79,1		0,006	0,1
3.4. B	2,5485	20,00	0,021	4	0,091	71,2		0,008	0,2
3.4. C	2,0614	20,00	0,018	4	0,077	74,7	75,0	0,008	0,2
4.1. A	2,1342	20,00	0,190	4	0,86	808,0		0,02	0,3
4.1. B	2,0731	20,00	0,164	4	0,74	717,3		0,01	0,3
4.1. C	2,0017	20,00	0,175	4	0,79	793,1	772,8	0,01	0,3
4.2. A	2,1630	200,00	0,174	26	0,92	8468		0,01	3
4.2. B	2,0601	250,00	0,220	26	1,16	14047		0,02	4
4.2. C	2,0139	250,00	0,114	26	0,60	7457	9990	0,01	2
4.3. A	2,0755	20,00	0,152	26	0,80	771,2		0,01	0,2
4.3. B	2,1661	20,00	0,158	26	0,83	768,0		0,01	0,2
4.3. C	2,2601	20,00	0,162	26	0,85	754,7	764,6	0,01	0,3
5.1. A	1,2731	50,00	0,066	4	0,296	1163,3		0,009	0,4
5.1. B	1,3427	125,00	0,026	4	0,114	1058		0,008	1
5.1. C	1,5355	n.d.	n.d.	0	n.d.	n.d.	1110		
5.2. A	2,4162	10,00	0,181	14	1,02	420,7		0,01	0,1
5.2. B	2,4809	62,50	0,032	14	0,177	445,4		0,005	0,3
5.2. C	2,2532	10,00	0,165	14	0,93	411,2	425,8	0,01	0,1
5.3. A	2,2342	10,00	0,184	14	1,03	462,6		0,01	0,1
5.3. B	2,0090	10,00	0,111	14	0,622	309,7		0,008	0,1
5.3. C	2,2864	10,00	0,168	4	0,76	333,2	368,5	0,01	0,1
5.4. A	2,2401	25,00	0,087	4	0,39	437,5		0,01	0,2
5.4. B	2,3878	50,00	0,043	4	0,191	400,4		0,008	0,4
5.4. C	2,0521	62,50	0,030	4	0,132	401,4	413,1	0,008	0,5
5.5. A	2,0531	50,00	0,079	4	0,36	865,8		0,01	0,5
5.5. B	2,4608	125	0,045	4	0,200	1017		0,008	1
5.5. C	2,1995	25,00	0,170	4	0,77	876,2	920	0,01	0,4
6.1. A	2,3966	25,00	0,061	26	0,322	336,2		0,007	0,2
6.1. B	2,2471	25,00	0,064	26	0,338	376,2		0,007	0,2
6.1. C	2,0635	25,00	0,071	26	0,375	454,2	388,9	0,008	0,2
7.1. A	2,0679	50,00	0,056	26	0,296	715,9		0,007	0,4
7.1. B	2,1906	20,00	0,165	26	0,87	793,0		0,01	0,3
7.1. C	2,0030	20,00	0,129	26	0,68	678,5	729,2	0,01	0,2

Nota: n.d.: Concentração não determinada

Tabela IV.19. Determinação do manganês nos solos extractável com solução de EDTA 0,01 M, pH 7,0.

Amostra	Peso (g)	Factor dil.	Abs.	Recta	Conc. (mg/l)	Conc. Tot. (mg/kg)	Conc.Med. (mg/kg)	Erro da Conc. $\pm \alpha_x \times t$	Erro da Conc. Total $\pm \alpha_x \times t$
1.1. A	5,00	1	0,086	16	9,0	89,8		0,3	0,3
1.1. B	5,00	1	0,077	16	8,0	80,5		0,2	0,2
1.1. C	5,00	1	0,071	16	7,4	74,3	81,5	0,2	0,2
1.2. A	5,00	5	0,044	16	4,6	231		0,2	1
1.2. B	5,00	50	0,039	15	0,337	168,5		0,004	0,2
1.2. C	5,00	1	0,158	16	16,5	164,5	188	0,4	0,4
1.3. A	5,00	10	0,124	15	1,069	106,9		0,008	0,1
1.3. B	5,00	25	0,043	15	0,372	92,9		0,004	0,1
1.3. C	5,00	25	0,036	15	0,311	77,8	92,5	0,004	0,1
1.4. A	5,00	1	0,026	17	1,8	18,4		0,2	0,2
1.4. B	5,00	1	0,024	17	1,7	17,0		0,2	0,2
1.4. C	5,00	1	0,017	17	1,2	12,1	15,8	0,2	0,2
2.1. A	5,00	25	0,090	15	0,776	194,1		0,006	0,1
2.1. B	5,00	1	0,104	18	9,3	92,5		0,7	0,7
2.1. C	5,00	1	0,067	16	7,0	70,1	118,9	0,2	0,2
2.2. A	5,00	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.			
2.2. B	5,00	1	0,016	18	1,6	16,3		0,5	0,5
2.2. C	5,00	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	16,3		
2.3. A	5,00	25	0,048	15	0,415	103,6		0,004	0,1
2.3. B	5,00	25	0,039	15	0,337	84,3		0,004	0,1
2.3. C	5,00	25	0,036	15	0,311	77,8	88,6	0,004	0,1
2.4. A	5,00	1	0,005	18	0,7	6,7		0,5	0,5
2.4. B	5,00	1	0,010	18	1,1	11,1		0,5	0,5
2.4. C	5,00	1	0,008	18	0,9	9,3	9,1	0,5	0,5
3.1. A	5,00	1	0,047	16	4,9	49,4		0,2	0,2
3.1. B	5,00	1	0,035	16	3,7	36,9		0,2	0,2
3.1. C	5,00	1	0,042	18	3,9	38,8	41,7	0,5	0,5
3.2. A	5,00	1	0,015	16	1,6	16,2		0,2	0,2
3.2. B	5,00	5	0,024	15	0,208	10,395		0,003	0,02
3.2. C	5,00	5	0,024	15	0,208	10,395	12,3	0,003	0,02
3.3. A	5,00	1	0,005	18	0,7	6,7		0,5	0,5
3.3. B	5,00	5	0,010	15	0,087	4,365		0,003	0,02
3.3. C	5,00	1	0,005	18	0,7	6,7	6,0	0,5	0,5
3.4. A	5,00	5	0,036	15	0,311	15,56		0,004	0,02
3.4. B	5,00	5	0,029	15	0,251	12,55		0,003	0,02
3.4. C	5,00	10	0,018	15	0,156	15,62	14,58	0,003	0,03
4.1. A	5,00	12,5	0,170	15	1,47	183,1		0,01	0,1
4.1. B	5,00	12,5	0,108	15	0,931	116,40		0,007	0,08
4.1. C	5,00	25	0,025	15	0,217	54,13	117,9	0,003	0,08
4.2. A	5,00	12,5	0,054	17	3,8	475		0,3	3
4.2. B	5,00	25	0,112	15	0,966	241,4		0,007	0,2
4.2. C	5,00	25	0,066	15	0,570	142,4	286	0,005	0,1
4.3. A	5,00	25	0,080	15	0,690	172,5		0,005	0,1
4.3. B	5,00	25	0,047	15	0,406	101,5		0,004	0,1
4.3. C	5,00	25	0,022	15	0,191	47,65	107,2	0,003	0,08
5.1. A	5,00	12,5	0,031	16	3,3	410		0,2	2
5.1. B	5,00	25	0,125	15	1,078	269,4		0,008	0,2
5.1. C	5,00	25	0,089	15	0,768	191,9	290	0,006	0,1
5.2. A	5,00	25	0,054	15	0,466	116,6		0,004	0,1
5.2. B	5,00	25	0,051	15	0,440	110,1		0,004	0,1
5.2. C	5,00	1	0,109	17	7,6	76,5	101,0	0,4	0,4
5.3. A	5,00	25	0,028	15	0,242	60,58		0,003	0,09
5.3. B	5,00	25	0,020	15	0,173	43,35		0,003	0,08
5.3. C	5,00	1	0,035	16	3,7	36,9	47,0	0,2	0,2
5.4. A	5,00	5	0,028	15	0,242	12,12		0,003	0,02
5.4. B	5,00	10	0,013	15	0,113	11,31		0,003	0,03
5.4. C	5,00	25	0,005	15	0,044	11,08	11,50	0,003	0,08
5.5. A	5,00	25	0,078	15	0,673	168,2		0,005	0,1
5.5. B	5,00	1	0,123	17	8,6	86,3		0,5	0,5
5.5. C	5,00	12,5	0,063	15	0,544	68,0	107,5	0,005	0,1
6.1. A	5,00	10	0,054	15	0,466	46,62		0,004	0,04
6.1. B	5,00	10	0,042	15	0,363	36,29		0,004	0,04
6.1. C	5,00	10	0,037	15	0,320	31,98	38,30	0,004	0,04
7.1. A	5,00	25	0,097	15	0,837	209,1		0,006	0,2
7.1. B	5,00	50	0,042	15	0,363	181,5		0,004	0,2
7.1. C	5,00	50	0,048	15	0,415	207,3	199,3	0,004	0,2

Nota: n.d.. Concentração não determinada

Tabela IV.20. Determinação do manganês nos solos extractável com mistura de acetato de amónio 0,5 M, ácido acético 0,5 M e EDTA 0,02 M, pH 4,7.

Amostra	Peso (g)	Factor dil.	Abs.	Recta	Conc. (mg/l)	Conc. Tot. (mg/kg)	Conc.Med. (mg/kg)	Erro da Conc. $\pm \alpha_x \times t$	Erro da Conc. Total $\pm \alpha_x \times t$
1.1. A	5,00	25	0,081	13	0,462	115,5		0,005	0,1
1.1. B	5,00	25	0,076	13	0,433	108,4		0,005	0,1
1.1. C	5,00	25	0,071	13	0,405	101,2	108,4	0,005	0,1
1.2. A	5,00	250	0,022	13	0,124	310,0		0,004	0,9
1.2. B	5,00	156,25	0,039	14	0,216	337,9		0,005	0,8
1.2. C	5,00	125	0,048	12	0,274	341,9	329,9	0,006	0,7
1.3. A	5,00	25	0,107	13	0,611	152,8		0,006	0,1
1.3. B	5,00	25	0,095	13	0,542	135,6		0,005	0,1
1.3. C	5,00	25	0,110	13	0,628	157,1	148,5	0,006	0,1
1.4. A	5,00	25	0,033	12	0,186	46,6		0,005	0,1
1.4. B	5,00	25	0,036	12	0,204	51,0		0,006	0,1
1.4. C	5,00	25	0,037	12	0,210	52,4	50,0	0,006	0,1
2.1. A	5,00	25	0,194	14	1,09	272,5		0,01	0,3
2.1. B	5,00	25	0,210	12	1,21	303,4		0,01	0,4
2.1. C	5,00	125	0,046	12	0,262	327,4	301,1	0,006	0,7
2.2. A	5,00	25	0,021	12	0,117	29,2		0,005	0,1
2.2. B	5,00	12,5	0,038	12	0,215	26,9		0,006	0,1
2.2. C	5,00	12,5	0,041	12	0,233	29,1	28,4	0,006	0,1
2.3. A	5,00	62,5	0,046	12	0,262	163,7		0,006	0,4
2.3. B	5,00	62,5	0,049	12	0,279	174,6		0,006	0,4
2.3. C	5,00	125	0,023	13	0,130	162,1	166,8	0,004	0,5
2.4. A	5,00	25	0,007	13	0,038	9,5		0,004	0,1
2.4. B	5,00	25	0,008	14	0,042	10,4		0,005	0,1
2.4. C	5,00	25	0,008	14	0,042	10,4	10,1	0,005	0,1
3.1. A	5,00	20	0,019	12	0,105	21,0		0,005	0,1
3.1. B	5,00	20	0,049	12	0,279	55,9		0,006	0,1
3.1. C	5,00	20	0,056	12	0,320	64,0	47,0	0,006	0,1
3.2. A	5,00	5	0,044	12	0,250	12,52		0,006	0,03
3.2. B	5,00	5	0,057	12	0,326	16,29		0,006	0,03
3.2. C	5,00	5	0,048	12	0,274	13,68	14,16	0,006	0,03
3.3. A	5,00	10	0,032	13	0,181	18,13		0,004	0,04
3.3. B	5,00	5	0,022	12	0,123	6,13		0,005	0,03
3.3. C	5,00	5	0,022	12	0,123	6,13	10,13	0,005	0,03
3.4. A	5,00	10	0,027	12	0,152	15,2		0,005	0,1
3.4. B	5,00	20	0,016	12	0,088	17,6		0,005	0,1
3.4. C	5,00	10	0,027	12	0,152	15,2	16,0	0,005	0,1
4.1. A	5,00	25	0,203	12	1,17	293,3		0,01	0,3
4.1. B	5,00	25	0,212	12	1,23	306,3		0,01	0,4
4.1. C	5,00	25	0,198	12	1,14	286,0	295,2	0,01	0,3
4.2. A	5,00	250	0,066	12	0,378	944,9		0,007	1,6
4.2. B	5,00	250	0,081	12	0,465	1162,6		0,007	1,8
4.2. C	5,00	250	0,073	12	0,419	1046,5	1051,3	0,007	1,7
4.3. A	5,00	50	0,092	12	0,529	264,4		0,008	0,4
4.3. B	5,00	250	0,022	13	0,124	310,0		0,004	0,9
4.3. C	5,00	25	0,200	14	1,12	280,9	285,1	0,01	0,3
5.1. A	5,00	50	0,191	12	1,10	551,7		0,01	0,7
5.1. B	5,00	50	0,214	12	1,24	618,4		0,01	0,7
5.1. C	5,00	50	0,213	12	1,23	615,5	595,2	0,01	0,7
5.2. A	5,00	20	0,161	12	0,93	185,9		0,01	0,2
5.2. B	5,00	20	0,145	12	0,84	167,3		0,01	0,2
5.2. C	5,00	20	0,149	12	0,86	171,9	175,0	0,01	0,2
5.3. A	5,00	20	0,063	12	0,361	72,1		0,006	0,1
5.3. B	5,00	25	0,071	13	0,405	101,2		0,005	0,1
5.3. C	5,00	20	0,070	12	0,401	80,2	84,5	0,007	0,1
5.4. A	5,00	10	0,028	14	0,154	15,43		0,005	0,05
5.4. B	5,00	20	0,014	12	0,076	15,2		0,005	0,1
5.4. C	5,00	20	0,014	12	0,076	15,2	15,3	0,005	0,1
5.5. A	5,00	100	0,089	12	0,511	511,4		0,008	0,8
5.5. B	5,00	125	0,038	14	0,211	263,3		0,005	0,6
5.5. C	5,00	125	0,036	13	0,204	255,3	343,3	0,004	0,5
6.1. A	5,00	20	0,049	12	0,279	55,9		0,006	0,1
6.1. B	5,00	20	0,053	12	0,303	60,5		0,006	0,1
6.1. C	5,00	20	0,053	12	0,303	60,5	59,0	0,006	0,1
7.1. A	5,00	50	0,141	12	0,81	406,6		0,01	0,5
7.1. B	5,00	50	0,140	12	0,81	403,7		0,01	0,5
7.1. C	5,00	50	0,155	12	0,89	447,2	419,2	0,01	0,5

Tabela IV.21. Determinação do manganês nos solos extractável com solução de acetato de amónio 1,0 M, pH 7,0.

Amostra	Peso (g)	Factor dil.	Abs.	Recta	Conc. (mg/l)	Conc. Tot. (mg/kg)	Conc.Med. (mg/kg)	Erro da Conc. $\pm \alpha_x \times t$	Erro da Conc. Total $\pm \alpha_x \times t$
1.1. A	5,00	10	0,049	48	0,22	22,4		0,01	0,1
1.1. B	5,00	25	0,022	48	0,10	25,2		0,01	0,3
1.1. C	5,00	5	0,100	48	0,46	22,9	23,5	0,01	0,07
1.2. A	5,00	1	0,179	48	0,82	8,20		0,02	0,02
1.2. B	5,00	1	0,178	48	0,82	8,15		0,02	0,02
1.2. C	5,00	1	0,187	48	0,86	8,56	8,30	0,02	0,02
1.3. A	5,00	1	0,063	48	0,29	2,88		0,01	0,01
1.3. B	5,00	1	0,057	48	0,26	2,61		0,01	0,01
1.3. C	5,00	1	0,061	48	0,28	2,79	2,76	0,01	0,01
1.4. A	5,00	1	0,069	48	0,32	3,16		0,01	0,01
1.4. B	5,00	1	0,070	48	0,32	3,21		0,01	0,01
1.4. C	5,00	1	0,066	48	0,30	3,02	3,13	0,01	0,01
2.1. A	5,00	12,5	0,046	48	0,21	26,3		0,01	0,1
2.1. B	5,00	12,5	0,047	48	0,22	26,9		0,01	0,1
2.1. C	5,00	12,5	0,047	48	0,22	26,9	26,7	0,01	0,1
2.2. A	5,00	1	0,095	48	0,44	4,35		0,01	0,01
2.2. B	5,00	1	0,118	48	0,54	5,40		0,02	0,02
2.2. C	5,00	1	0,142	48	0,65	6,50	5,42	0,02	0,02
2.3. A	5,00	25	0,020	48	0,09	22,90		0,01	0,2
2.3. B	5,00	5	0,099	48	0,45	22,67		0,01	0,07
2.3. C	5,00	12,5	0,040	48	0,18	22,90	22,82	0,01	0,13
2.4. A	5,00	5	0,025	48	0,11	5,72		0,01	0,05
2.4. B	5,00	12,5	0,010	48	0,05	5,7		0,01	0,1
2.4. C	5,00	5	0,025	48	0,11	5,72	5,7	0,01	0,05
3.1. A	5,00	10	0,045	48	0,21	20,6		0,01	0,1
3.1. B	5,00	12,5	0,036	48	0,16	20,6		0,01	0,1
3.1. C	5,00	5	0,085	48	0,39	19,46	20,2	0,01	0,06
3.2. A	5,00	1	0,108	48	0,49	4,95		0,01	0,01
3.2. B	5,00	1	0,106	48	0,49	4,85		0,01	0,01
3.2. C	5,00	1	0,102	48	0,47	4,67	4,82	0,01	0,01
3.3. A	5,00	1	0,060	48	0,27	2,75		0,01	0,01
3.3. B	5,00	1	0,059	48	0,27	2,70		0,01	0,01
3.3. C	5,00	1	0,059	48	0,27	2,70	2,72	0,01	0,01
3.4. A	5,00	5	0,046	48	0,21	10,53		0,01	0,05
3.4. B	5,00	1	0,195	48	0,89	8,93		0,02	0,02
3.4. C	5,00	1	0,191	48	0,87	8,75	9,40	0,02	0,02
4.1. A	5,00	25	0,025	48	0,11	28,6		0,01	0,3
4.1. B	5,00	25	0,022	48	0,10	25,2		0,01	0,3
4.1. C	5,00	25	0,027	48	0,12	30,9	28,2	0,01	0,3
4.2. A	5,00	12,5	0,067	48	0,31	38,4		0,01	0,1
4.2. B	5,00	12,5	0,066	48	0,30	37,8		0,01	0,1
4.2. C	5,00	12,5	0,063	48	0,29	36,1	37,4	0,01	0,1
4.3. A	5,00	25	0,063	48	0,29	72,1		0,01	0,3
4.3. B	5,00	25	0,042	48	0,19	48,1		0,01	0,3
4.3. C	5,00	12,5	0,109	48	0,50	62,4	60,9	0,01	0,2
5.1. A	5,00	12,5	0,065	48	0,30	37,2		0,01	0,1
5.1. B	5,00	12,5	0,062	48	0,28	35,5		0,01	0,1
5.1. C	5,00	12,5	0,068	48	0,31	38,9	37,2	0,01	0,1
5.2. A	5,00	5	0,210	48	0,96	48,1		0,02	0,1
5.2. B	5,00	5	0,214	48	0,98	49,0		0,02	0,1
5.2. C	5,00	5	0,183	48	0,84	41,9	46,3	0,02	0,1
5.3. A	5,00	5	0,100	48	0,46	22,90		0,01	0,07
5.3. B	5,00	5	0,098	48	0,45	22,44		0,01	0,07
5.3. C	5,00	5	0,096	48	0,44	21,98	22,44	0,01	0,07
5.4. A	5,00	5	0,030	48	0,14	6,87		0,01	0,05
5.4. B	5,00	5	0,026	48	0,12	5,95		0,01	0,05
5.4. C	5,00	5	0,030	48	0,14	6,87	6,56	0,01	0,05
5.5. A	5,00	5	0,133	48	0,61	30,45		0,02	0,08
5.5. B	5,00	5	0,124	48	0,57	28,39		0,02	0,08
5.5. C	5,00	5	0,149	48	0,68	34,11	30,98	0,02	0,09
6.1. A	5,00	12,5	0,031	48	0,14	17,7		0,01	0,1
6.1. B	5,00	12,5	0,028	48	0,13	16,0		0,01	0,1
6.1. C	5,00	12,5	0,031	48	0,14	17,7	17,2	0,01	0,1
7.1. A	5,00	5	0,108	48	0,49	24,73		0,01	0,07
7.1. B	5,00	5	0,108	48	0,49	24,73		0,01	0,07
7.1. C	5,00	5	0,100	48	0,46	22,90	24,12	0,01	0,07

Tabela IV.22. Determinação do manganês nos solos extractável com solução de cloreto de cálcio 0,01 M, pH 7,0.

Amostra	Peso (g)	Factor dil.	Abs.	Recta	Conc. (mg/l)	Conc. Tot. (mg/kg)	Conc.Med. (mg/kg)	Erro da Conc. $\pm \alpha_x \times t$	Erro da Conc. Total $\pm \alpha_x \times t$
1.1. A	5,00	1	0,039	33	2,26	22,60		0,07	0,07
1.1. B	5,00	1	0,032	33	1,85	18,46		0,07	0,07
1.1. C	5,00	1	0,036	33	2,08	20,83	20,63	0,07	0,07
1.2. A	5,00	1	0,137	34	0,77	7,69		0,03	0,03
1.2. B	5,00	1	0,123	34	0,69	6,90		0,03	0,03
1.2. C	5,00	1	0,111	34	0,62	6,22	6,93	0,03	0,03
1.3. A	5,00	1	0,032	34	0,18	1,76		0,02	0,02
1.3. B	5,00	1	0,032	34	0,18	1,76		0,02	0,02
1.3. C	5,00	1	0,025	34	0,14	1,36	1,62	0,02	0,02
1.4. A	5,00	1	0,016	34	0,09	0,85		0,02	0,02
1.4. B	5,00	1	0,014	34	0,07	0,74		0,02	0,02
1.4. C	5,00	1	0,011	34	0,06	0,57	0,72	0,02	0,02
2.1. A	5,00	1	0,049	33	2,85	28,51		0,07	0,07
2.1. B	5,00	1	0,047	33	2,73	27,33		0,07	0,07
2.1. C	5,00	1	0,047	33	2,73	27,33	27,72	0,07	0,07
2.2. A	5,00	1	0,024	33	1,37	13,73		0,07	0,07
2.2. B	5,00	1	0,023	33	1,31	13,14		0,07	0,07
2.2. C	5,00	1	0,019	33	1,08	10,78	12,55	0,07	0,07
2.3. A	5,00	1	0,037	33	2,14	21,42		0,07	0,07
2.3. B	5,00	1	0,038	33	2,20	22,01		0,07	0,07
2.3. C	5,00	1	0,040	33	2,32	23,19	22,21	0,07	0,07
2.4. A	5,00	1	0,142	34	0,80	7,97		0,03	0,03
2.4. B	5,00	1	0,148	34	0,83	8,31		0,04	0,04
2.4. C	5,00	1	0,148	34	0,83	8,31	8,19	0,04	0,04
3.1. A	5,00	25	0,018	34	0,10	24,1		0,02	0,4
3.1. B	5,00	25	0,016	34	0,09	21,3		0,02	0,4
3.1. C	5,00	25	0,019	34	0,10	25,5	23,7	0,02	0,4
3.2. A	5,00	1	0,155	34	0,87	8,70		0,04	0,04
3.2. B	5,00	1	0,137	34	0,77	7,69		0,03	0,03
3.2. C	5,00	1	0,165	34	0,93	9,27	8,55	0,04	0,04
3.3. A	5,00	1	0,071	34	0,40	3,96		0,02	0,02
3.3. B	5,00	1	0,066	34	0,37	3,68		0,02	0,02
3.3. C	5,00	1	0,068	34	0,38	3,79	3,81	0,02	0,02
3.4. A	5,00	1	0,193	32	1,05	10,47		0,01	0,01
3.4. B	5,00	1	0,191	32	1,04	10,37		0,01	0,01
3.4. C	5,00	1	0,184	32	1,00	9,98	10,27	0,01	0,01
4.1. A	5,00	1	0,064	33	3,74	37,38		0,08	0,08
4.1. B	5,00	1	0,051	33	2,97	29,69		0,07	0,07
4.1. C	5,00	1	0,035	33	2,02	20,24	29,10	0,07	0,07
4.2. A	5,00	1	0,040	33	2,32	23,19		0,07	0,07
4.2. B	5,00	1	0,038	33	2,20	22,01		0,07	0,07
4.2. C	5,00	1	0,029	33	1,67	16,69	20,63	0,07	0,07
4.3. A	5,00	1	0,085	33	4,98	49,79		0,08	0,08
4.3. B	5,00	1	0,075	33	4,39	43,88		0,08	0,08
4.3. C	5,00	1	0,108	33	6,34	63,38	52,35	0,09	0,09
5.1. A	5,00	1	0,057	33	3,32	33,24		0,07	0,07
5.1. B	5,00	1	0,055	33	3,21	32,06		0,07	0,07
5.1. C	5,00	1	0,051	33	2,97	29,69	31,66	0,07	0,07
5.2. A	5,00	1	0,079	33	4,62	46,24		0,08	0,08
5.2. B	5,00	1	0,075	33	4,39	43,88		0,08	0,08
5.2. C	5,00	1	0,063	33	3,68	36,78	42,30	0,08	0,08
5.3. A	5,00	1	0,036	33	2,08	20,83		0,07	0,07
5.3. B	5,00	1	0,040	33	2,32	23,19		0,07	0,07
5.3. C	5,00	1	0,036	33	2,08	20,83	21,61	0,07	0,07
5.4. A	5,00	1	0,126	34	0,71	7,06		0,03	0,03
5.4. B	5,00	1	0,158	34	0,89	8,87		0,04	0,04
5.4. C	5,00	1	0,125	34	0,70	7,01	7,65	0,03	0,03
5.5. A	5,00	1	0,061	33	3,56	35,60		0,08	0,08
5.5. B	5,00	1	0,057	33	3,32	33,24		0,07	0,07
5.5. C	5,00	1	0,062	33	3,62	36,19	35,01	0,08	0,08
6.1. A	5,00	1	0,030	33	1,73	17,28		0,07	0,07
6.1. B	5,00	1	0,026	33	1,49	14,92		0,07	0,07
6.1. C	5,00	1	0,028	33	1,61	16,10	16,10	0,07	0,07
7.1. A	5,00	1	0,028	33	1,61	16,10		0,07	0,07
7.1. B	5,00	1	0,031	33	1,79	17,87		0,07	0,07
7.1. C	5,00	1	0,033	33	1,91	19,05	17,67	0,07	0,07

Tabela IV.23. Determinação do manganês nas folhas de esteva.

Amostra	Peso (g)	Factor dil.	Abs.	Recta	Conc. (mg/l)	Conc. Tot. (mg/kg)	Conc.Med. (mg/kg)	Erro da Conc. $\pm\alpha_x \times t$	Erro da Conc. Total $\pm\alpha_x \times t$
1.1. A	2,1979	10	0,164	31	0,86	389,7		0,01	0,1
1.1. B	2,1009	10	0,159	31	0,83	395,1		0,01	0,1
1.1. C	2,1559	10	0,132	31	0,69	319,2	368,0	0,01	0,1
1.2. A	2,0591	10	0,176	31	0,92	446,6		0,02	0,2
1.2. B	2,0501	10	0,142	31	0,74	361,3		0,01	0,1
1.2. C	2,1244	10	0,126	31	0,66	309,1	372,3	0,01	0,1
1.3. A	2,2233	10	0,089	31	0,46	207,8		0,01	0,1
1.3. B	2,0663	10	0,170	31	0,89	429,8		0,01	0,1
1.3. C	2,1953	10	0,159	31	0,83	378,2	338,6	0,01	0,1
1.4. A	2,1063	50	0,065	31	0,34	797,2		0,01	0,4
1.4. B	2,0157	50	0,062	31	0,32	793,9		0,01	0,4
1.4. C	2,3113	50	0,096	31	0,50	1079,2	890,1	0,01	0,5
2.1. A	2,1110	10	0,134	31	0,70	331,0		0,01	0,1
2.1. B	2,2073	10	0,122	31	0,64	287,9		0,01	0,1
2.1. C	2,2909	10	0,177	31	0,92	403,7	340,9	0,02	0,2
2.2. A	2,2493	10	0,158	31	0,82	366,7		0,01	0,1
2.2. B	2,2996	10	0,160	31	0,84	363,3		0,01	0,1
2.2. C	2,1122	10	0,148	31	0,77	365,6	365,2	0,01	0,1
2.3. A	2,0556	10	0,055	31	0,28	137,8		0,01	0,1
2.3. B	2,0532	10	0,037	31	0,19	91,8		0,01	0,1
2.3. C	2,1771	10	0,051	31	0,26	120,4	116,7	0,01	0,1
2.4. A	2,0763	10	0,116	31	0,60	290,9		0,01	0,1
2.4. B	2,0791	10	0,104	31	0,54	260,2		0,01	0,1
2.4. C	2,0838	10	0,097	31	0,50	241,9	264,3	0,01	0,1
3.1. A	2,0934	10	0,146	31	0,76	363,9		0,01	0,1
3.1. B	2,4013	10	0,184	31	0,96	400,5		0,02	0,2
3.1. C	2,1979	10	0,147	31	0,77	349,0	371,1	0,01	0,1
3.2. A	2,1637	10	0,214	31	1,12	517,4		0,02	0,2
3.2. B	2,1244	10	0,172	31	0,90	423,0		0,01	0,1
3.2. C	2,0735	10	0,190	31	0,99	479,0	473,1	0,02	0,2
3.3. A	2,1590	10	0,106	31	0,55	255,4		0,01	0,1
3.3. B	2,1147	10	0,095	31	0,49	233,4		0,01	0,1
3.3. C	2,3578	10	0,144	31	0,75	318,6	269,2	0,01	0,1
3.4. A	2,2870	10	0,154	31	0,80	351,5		0,01	0,1
3.4. B	2,1755	10	0,127	31	0,66	304,2		0,01	0,1
3.4. C	2,1088	10	0,154	31	0,80	381,2	345,6	0,01	0,1
4.1. A	2,1165	25	0,111	31	0,58	682,4		0,01	0,3
4.1. B	2,1311	10	0,260	31	1,36	638,8		0,02	0,2
4.1. C	2,1587	10	0,266	31	1,39	645,2	655,5	0,02	0,2
4.2. A	2,1177	10	0,180	31	0,94	444,2		0,02	0,2
4.2. B	2,0787	10	0,204	31	1,07	513,2		0,02	0,2
4.2. C	2,0762	10	0,154	31	0,80	387,2	448,2	0,01	0,1
4.3. A	2,1082	50	0,116	31	0,60	1432,6		0,01	0,6
4.3. B	2,2254	50	0,086	31	0,45	1002,7		0,01	0,5
4.3. C	2,1783	50	0,067	31	0,35	795,0	1076,7	0,01	0,4
5.1. A	2,1830	50	0,106	31	0,55	1263,0		0,01	0,5
5.1. B	2,1610	50	0,131	31	0,68	1580,1		0,01	0,6
5.1. C	2,0960	50	0,109	31	0,57	1353,1	1398,7	0,01	0,5
5.2. A	2,1640	50	0,106	31	0,55	1274,1		0,01	0,5
5.2. B	2,1170	50	0,086	31	0,45	1054,0		0,01	0,5
5.2. C	2,2884	50	0,118	31	0,61	1342,7	1223,6	0,01	0,6
5.3. A	2,1524	12,5	0,275	31	1,44	836,4		0,02	0,3
5.3. B	2,1145	12,5	0,262	31	1,37	811,0		0,02	0,3
5.3. C	2,0778	12,5	0,191	31	1,00	600,7	749,3	0,02	0,2
5.4. A	2,2845	50	0,112	31	0,58	1276,0		0,01	0,5
5.4. B	2,2998	50	0,123	31	0,64	1393,3		0,01	0,6
5.4. C	2,1297	50	0,098	31	0,51	1195,9	1288,4	0,01	0,5
5.5. A	2,0621	12,5	0,180	31	0,94	570,2		0,02	0,2
5.5. B	2,0044	12,5	0,152	31	0,79	494,8		0,01	0,2
5.5. C	2,1259	12,5	0,146	31	0,76	447,9	504,3	0,01	0,2
6.1. A	2,1465	25	0,124	31	0,65	752,5		0,01	0,3
6.1. B	2,0637	12,5	0,200	31	1,05	633,4		0,02	0,2
6.1. C	2,0771	12,5	0,216	31	1,13	680,0	688,6	0,02	0,2
7.1. A	2,1261	100	0,031	31	0,16	738,6		0,01	0,7
7.1. B	2,2465	20	0,160	31	0,84	743,8		0,01	0,3
7.1. C	2,2147	20	0,144	31	0,75	678,4	720,3	0,01	0,3

Tabela IV.24. Determinação do manganês nos caules de esteva.

Amostra	Peso (g)	Factor dil.	Abs.	Recta	Conc. (mg/l)	Conc. Tot. (mg/kg)	Conc.Med. (mg/kg)	Erro da Conc. $\pm \alpha_x \times t$	Erro da Conc. Total $\pm \alpha_x \times t$
1.1. A	2,7428	1	0,039	44	3,44	125,5		0,09	0,1
1.1. B	2,0643	1	0,027	44	2,38	115,1		0,08	0,1
1.1. C	2,1643	1	0,024	44	2,11	97,4	112,7	0,08	0,1
1.2. A	2,0756	1	0,023	44	2,02	97,3		0,08	0,1
1.2. B	2,0874	1	0,025	44	2,20	105,3		0,08	0,1
1.2. C	2,0733	1	0,027	44	2,38	114,6	105,7	0,08	0,1
1.3. A	2,0902	1	0,015	44	1,31	62,5		0,08	0,1
1.3. B	2,1290	1	0,022	44	1,93	90,7		0,08	0,1
1.3. C	2,1201	1	0,037	44	3,27	154,0	102,4	0,09	0,1
1.4. A	2,2349	1	0,048	44	4,2	189,9		0,1	0,1
1.4. B	2,2387	1	0,059	44	5,2	233,3		0,1	0,1
1.4. C	2,3802	1	0,072	44	6,4	268,1	230,4	0,1	0,1
2.1. A	2,1564	1	0,033	44	2,91	134,9		0,09	0,1
2.1. B	1,9167	1	0,03	44	2,64	137,9		0,09	0,1
2.1. C	2,2172	1	0,018	44	1,57	71,0	114,6	0,08	0,1
2.2. A	2,3168	1	0,061	44	5,4	233,1		0,1	0,1
2.2. B	2,0336	1	0,036	44	3,18	156,2		0,09	0,1
2.2. C	2,2995	1	0,038	44	3,35	145,9	178,4	0,09	0,1
2.3. A	2,0786	1	0,005	44	0,42	20,1		0,08	0,1
2.3. B	2,4110	1	0,008	44	0,68	28,4		0,08	0,1
2.3. C	2,2418	1	0,007	44	0,60	26,5	25,0	0,08	0,1
2.4. A	2,5735	1	0,028	44	2,46	95,8		0,09	0,1
2.4. B	2,3520	1	0,036	44	3,18	135,0		0,09	0,1
2.4. C	2,3840	1	0,031	44	2,73	114,6	115,1	0,09	0,1
3.1. A	2,0945	1	0,032	44	2,82	134,6		0,09	0,1
3.1. B	2,0730	1	0,031	44	2,73	131,8		0,09	0,1
3.1. C	2,0672	1	0,026	44	2,29	110,6	125,7	0,08	0,1
3.2. A	2,1254	1	0,037	44	3,27	153,6		0,09	0,1
3.2. B	2,0953	1	0,035	44	3,09	147,3		0,09	0,1
3.2. C	2,1208	1	0,033	44	2,91	137,2	146,0	0,09	0,1
3.3. A	2,1157	1	0,024	44	2,11	99,6		0,08	0,1
3.3. B	2,0915	1	0,027	44	2,38	113,6		0,08	0,1
3.3. C	2,1134	1	0,036	44	3,18	150,3	121,2	0,09	0,1
3.4. A	2,0614	1	0,028	44	2,46	119,5		0,09	0,1
3.4. B	2,0015	1	0,031	44	2,73	136,5		0,09	0,1
3.4. C	2,1933	1	n.d.	0	n.d.	n.d.	128,0		
4.1. A	1,9970	1	0,066	44	5,8	292,8		0,1	0,1
4.1. B	1,9241	1	0,06	44	5,3	276,1		0,1	0,1
4.1. C	2,0124	1	0,075	44	6,6	330,3	299,7	0,1	0,1
4.2. A	2,0920	1	0,038	44	3,35	160,3		0,09	0,1
4.2. B	1,9687	1	0,034	44	3,00	152,3		0,09	0,1
4.2. C	1,9597	1	0,028	44	2,46	125,7	146,1	0,09	0,1
4.3. A	2,0245	1	0,056	44	5,0	244,8		0,1	0,1
4.3. B	2,2775	1	0,068	44	6,0	264,5		0,1	0,1
4.3. C	1,9218	1	0,056	44	5,0	257,9	255,7	0,1	0,1
5.1. A	2,1546	1	0,089	44	7,9	366,4		0,1	0,1
5.1. B	2,1358	1	0,083	44	7,4	344,6		0,1	0,1
5.1. C	2,4283	1	0,1	44	8,9	365,4	358,8	0,1	0,1
5.2. A	2,0215	1	0,07	44	6,2	306,8		0,1	0,1
5.2. B	2,0912	1	0,078	44	6,9	330,6		0,1	0,1
5.2. C	2,3466	1	0,084	44	7,4	317,4	318,3	0,1	0,1
5.3. A	2,2256	1	0,07	44	6,2	278,7		0,1	0,1
5.3. B	2,1535	1	0,061	44	5,4	250,8		0,1	0,1
5.3. C	2,1207	1	0,077	44	6,8	321,9	283,8	0,1	0,1
5.4. A	2,3245	1	0,081	44	7,2	308,9		0,1	0,1
5.4. B	1,7381	1	0,041	44	3,62	208,3		0,09	0,1
5.4. C	1,7122	1	0,055	44	4,9	284,3	267,2	0,1	0,1
5.5. A	2,0556	1	0,056	44	5,0	241,1		0,1	0,1
5.5. B	2,6715	1	0,095	44	8,4	315,5		0,1	0,1
5.5. C	2,2515	1	0,058	44	5,1	228,0	261,5	0,1	0,1
6.1. A	2,2760	1	0,061	44	5,4	237,3		0,1	0,1
6.1. B	2,0956	1	0,054	44	4,8	228,0		0,1	0,1
6.1. C	0,0000	1	n.d.	0	n.d.	n.d.	232,7		
7.1. A	2,0571	1	0,055	44	4,9	236,6		0,1	0,1
7.1. B	2,1006	1	0,057	44	5,0	240,2		0,1	0,1
7.1. C	2,1304	1	0,041	44	3,62	170,0	215,6	0,09	0,1

Nota: n.d.: Concentração não determinada

Tabela IV.25. Determinação do manganês nas raízes de esteva.

Amostra	Peso (g)	Factor dil.	Abs.	Recta	Conc. (mg/l)	Conc. Tot. (mg/kg)	Conc.Med. (mg/kg)	Erro da Conc. $\pm \alpha_x \times t$	Erro da Conc. Total $\pm \alpha_x \times t$
1.1. A	2,0965	1	0,030	44	2,6	126,0		0,1	0,1
1.1. B	2,1401	1	0,056	44	5,0	231,6		0,1	0,1
1.1. C	2,0814	1	0,032	44	2,8	135,5	164,4	0,1	0,1
1.2. A	2,2210	1	0,042	44	3,7	167,1		0,1	0,1
1.2. B	2,4216	1	0,025	44	2,2	90,7		0,1	0,1
1.2. C	2,5856	1	0,041	44	3,6	140,1	132,6	0,1	0,1
1.3. A	2,1395	1	0,015	44	1,3	61,1		0,1	0,1
1.3. B	2,1046	1	0,047	44	4,2	197,4		0,1	0,1
1.3. C	2,2650	1	0,041	44	3,6	159,9	139,5	0,1	0,1
1.4. A	1,7680	1	0,049	44	4,3	245,1		0,1	0,1
1.4. B	1,4079	1	0,030	44	2,6	187,7		0,1	0,1
1.4. C	0,0000	n.d.	n.d.	0	n.d.	n.d.	216,4		
2.1. A	2,1272	1	0,035	44	3,1	145,1		0,1	0,1
2.1. B	2,0312	1	0,018	44	1,6	77,5		0,1	0,1
2.1. C	2,5206	1	0,026	44	2,3	90,7	104,4	0,1	0,1
2.2. A	2,5579	1	0,017	44	1,5	58,1		0,1	0,1
2.2. B	2,4016	1	0,042	44	3,7	154,5		0,1	0,1
2.2. C	2,6608	1	0,083	44	7,4	276,6	163,0	0,1	0,1
2.3. A	2,0807	1	0,023	44	2,0	97,0		0,1	0,1
2.3. B	1,5642	1	0,013	44	1,1	72,2		0,1	0,1
2.3. C	0,0000	n.d.	n.d.	0	n.d.	n.d.	84,6		
2.4. A	2,7685	1	0,047	44	4,2	150,1		0,1	0,1
2.4. B	2,1273	1	0,021	44	1,8	86,5		0,1	0,1
2.4. C	2,5162	1	0,020	44	1,8	69,6	102,1	0,1	0,1
3.1. A	2,2818	1	0,035	44	3,1	135,3		0,1	0,1
3.1. B	1,9954	1	0,039	44	3,4	172,6		0,1	0,1
3.1. C	2,2331	1	0,040	44	3,5	158,2	155,3	0,1	0,1
3.2. A	1,8831	1	0,027	44	2,4	126,1		0,1	0,1
3.2. B	1,7978	1	0,013	44	1,1	62,8		0,1	0,1
3.2. C	1,5399	1	0,027	44	2,4	154,2	114,4	0,1	0,1
3.3. A	2,0854	1	0,032	44	2,8	135,2		0,1	0,1
3.3. B	2,1995	1	0,022	44	1,9	87,8		0,1	0,1
3.3. C	2,5205	1	0,040	44	3,5	140,1	121,0	0,1	0,1
3.4. A	2,1304	1	0,047	44	4,2	195,0		0,1	0,1
3.4. B	2,1822	1	0,047	44	4,2	190,4		0,1	0,1
3.4. C	1,9807	1	0,031	44	2,7	137,9	174,5	0,1	0,1
4.1. A	2,9955	1	0,063	44	5,6	186,3		0,1	0,1
4.1. B	2,6226	1	0,067	44	5,9	226,3		0,1	0,1
4.1. C	2,8287	1	0,065	44	5,8	203,5	205,4	0,1	0,1
4.2. A	2,0014	1	0,019	44	1,7	83,1		0,1	0,1
4.2. B	2,7647	1	0,027	44	2,4	85,9		0,1	0,1
4.2. C	2,1242	1	0,040	44	3,5	166,3	111,8	0,1	0,1
4.3. A	2,0363	1	0,040	44	3,5	173,5		0,1	0,1
4.3. B	2,1571	1	0,076	44	6,7	312,3		0,1	0,1
4.3. C	0,0000	n.d.	n.d.	0	n.d.	n.d.	242,9		
5.1. A	1,9856	1	0,038	44	3,4	168,9		0,1	0,1
5.1. B	2,2780	1	0,062	44	5,5	241,0		0,1	0,1
5.1. C	2,7640	1	0,063	44	5,6	201,9	203,9	0,1	0,1
5.2. A	1,8907	1	0,057	44	5,0	266,9		0,1	0,1
5.2. B	1,8250	1	0,049	44	4,3	237,4		0,1	0,1
5.2. C	0,0000	n.d.	n.d.	0	n.d.	n.d.	252,1		
5.3. A	1,7641	1	0,071	44	6,3	356,6		0,1	0,1
5.3. B	0,0000	n.d.	n.d.	0	n.d.	n.d.			
5.3. C	0,0000	n.d.	n.d.	0	n.d.	n.d.	356,6		
5.4. A	2,8069	1	0,056	44	5,0	176,6		0,1	0,1
5.4. B	2,2526	1	0,044	44	3,9	172,6		0,1	0,1
5.4. C	2,6271	1	0,035	44	3,1	117,5	155,6	0,1	0,1
5.5. A	2,5335	1	0,078	44	6,9	272,9		0,1	0,1
5.5. B	2,7023	1	0,032	44	2,8	104,4		0,1	0,1
5.5. C	0,0000	n.d.	n.d.	0	n.d.	n.d.	188,6		
6.1. A	1,9942	1	0,067	44	5,9	297,6		0,1	0,1
6.1. B	1,9441	n.d.	n.d.	0	n.d.	n.d.			
6.1. C	2,6977	1	0,056	44	5,0	183,7	240,7	0,1	0,1
7.1. A	1,8476	1	0,039	44	3,4	186,4		0,1	0,1
7.1. B	0,0000	n.d.	n.d.	0	n.d.	n.d.			
7.1. C	0,0000	n.d.	n.d.	0	n.d.	n.d.	186,4		

Nota: n.d.: Concentração não determinada

2.2.4. RESULTADOS OBTIDOS PARA O CHUMBO

Tabela IV.26. Determinação do chumbo total nas amostras de solos.

Amostra	Peso (g)	Factor dil.	Abs.	Recta	Conc. (mg/l)	Conc. Tot. (mg/kg)	Conc.Med. (mg/kg)	Erro da Conc. $\pm \alpha_x \times t$	Erro da Conc. Total $\pm \alpha_x \times t$
1.1. A	2,0135	10	0,133	6	4,8	2362		0,3	3
1.1. B	2,0760	10	0,112	6	4,0	1918		0,3	3
1.1. C	2,0150	10	0,112	6	4,0	1976	2085	0,3	3
1.2. A	2,0333	10	0,034	6	1,1	541		0,2	2
1.2. B	2,0338	5	0,053	6	1,8	446		0,2	1
1.2. C	2,0432	2,5	0,168	6	6,0	740	576	0,4	1
1.3. A	2,0770	10	0,038	6	1,2	601		0,2	2
1.3. B	2,0562	10	0,044	6	1,5	714		0,2	2
1.3. C	2,0538	5	0,082	6	2,9	699	671	0,3	1
1.4. A	2,0335	5	0,067	6	2,3	570		0,2	1
1.4. B	2,0958	5	0,077	6	2,7	641		0,2	1
1.4. C	2,0008	2,5	0,13	6	4,6	580	597	0,3	1
2.1. A	2,0020	25	0,131	6	4,7	5847		0,3	8
2.1. B	1,9990	12,5	0,198	6	7,2	4476		0,4	5
2.1. C	2,0522	12,5	0,259	6	9,4	5732	5352	0,5	7
2.2. A	2,0516	1	0,172	6	6,2	302,1		0,4	0,4
2.2. B	2,0975	1	0,184	6	6,6	316,6		0,4	0,4
2.2. C	2,1294	1	0,191	6	6,9	324,0	314,2	0,4	0,4
2.3. A	1,9922	10	0,029	6	0,9	459		0,2	2
2.3. B	1,9925	1	0,208	6	7,5	377,8		0,4	0,4
2.3. C	1,9140	1	0,19	6	6,9	358,5	399	0,4	0,4
2.4. A	2,1117	2,5	0,248	6	9,0	1066		0,5	1
2.4. B	1,8159	5	0,177	6	6,4	1757		0,4	2
2.4. C	1,9041	5	0,144	6	5,2	1356	1393	0,3	2
3.1. A	2,6630	10	0,229	6	8,3	3118		0,5	5
3.1. B	2,3307	12,5	0,157	6	5,6	3026		0,4	4
3.1. C	1,9018	12,5	0,147	6	5,3	3466	3203	0,3	4
3.2. A	1,9875	12,5	0,124	6	4,4	2782		0,3	4
3.2. B	2,0158	5	0,258	6	9,4	2325		0,5	3
3.2. C	2,0701	5	0,252	6	9,2	2211	2439	0,5	3
3.3. A	2,0020	5	0,097	6	3,4	856		0,3	1
3.3. B	2,1883	10	0,05	6	1,7	773		0,2	2
3.3. C	2,0763	5	0,09	6	3,2	763	797	0,3	1
3.4. A	2,1502	10	0,033	24	1,0	470		0,1	1
3.4. B	2,5485	5	0,079	6	2,8	542		0,2	1
3.4. C	2,0614	1	0,23	6	8,3	404,6	472	0,5	0,5
4.1. A	2,1342	12,5	0,07	6	2,4	1423		0,2	3
4.1. B	2,0731	5	0,145	6	5,2	1254		0,3	2
4.1. C	2,0017	5	0,126	6	4,5	1124	1267	0,3	2
4.2. A	2,1630	10	0,048	24	1,5	686,0		0,1	0,7
4.2. B	2,0601	10	0,038	24	1,2	567,1		0,1	0,7
4.2. C	2,0139	10	0,044	24	1,4	674,1	642,4	0,1	0,7
4.3. A	2,0755	5	0,074	24	2,3	555,1		0,1	0,4
4.3. B	2,1661	5	0,07	24	2,2	502,7		0,1	0,4
4.3. C	2,2601	5	0,075	24	2,3	516,7	524,9	0,1	0,4
5.1. A	1,2731	1	0,08	6	2,8	219,8		0,2	0,2
5.1. B	1,3427	1	0,08	6	2,8	208,4		0,2	0,2
5.1. C	1,5355	1	0,094	6	3,3	215,9	214,7	0,3	0,3
5.2. A	2,4162	1	0,252	6	9,2	378,8		0,5	0,5
5.2. B	2,4809	1	0,239	6	8,7	349,5		0,5	0,5
5.2. C	2,2532	1	0,229	6	8,3	368,5	365,6	0,5	0,5
5.3. A	2,2342	1	0,188	6	6,8	303,8		0,4	0,4
5.3. B	2,0090	1	0,177	6	6,4	317,7		0,4	0,4
5.3. C	2,2864	1	0,191	6	6,9	301,7	307,7	0,4	0,4
5.4. A	2,2401	1	0,161	6	5,8	258,5		0,4	0,4
5.4. B	2,3878	1	0,186	6	6,7	281,2		0,4	0,4
5.4. C	2,0521	1	0,152	6	5,5	266,0	268,6	0,4	0,4
5.5. A	2,0531	1	0,155	6	5,6	271,3		0,4	0,4
5.5. B	2,4608	1	0,181	6	6,5	265,3		0,4	0,4
5.5. C	2,1995	1	0,168	6	6,0	275,0	270,5	0,4	0,4
6.1. A	2,3966	5	0,05	24	1,5	322,7		0,1	0,4
6.1. B	2,2471	5	0,039	24	1,2	267,0		0,1	0,4
6.1. C	2,0635	5	0,041	24	1,3	306,0	298,6	0,1	0,4
7.1. A	2,0679	1	0,009	50	0,2	11,2		0,1	0,1
7.1. B	2,1906	1	0,016	50	0,5	21,1		0,1	0,1
7.1. C	2,0030	1	0,016	50	0,5	23,1	18,5	0,1	0,1

Tabela IV.27. Determinação do chumbo nos solos extractável com solução de EDTA 0,01 M, pH 7,0.

Amostra	Peso (g)	Factor dil.	Abs.	Recta	Conc. (mg/l)	Conc. Tot. (mg/kg)	Conc.Med. (mg/kg)	Erro da Conc. $\pm \alpha_x \times t$	Erro da Conc. Total $\pm \alpha_x \times t$
1.1. A	5,00	1	0,055	22	1,77	17,73		0,06	0,06
1.1. B	5,00	1	0,041	22	1,32	13,21		0,06	0,06
1.1. C	5,00	1	0,033	22	1,06	10,62	13,86	0,06	0,06
1.2. A	5,00	1	0,052	22	1,68	16,76		0,06	0,06
1.2. B	5,00	1	0,046	22	1,48	14,82		0,06	0,06
1.2. C	5,00	1	0,050	22	1,61	16,12	15,90	0,06	0,06
1.3. A	5,00	1	0,080	23	2,68	26,78		0,06	0,06
1.3. B	5,00	1	0,075	22	2,42	24,19		0,07	0,07
1.3. C	5,00	1	0,073	22	2,35	23,55	24,84	0,07	0,07
1.4. A	5,00	1	0,029	22	0,93	9,33		0,06	0,06
1.4. B	5,00	1	0,020	23	0,65	6,53		0,04	0,04
1.4. C	5,00	1	0,015	23	0,48	4,84	6,90	0,04	0,04
2.1. A	5,00	50	0,183	23	6,2	3078		0,1	6
2.1. B	5,00	100	0,089	23	3,0	2982		0,1	7
2.1. C	5,00	100	0,089	23	3,0	2982	3014	0,1	7
2.2. A	5,00	1	0,105	22	3,39	33,88		0,09	0,09
2.2. B	5,00	1	0,069	23	2,31	23,07		0,06	0,06
2.2. C	5,00	1	0,063	23	2,10	21,04	26,00	0,06	0,06
2.3. A	5,00	1	0,149	23	5,0	50,1		0,1	0,1
2.3. B	5,00	1	0,126	23	4,23	42,31		0,09	0,09
2.3. C	5,00	1	0,125	23	4,20	41,97	44,8	0,09	0,09
2.4. A	5,00	12,5	0,024	23	0,79	98,47		0,04	0,56
2.4. B	5,00	1	0,155	23	5,2	52,1		0,1	0,1
2.4. C	5,00	1	0,124	23	4,16	41,63	64,1	0,09	0,09
3.1. A	5,00	1	0,097	23	3,25	32,52		0,07	0,07
3.1. B	5,00	1	0,078	23	2,61	26,11		0,06	0,06
3.1. C	5,00	1	0,067	23	2,24	22,39	27,01	0,06	0,06
3.2. A	5,00	1	0,044	23	1,46	14,63		0,05	0,05
3.2. B	5,00	1	0,015	23	0,48	4,84		0,04	0,04
3.2. C	5,00	1	0,022	23	0,72	7,20	8,89	0,04	0,04
3.3. A	5,00	1	0,006	23	0,18	1,80		0,04	0,04
3.3. B	5,00	1	0,001	23	<LD	<LD			
3.3. C	5,00	1	0,001	23	<LD	<LD	1,8		
3.4. A	5,00	1	0,003	22	0,09	0,93		0,05	0,05
3.4. B	5,00	1	0,002	22	0,06	0,61		0,05	0,05
3.4. C	5,00	1	0,001	22	<LD	<LD	0,77		
4.1. A	5,00	1	0,098	23	3,29	32,86		0,07	0,07
4.1. B	5,00	1	0,085	23	2,85	28,47		0,07	0,07
4.1. C	5,00	1	0,043	23	1,43	14,29	25,21	0,05	0,05
4.2. A	5,00	1	0,138	23	4,64	46,36		0,09	0,09
4.2. B	5,00	1	0,086	23	2,88	28,81		0,07	0,07
4.2. C	5,00	1	0,075	23	2,51	25,09	33,42	0,06	0,06
4.3. A	5,00	1	0,077	23	2,58	25,77		0,06	0,06
4.3. B	5,00	1	0,050	23	1,67	16,65		0,05	0,05
4.3. C	5,00	1	0,025	23	0,82	8,22	16,88	0,04	0,04
5.1. A	5,00	1	0,020	23	0,65	6,53		0,04	0,04
5.1. B	5,00	1	0,016	23	0,52	5,18		0,04	0,04
5.1. C	5,00	1	0,017	23	0,55	5,51	5,74	0,04	0,04
5.2. A	5,00	1	0,016	23	0,52	5,18		0,04	0,04
5.2. B	5,00	1	0,014	23	0,45	4,50		0,04	0,04
5.2. C	5,00	1	n.d.	23	n.d.	n.d.	4,84		
5.3. A	5,00	1	n.d.	23	n.d.	n.d.			
5.3. B	5,00	1	0,008	23	0,25	2,48		0,04	0,04
5.3. C	5,00	1	0,001	23	<LD	<LD	2,48		
5.4. A	5,00	1	0,027	23	0,89	8,89		0,05	0,05
5.4. B	5,00	1	0,015	23	0,48	4,84		0,04	0,04
5.4. C	5,00	1	0,020	23	0,65	6,53	6,75	0,04	0,04
5.5. A	5,00	1	0,099	23	3,32	33,20		0,07	0,07
5.5. B	5,00	1	0,074	23	2,48	24,76		0,06	0,06
5.5. C	5,00	1	0,052	23	1,73	17,33	25,09	0,05	0,05
6.1. A	5,00	1	0,001	22	<LD	<LD			
6.1. B	5,00	1	0,001	22	<LD	<LD			
6.1. C	5,00	1	0,002	22	0,06	0,61	0,61	0,05	0,05
7.1. A	5,00	1	0,032	22	1,03	10,30		0,06	0,06
7.1. B	5,00	1	0,014	22	0,45	4,49		0,05	0,05
7.1. C	5,00	1	0,018	22	0,58	5,78	6,86	0,05	0,05

Nota: LD (Pb-FAAS) = 0,045 ppm
n.d. = concentração não determinada

Tabela IV.28. Determinação do chumbo nos solos extractável com mistura de acetato de amónio 0,5 M, ácido acético 0,5 M e EDTA 0,02 M, pH 4,7.

Amostra	Peso (g)	Factor dil.	Abs.	Recta	Conc. (mg/l)	Conc. Tot. (mg/kg)	Conc.Med. (mg/kg)	Erro da Conc. $\pm \alpha_x \times t$	Erro da Conc. Total $\pm \alpha_x \times t$
1.1. A	5,00	1	0,060	21	1,80	18,03		0,06	0,06
1.1. B	5,00	1	0,062	21	1,86	18,65		0,06	0,06
1.1. C	5,00	1	0,051	21	1,53	15,26	17,31	0,05	0,05
1.2. A	5,00	1	0,058	21	1,74	17,42		0,06	0,06
1.2. B	5,00	1	0,067	21	2,02	20,19		0,06	0,06
1.2. C	5,00	1	0,059	21	1,77	17,72	18,44	0,06	0,06
1.3. A	5,00	1	0,101	21	3,06	30,65		0,07	0,07
1.3. B	5,00	1	0,096	21	2,91	29,11		0,07	0,07
1.3. C	5,00	1	0,107	21	3,25	32,49	30,75	0,08	0,08
1.4. A	5,00	1	0,043	21	1,28	12,80		0,05	0,05
1.4. B	5,00	1	0,044	21	1,31	13,11		0,05	0,05
1.4. C	5,00	1	0,036	21	1,06	10,65	12,19	0,05	0,05
2.1. A	5,00	100	0,119	21	3,62	3618		0,08	8
2.1. B	5,00	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.			
2.1. C	5,00	100	0,111	21	3,37	3372	3495	0,08	8
2.2. A	5,00	1	0,103	21	3,13	31,26		0,07	0,07
2.2. B	5,00	12,5	0,041	21	1,22	152,3		0,05	0,6
2.2. C	5,00	10	0,013	21	0,36	35,7	73,1	0,04	0,4
2.3. A	5,00	5	0,050	21	1,50	74,8		0,05	0,3
2.3. B	5,00	1	0,188	21	5,7	57,4		0,1	0,1
2.3. C	5,00	5	0,051	21	1,53	76,3	69,5	0,05	0,3
2.4. A	5,00	5	0,054	21	1,62	80,9		0,05	0,3
2.4. B	5,00	5	0,057	21	1,71	85,5		0,06	0,3
2.4. C	5,00	5	0,092	21	2,79	139,4	102,0	0,07	0,3
3.1. A	5,00	1	0,103	21	3,13	31,26		0,07	0,07
3.1. B	5,00	5	0,053	21	1,59	79,4		0,05	0,3
3.1. C	5,00	1	0,099	21	3,00	30,03	46,9	0,07	0,07
3.2. A	5,00	1	0,011	21	0,30	2,96		0,04	0,04
3.2. B	5,00	1	0,044	21	1,31	13,11		0,05	0,05
3.2. C	5,00	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	8,0		
3.3. A	5,00	1	0,006	21	0,14	1,42		0,04	0,04
3.3. B	5,00	1	0,007	21	0,17	1,73		0,04	0,04
3.3. C	5,00	1	0,011	21	0,30	2,96	2,03	0,04	0,04
3.4. A	5,00	1	0,005	21	0,11	1,11		0,04	0,04
3.4. B	5,00	1	0,007	21	0,17	1,73		0,04	0,04
3.4. C	5,00	1	0,003	21	0,05	0,50	1,11	0,04	0,04
4.1. A	5,00	1	0,170	21	5,2	51,9		0,1	0,1
4.1. B	5,00	1	0,170	21	5,2	51,9		0,1	0,1
4.1. C	5,00	1	0,185	21	5,6	56,5	53,4	0,1	0,1
4.2. A	5,00	5	0,055	21	1,65	82,5		0,05	0,3
4.2. B	5,00	5	0,060	21	1,80	90,2		0,06	0,3
4.2. C	5,00	5	0,052	21	1,56	77,9	83,5	0,05	0,3
4.3. A	5,00	1	0,118	21	3,59	35,88		0,08	0,08
4.3. B	5,00	1	0,125	21	3,80	38,03		0,09	0,09
4.3. C	5,00	1	0,122	21	3,71	37,11	37,00	0,08	0,08
5.1. A	5,00	1	0,055	21	1,65	16,49		0,05	0,05
5.1. B	5,00	1	0,063	21	1,90	18,95		0,06	0,06
5.1. C	5,00	1	0,058	21	1,74	17,42	17,62	0,06	0,06
5.2. A	5,00	1	0,027	21	0,79	7,88		0,05	0,05
5.2. B	5,00	1	0,026	21	0,76	7,57		0,05	0,05
5.2. C	5,00	1	0,025	21	0,73	7,26	7,57	0,05	0,05
5.3. A	5,00	1	0,038	21	1,13	11,26		0,05	0,05
5.3. B	5,00	1	0,043	21	1,28	12,80		0,05	0,05
5.3. C	5,00	1	0,037	21	1,10	10,96	11,67	0,05	0,05
5.4. A	5,00	1	0,047	21	1,40	14,03		0,05	0,05
5.4. B	5,00	1	0,053	21	1,59	15,88		0,05	0,05
5.4. C	5,00	1	0,044	21	1,31	13,11	14,34	0,05	0,05
5.5. A	5,00	1	0,122	21	3,71	37,11		0,08	0,08
5.5. B	5,00	1	0,124	21	3,77	37,72		0,08	0,08
5.5. C	5,00	1	0,118	21	3,59	35,88	36,90	0,08	0,08
6.1. A	5,00	1	0,007	21	0,17	1,73		0,04	0,04
6.1. B	5,00	1	0,011	21	0,30	2,96		0,04	0,04
6.1. C	5,00	1	0,008	21	0,20	2,03	2,24	0,04	0,04
7.1. A	5,00	1	0,031	22	1,00	9,98		0,06	0,06
7.1. B	5,00	1	0,032	22	1,03	10,30		0,06	0,06
7.1. C	5,00	1	0,031	22	1,00	9,98	10,09	0,06	0,06

Nota: n.d. = concentração não determinada

Tabela IV.29. Determinação do chumbo nos solos extractável com solução de acetato de amónio 1,0 M, pH 7,0.

Amostra	Peso (g)	Factor dil.	Abs.	Recta	Conc. (mg/l)	Conc. Tot. (mg/kg)	Conc.Med. (mg/kg)	Erro da Conc. $\pm \alpha_x \times t$	Erro da Conc. Total $\pm \alpha_x \times t$
1.1. A	5,00	1	0,001	49	<LD	<LD			
1.1. B	5,00	1	0,001	49	<LD	<LD			
1.1. C	5,00	1	0,001	49	<LD	<LD	<LD		
1.2. A	5,00	1	-0,002	49	<LD	<LD			
1.2. B	5,00	1	0,004	49	<LD	<LD			
1.2. C	5,00	1	0,002	49	<LD	<LD	<LD		
1.3. A	5,00	1	0,003	49	<LD	<LD			
1.3. B	5,00	1	-0,001	49	<LD	<LD			
1.3. C	5,00	1	0,001	49	<LD	<LD	<LD		
1.4. A	5,00	1	-0,002	49	<LD	<LD			
1.4. B	5,00	1	0,001	49	<LD	<LD			
1.4. C	5,00	1	0,001	49	<LD	<LD	<LD		
2.1. A	5,00	50	0,081	49	2,4	1176		0,1	7
2.1. B	5,00	50	0,086	49	2,5	1250		0,1	7
2.1. C	5,00	50	0,082	49	2,4	1191	1206	0,1	7
2.2. A	5,00	1	0,005	49	0,1	0,7		0,1	0,1
2.2. B	5,00	1	0,011	49	0,3	2,5		0,1	0,1
2.2. C	5,00	1	0,008	49	0,2	1,6	1,6	0,1	0,1
2.3. A	5,00	1	0,011	49	0,3	2,5		0,1	0,1
2.3. B	5,00	1	0,01	49	0,2	2,2		0,1	0,1
2.3. C	5,00	1	0,008	49	0,2	1,6	2,1	0,1	0,1
2.4. A	5,00	1	0,018	49	0,5	4,6		0,1	0,1
2.4. B	5,00	1	0,018	49	0,5	4,6		0,1	0,1
2.4. C	5,00	1	0,019	49	0,5	4,9	4,7	0,1	0,1
3.1. A	5,00	1	0,019	49	0,5	4,9		0,1	0,1
3.1. B	5,00	1	0,012	49	0,3	2,8		0,1	0,1
3.1. C	5,00	1	0,011	49	0,3	2,5	3,4	0,1	0,1
3.2. A	5,00	1	-0,002	49	<LD	<LD			
3.2. B	5,00	1	0,001	49	<LD	<LD			
3.2. C	5,00	1	-0,001	49	<LD	<LD	<LD		
3.3. A	5,00	1	-0,002	49	<LD	<LD			
3.3. B	5,00	1	-0,004	49	<LD	<LD			
3.3. C	5,00	1	0,001	49	<LD	<LD	<LD		
3.4. A	5,00	1	0,001	49	<LD	<LD			
3.4. B	5,00	1	-0,002	49	<LD	<LD			
3.4. C	5,00	1	0,001	49	<LD	<LD	<LD		
4.1. A	5,00	1	0,001	49	<LD	<LD			
4.1. B	5,00	1	0,001	49	<LD	<LD			
4.1. C	5,00	1	0,001	49	<LD	<LD	<LD		
4.2. A	5,00	1	0,001	49	<LD	<LD			
4.2. B	5,00	1	0,001	49	<LD	<LD			
4.2. C	5,00	1	0,001	49	<LD	<LD	<LD		
4.3. A	5,00	1	0,001	49	<LD	<LD			
4.3. B	5,00	1	0,001	49	<LD	<LD			
4.3. C	5,00	1	0,001	49	<LD	<LD	<LD		
5.1. A	5,00	1	0,001	49	<LD	<LD			
5.1. B	5,00	1	-0,002	49	<LD	<LD			
5.1. C	5,00	1	0,001	49	<LD	<LD	<LD		
5.2. A	5,00	1	0,002	49	<LD	<LD			
5.2. B	5,00	1	0,002	49	<LD	<LD			
5.2. C	5,00	1	-0,002	49	<LD	<LD	<LD		
5.3. A	5,00	1	0,002	49	<LD	<LD			
5.3. B	5,00	1	0,001	49	<LD	<LD			
5.3. C	5,00	1	0,002	49	<LD	<LD	<LD		
5.4. A	5,00	1	0,001	49	<LD	<LD			
5.4. B	5,00	1	-0,001	49	<LD	<LD			
5.4. C	5,00	1	0,001	49	<LD	<LD	<LD		
5.5. A	5,00	1	0,001	49	<LD	<LD			
5.5. B	5,00	1	0,001	49	<LD	<LD			
5.5. C	5,00	1	0,003	49	<LD	<LD	<LD		
6.1. A	5,00	1	0,001	49	<LD	<LD			
6.1. B	5,00	1	0,001	49	<LD	<LD			
6.1. C	5,00	1	0,001	49	<LD	<LD	<LD		
7.1. A	5,00	1	0,001	49	<LD	<LD			
7.1. B	5,00	1	0,001	49	<LD	<LD			
7.1. C	5,00	1	0,002	49	<LD	<LD	<LD		

Nota: LD (Pb-FAAS) = 0,045 ppm

Tabela IV.30. Determinação do chumbo nos solos extractável com solução de cloreto de cálcio 0,01 M, pH 7,0.

Amostra	Peso (g)	Factor dil.	Abs.	Recta	Conc. (mg/l)	Conc. Tot. (mg/kg)	Conc.Med. (mg/kg)	Erro da Conc. $\pm \alpha_x \times t$	Erro da Conc. Total $\pm \alpha_x \times t$
1.1. A	5	1	-0,013	40	<LD	<LD			
1.1. B	5	1	-0,017	40	<LD	<LD			
1.1. C	5	1	0,025	39	<LD	<LD	<LD		
1.2. A	5	1	0,014	40	<LD	<LD			
1.2. B	5	1	-0,015	40	<LD	<LD			
1.2. C	5	1	0,019	39	<LD	<LD	<LD		
1.3. A	5	1	0,019	39	<LD	<LD			
1.3. B	5	1	0,037	40	<LD	<LD			
1.3. C	5	1	0,055	40	<LD	<LD	<LD		
1.4. A	5	1	-0,018	40	<LD	<LD			
1.4. B	5	1	0	40	<LD	<LD			
1.4. C	5	1	-0,014	39	<LD	<LD	<LD		
2.1. A	5	333,33	0,535	40	37	$122x10^3$		5	$2x10^3$
2.1. B	5	333,33	0,442	40	30	$100x10^3$		5	$2x10^3$
2.1. C	5	333,33	0,59	40	40	$135x10^3$	$119x10^3$	6	$2x10^3$
2.2. A	5	1	0,207	40	13	130		4	4
2.2. B	5	1	0,478	40	32	324		5	5
2.2. C	5	1	0,425	40	29	286	247	5	5
2.3. A	5	1	0,119	40	7	67		3	3
2.3. B	5	1	0,142	40	8	83		3	3
2.3. C	5	1	0,184	40	11	113	88	3	3
2.4. A	5	5	0,367	40	24	$122x10^1$		4	$2x10^1$
2.4. B	5	5	0,535	40	37	$183x10^1$		5	$3x10^1$
2.4. C	5	5	0,465	40	32	$157x10^1$	$154x10^1$	5	$2x10^1$
3.1. A	5	1	0,047	39	2	23		2	2
3.1. B	5	1	0,056	39	3	30		2	2
3.1. C	5	1	0,042	39	2	20	24	2	2
3.2. A	5	1	0,042	39	2	20		2	2
3.2. B	5	1	0,042	39	2	20		2	2
3.2. C	5	1	0,028	40	<LD	<LD	20		
3.3. A	5	1	0,019	39	0	5		2	2
3.3. B	5	1	0,041	39	2	19		2	2
3.3. C	5	1	0,031	40	<LD	<LD	12		
3.4. A	5	1	0,06	40	2	24		3	3
3.4. B	5	1	-0,021	40	<LD	<LD			
3.4. C	5	1	-0,007	40	<LD	<LD	24		
4.1. A	5	1	n.d.	0	n.d.	n.d.			
4.1. B	5	1	0,146	39	9	90		2	2
4.1. C	5	1	n.d.	0	n.d.	n.d.	90		
4.2. A	5	1	0,048	39	2	24		2	2
4.2. B	5	1	0,046	39	2	23		2	2
4.2. C	5	1	0,046	39	2	23	23	2	2
4.3. A	5	1	0,076	39	4	43		2	2
4.3. B	5	1	0,198	40	12	123		4	4
4.3. C	5	1	0,084	39	5	48	71	2	2
5.1. A	5	1	0,015	39	<LD	<LD			
5.1. B	5	1	0,015	39	<LD	<LD			
5.1. C	5	1	0,051	39	3	26	26	2	2
5.2. A	5	1	0,043	39	2	21		2	2
5.2. B	5	1	0,029	39	1	11		2	2
5.2. C	5	1	n.d.	0	n.d.	n.d.	16		
5.3. A	5	1	0,086	39	5	50		2	2
5.3. B	5	1	0,082	39	5	47		2	2
5.3. C	5	1	n.d.	0	n.d.	n.d.	48		
5.4. A	5	1	0,344	39	22	223		3	3
5.4. B	5	1	0,302	39	19	194		3	3
5.4. C	5	1	0,346	39	22	224	214	3	3
5.5. A	5	1	0,653	39	43	430		4	4
5.5. B	5	1	0,327	39	21	211		3	3
5.5. C	5	1	0,356	39	23	231	291	3	3
6.1. A	5	1	0,014	39	<LD	<LD		2	2
6.1. B	5	1	0,002	39	<LD	<LD			
6.1. C	5	1	n.d.	0	n.d.	n.d.	<LD		
7.1. A	5	1	-0,016	39	<LD	<LD			
7.1. B	5	1	0,007	39	<LD	<LD			
7.1. C	5	1	n.d.	0	n.d.	n.d.	<LD		

Nota: LD (Pb-GFAAS) = 0,4 ppb
n.d. = concentração não determinada

Tabela IV.31. Determinação do chumbo nas folhas de esteva.

Amostra	Peso (g)	Factor dil.	Abs.	Recta	Conc. (µg/l)	Conc. Tot. (mg/kg)	Conc.Med. (mg/kg)	Erro da Conc. (µg/l) $\pm \alpha_x \times t$	Erro da Conc. Total (mg/kg) $\pm \alpha_x \times t$
1.1. A	2,1979	50	0,106	37	8	17,4		2	0,1
1.1. B	2,1009	25	0,219	38	16	19,59		2	0,04
1.1. C	2,1559	25	0,367	42	27	31,6	22,9	4	0,1
1.2. A	2,0591	50	0,065	37	5	11,0		2	0,1
1.2. B	2,0501	25	0,172	38	13	15,67		2	0,04
1.2. C	2,1244	25	0,159	42	11	12,9	13,2	3	0,1
1.3. A	2,2233	50	0,160	37	12	26,4		2	0,1
1.3. B	2,0663	25	0,130	42	9	10,5		3	0,1
1.3. C	2,1953	25	0,108	42	7	7,9	14,9	3	0,1
1.4. A	2,1063	25	0,127	37	9	11,0		2	0,1
1.4. B	2,0157	25	0,110	38	8	10,03		2	0,04
1.4. C	2,3113	25	0,150	42	10	11,1	10,7	3	0,1
2.1. A	2,1110	25	0,312	37	23	27,6		3	0,1
2.1. B	2,2073	25	0,270	38	20	23,08		2	0,05
2.1. C	2,2909	25	0,280	38	21	23,08	24,6	2	0,05
2.2. A	2,2493	25	0,191	37	14	15,7		2	0,1
2.2. B	2,2996	25	0,226	38	17	18,48		2	0,04
2.2. C	2,1122	25	0,195	38	15	17,30	17,1	2	0,04
2.3. A	2,0556	50	0,383	37	29	69,7		3	0,1
2.3. B	2,0532	50	0,324	38	25	59,7		2	0,1
2.3. C	2,1771	50	0,356	38	27	62,0	63,8	2	0,1
2.4. A	2,0763	25	0,300	37	22	26,9		3	0,1
2.4. B	2,0791	25	0,264	38	20	23,95		2	0,05
2.4. C	2,0838	25	0,294	38	22	26,66	25,8	2	0,05
3.1. A	2,0934	50	0,194	37	14	34,2		2	0,1
3.1. B	2,4013	25	0,283	38	21	22,26		2	0,05
3.1. C	2,1979	25	0,253	38	19	21,70	26,0	2	0,04
3.2. A	2,1637	50	0,198	37	15	33,8		2	0,1
3.2. B	2,1244	50	0,101	38	7	17,4		2	0,1
3.2. C	2,0735	50	0,147	38	11	26,4	25,8	2	0,1
3.3. A	2,1590	12,5	0,216	37	16	9,25		2	0,03
3.3. B	2,1147	10	0,177	38	13	6,26		2	0,02
3.3. C	2,3578	10	0,302	38	23	9,69	8,40	2	0,02
3.4. A	2,2870	25	0,270	37	20	22,0		2	0,1
3.4. B	2,1755	25	0,243	38	18	21,04		2	0,04
3.4. C	2,1088	25	0,202	38	15	17,97	20,3	2	0,04
4.1. A	2,1165	12,5	0,242	37	18	10,61		2	0,03
4.1. B	2,1311	10	0,335	38	25	11,91		2	0,02
4.1. C	2,1587	10	0,340	38	26	11,93	11,48	2	0,02
4.2. A	2,1177	12,5	0,165	37	12	7,15		2	0,03
4.2. B	2,0787	10	0,245	38	18	8,88		2	0,02
4.2. C	2,0762	10	0,231	38	17	8,37	8,13	2	0,02
4.3. A	2,1082	12,5	0,305	37	23	13,48		3	0,03
4.3. B	2,2254	25	0,223	38	17	18,84		2	0,04
4.3. C	2,1783	10	0,362	38	27	12,60	14,97	2	0,02
5.1. A	2,1830	5	0,121	38	9	2,05		2	0,01
5.1. B	2,1610	5	0,148	38	11	2,55		2	0,01
5.1. C	2,0960	5	0,085	38	6	1,47	2,02	2	0,01
5.2. A	2,1640	5	0,296	38	22	5,17		2	0,01
5.2. B	2,1170	5	0,160	38	12	2,82		2	0,01
5.2. C	2,2884	10	0,256	38	19	8,44	5,47	2	0,02
5.3. A	2,1524	25	0,042	38	3	3,32		2	0,04
5.3. B	2,1145	10	0,201	38	15	7,13		2	0,02
5.3. C	2,0778	10	0,077	38	6	2,67	4,38	2	0,02
5.4. A	2,2845	5	0,178	38	13	2,91		2	0,01
5.4. B	2,2998	5	0,346	38	26	5,70		2	0,01
5.4. C	2,1297	10	0,099	38	7	3,40	4,00	2	0,02
5.5. A	2,0621	5	0,099	38	7	1,76		2	0,01
5.5. B	2,0044	5	0,176	38	13	3,28		2	0,01
5.5. C	2,1259	5	0,242	38	18	4,29	3,11	2	0,01
6.1. A	2,1465	25	0,241	38	18	21,14		2	0,04
6.1. B	2,0637	25	0,087	38	6	7,66		2	0,04
6.1. C	2,0771	10	0,158	38	12	5,67	11,49	2	0,02
7.1. A	2,1261	1	0,230	37	17	0,80		2	0,00
7.1. B	2,2465	1	0,380	37	28	1,27		3	0,00
7.1. C	2,2147	1	0,331	37	25	1,12	1,06	3	0,00

Tabela IV.32. Determinação do chumbo nos caules de esteva.

Amostra	Peso (g)	Factor dil.	Abs.	Recta	Conc. (μg/l)	Conc. Tot. (mg/kg)	Conc.Med. (mg/kg)	Erro da Conc. (μg/l) $\pm \alpha_x \times t$	Erro da Conc. Total (mg/kg) $\pm \alpha_x \times t$
1.1. A	2,7428	12,5	0,196	42	14	6,31		3	0,04
1.1. B	2,0643	5	0,324	42	24	5,79		4	0,02
1.1. C	2,1643	5	0,291	42	21	4,92	5,67	3	0,02
1.2. A	2,0756	5	0,244	42	18	4,24		3	0,02
1.2. B	2,0874	5	0,196	42	14	3,32		3	0,01
1.2. C	2,0733	5	0,221	42	16	3,81	3,79	3	0,02
1.3. A	2,0902	5	0,126	42	8	2,00		3	0,01
1.3. B	2,1290	5	0,205	42	15	3,42		3	0,02
1.3. C	2,1201	5	0,205	42	15	3,43	2,95	3	0,02
1.4. A	2,2349	5	0,103	42	7	1,46		3	0,01
1.4. B	2,2387	1	0,540	42	41	1,83		5	0,00
1.4. C	2,3802	5	0,128	42	9	1,79	1,69	3	0,01
2.1. A	2,1564	50	0,256	42	19	43,0		3	0,2
2.1. B	1,9167	50	0,290	42	21	55,4		3	0,2
2.1. C	2,2172	50	0,185	42	13	29,3	42,6	3	0,1
2.2. A	2,3168	12,5	0,224	42	16	8,66		3	0,04
2.2. B	2,0336	12,5	0,149	42	10	6,24		3	0,04
2.2. C	2,2995	12,5	0,194	42	14	7,44	7,45	3	0,04
2.3. A	2,0786	12,5	0,144	42	10	5,87		3	0,04
2.3. B	2,4110	5	0,658	42	50	10,40		5	0,03
2.3. C	2,2418	5	0,598	42	45	10,13	8,80	5	0,03
2.4. A	2,5735	25	0,278	42	20	19,71		3	0,08
2.4. B	2,3520	25	0,394	42	29	31,3		4	0,1
2.4. C	2,3840	25	0,251	42	18	19,05	23,3	3	0,08
3.1. A	2,0945	12,5	0,253	42	18	10,94		3	0,04
3.1. B	2,0730	12,5	0,237	42	17	10,29		3	0,04
3.1. C	2,0672	12,5	0,341	42	25	15,26	12,16	4	0,04
3.2. A	2,1254	10	0,161	42	11	5,22		3	0,03
3.2. B	2,0953	5	0,411	42	31	7,33		4	0,02
3.2. C	2,1208	10	0,225	42	16	7,60	6,72	3	0,03
3.3. A	2,1157	5	0,364	42	27	6,39		4	0,02
3.3. B	2,0915	5	0,384	42	29	6,84		4	0,02
3.3. C	2,1134	5	0,335	42	25	5,86	6,36	4	0,02
3.4. A	2,0614	5	0,426	42	32	7,74		4	0,02
3.4. B	2,0015	5	0,371	42	28	6,89		4	0,02
3.4. C	2,1933	n.d.	n.d.	0	n.d.		7,32		
4.1. A	1,9970	5	0,462	42	35	8,70		4	0,02
4.1. B	1,9241	5	0,323	42	24	6,19		4	0,02
4.1. C	2,0124	5	0,331	42	24	6,08	6,99	4	0,02
4.2. A	2,0920	5	0,424	42	32	7,59		4	0,02
4.2. B	1,9687	5	0,579	42	44	11,16		5	0,02
4.2. C	1,9597	5	0,451	42	34	8,64	9,13	4	0,02
4.3. A	2,0245	5	0,256	42	19	4,58		3	0,02
4.3. B	2,2775	5	0,379	42	28	6,20		4	0,02
4.3. C	1,9218	5	0,356	42	26	6,87	5,88	4	0,02
5.1. A	2,1546	5	0,185	42	13	3,01		3	0,01
5.1. B	2,1358	5	0,189	42	13	3,11		3	0,01
5.1. C	2,4283	5	0,214	42	15	3,14	3,09	3	0,02
5.2. A	2,0215	1	0,341	42	25	1,248		4	0,004
5.2. B	2,0912	1	0,348	42	26	1,233		4	0,004
5.2. C	2,3466	1	0,376	42	28	1,193	1,225	4	0,004
5.3. A	2,2256	5	0,097	42	6	1,36		3	0,01
5.3. B	2,1535	1	0,223	42	16	0,742		3	0,003
5.3. C	2,1207	1	0,336	42	25	1,172	1,09	4	0,004
5.4. A	2,3245	1	0,505	42	38	1,640		4	0,004
5.4. B	1,7381	5	0,180	42	13	3,62		3	0,01
5.4. C	1,7122	5	0,106	42	7	1,98	2,41	3	0,01
5.5. A	2,0556	5	0,269	42	20	4,76		3	0,02
5.5. B	2,6715	5	0,357	42	26	4,96		4	0,02
5.5. C	2,2515	5	0,314	42	23	5,13	4,95	3	0,02
6.1. A	2,2760	5	0,228	42	16	3,59		3	0,02
6.1. B	2,0956	5	0,367	42	27	6,51		4	0,02
6.1. C	0,0000	n.d.	n.d.	0	n.d.		5,05		
7.1. A	2,0571	1	0,569	42	43	2,098		5	0,005
7.1. B	2,1006	1	0,629	42	48	2,28		5	0,01
7.1. C	2,1304	1	0,563	42	43	2,003	2,13	5	0,005

Nota: n.d. = concentração não determinada

Tabela IV.33. Determinação do chumbo nas raízes de esteva.

Amostra	Peso (g)	Factor dil.	Abs.	Recta	Conc. (µg/l)	Conc. Tot. (mg/kg)	Conc.Med. (mg/kg)	Erro da Conc. (µg/l) $\pm \alpha_x \times t$	Erro da Conc. Total (mg/kg) $\pm \alpha_x \times t$
1.1. A	2,0965	50	0,274	41	19	44,9		3	0,1
1.1. B	2,1401	50	0,182	41	12	29,1		2	0,1
1.1. C	2,0814	50	0,083	41	6	13,4	29,1	2	0,1
1.2. A	2,2210	25	0,156	41	11	12,0		2	0,1
1.2. B	2,4216	10	0,296	41	20	8,40		3	0,03
1.2. C	2,5856	10	0,328	41	23	8,72	9,7	3	0,03
1.3. A	2,1395	10	0,357	41	25	11,48		3	0,03
1.3. B	2,1046	10	0,59	41	41	19,33		4	0,04
1.3. C	2,2650	10	0,491	41	34	14,93	15,24	3	0,03
1.4. A	1,7680	10	0,407	41	28	15,84		3	0,03
1.4. B	1,4079	10	0,234	41	16	11,39		2	0,02
1.4. C	0,0000	n.d.	n.d.	0	n.d.	n.d.	13,6		
2.1. A	2,1272	25	0,587	41	40	47,6		4	0,1
2.1. B	2,0312	25	0,425	41	29	36,0		3	0,1
2.1. C	2,5206	25	0,351	41	24	23,9	35,8	3	0,1
2.2. A	2,5579	25	0,045	41	3	2,9		2	0,1
2.2. B	2,4016	5	0,561	41	39	8,05		4	0,02
2.2. C	2,6608	10	0,279	41	19	7,20	6,0	3	0,03
2.3. A	2,0807	10	0,139	41	9	4,55		2	0,02
2.3. B	1,5642	10	0,189	41	13	8,26		2	0,02
2.3. C	0,0000	n.d.	n.d.	0	n.d.	n.d.	6,41		
2.4. A	2,7685	10	0,806	41	56	20,09		5	0,05
2.4. B	2,1273	25	0,195	41	13	15,7		2	0,1
2.4. C	2,5162	25	0,388	41	27	26,5	20,8	3	0,1
3.1. A	2,2818	25	0,371	41	26	28,0		3	0,1
3.1. B	1,9954	25	0,231	41	16	19,8		2	0,1
3.1. C	2,2331	25	0,325	41	22	25,0	24,3	3	0,1
3.2. A	1,8831	25	0,328	41	23	29,9		3	0,1
3.2. B	1,7978	25	0,113	41	8	10,7		2	0,1
3.2. C	1,5399	25	0,32	41	22	35,7	25,4	3	0,1
3.3. A	2,0854	10	0,467	41	32	15,42		3	0,03
3.3. B	2,1995	10	0,31	41	21	9,68		3	0,03
3.3. C	2,5205	10	0,399	41	27	10,89	12,00	3	0,03
3.4. A	2,1304	10	0,132	41	9	4,22		2	0,02
3.4. B	2,1822	10	0,212	41	15	6,65		2	0,02
3.4. C	1,9807	10	0,152	41	10	5,23	5,37	2	0,02
4.1. A	2,9955	10	0,471	41	32	10,83		3	0,03
4.1. B	2,6226	10	0,467	41	32	12,26		3	0,03
4.1. C	2,8287	10	0,747	41	52	18,22	13,77	4	0,04
4.2. A	2,0014	10	0,262	41	18	8,98		3	0,03
4.2. B	2,7647	10	0,623	41	43	15,54		4	0,04
4.2. C	2,1242	10	0,427	41	29	13,84	12,79	3	0,03
4.3. A	2,0363	10	0,233	41	16	7,84		2	0,02
4.3. B	2,1571	10	0,384	41	26	12,25		3	0,03
4.3. C	0,0000	n.d.	n.d.	0	n.d.	n.d.	10,05		
5.1. A	1,9856	5	0,311	41	21	5,38		3	0,01
5.1. B	2,2780	5	0,314	41	22	4,74		3	0,01
5.1. C	2,7640	5	0,499	41	34	6,22	5,45	3	0,02
5.2. A	1,8907	n.d.	n.d.	0	n.d.	n.d.			
5.2. B	1,8250	5	0,227	41	16	4,26		2	0,01
5.2. C	0,0000	5	0,181	41	12	n.d.	4,26	2	0,01
5.3. A	1,7641	5	0,399	41	27	7,78		3	0,02
5.3. B	0,0000	n.d.	n.d.	0	n.d.	n.d.			
5.3. C	0,0000	n.d.	n.d.	0	n.d.	n.d.	7,78		
5.4. A	2,8069	5	0,335	41	23	4,10		3	0,01
5.4. B	2,2526	5	0,237	41	16	3,61		2	0,01
5.4. C	2,6271	5	0,635	41	44	8,33	5,35	4	0,02
5.5. A	2,5335	5	0,549	41	38	7,47		4	0,02
5.5. B	2,7023	25	0,646	41	45	41,2		4	0,1
5.5. C	0,0000	n.d.	n.d.	0	n.d.	n.d.	24,3		
6.1. A	1,9942	5	0,212	41	15	3,64		2	0,01
6.1. B	1,9441	n.d.	n.d.	0	n.d.	n.d.			
6.1. C	2,6977	5	0,134	41	9	1,69	2,7	2	0,01
7.1. A	1,8476	1	0,413	41	28	1,54		3	0,00
7.1. B	0,0000	n.d.	n.d.	0	n.d.	n.d.			
7.1. C	0,0000	n.d.	n.d.	0	n.d.	n.d.	1,54		

Nota: n.d. = concentração não determinada

ANEXO V

ANEXO V - DETERMINAÇÃO DAS LIMITAÇÕES DO MÉTODO E DO INTRUMENTO DE MEDIDA EM ABSORÇÃO ATÓMICA

1. PARÂMETROS PARA AVALIAÇÃO DO MÉTODO E DO INSTRUMENTO DE MEDIDA

A avaliação das limitações do método e do instrumento de medida é feita calculando parâmetros como sejam: a exactidão, a precisão, a sensibilidade e o limite de detecção.

1.1. EXACTIDÃO

Segundo a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) a exactidão é uma medida da aproximação entre o resultado real e o resultado observado e traduz a influência dos erros sistemáticos. Os erros sistemáticos são independentes das leis do acaso, produzindo-se sempre no mesmo sentido. Este tipo de erros pode ser anulado utilizando determinados termos correctivos.

A exactidão pode ser expressa através do *Erro Médio Absoluto* ou do *Erro Relativo*, os quais são definidos da seguinte forma:

$$Erro\ Médio\ Absoluto = \bar{x} - v_R \qquad (V.1.)$$

$$Erro\ Relativo = \frac{\bar{x} - v_R}{v_R} \times 100 \qquad (V.2)$$

onde: $\bar{x}$ - média aritmética de n determinações, usualmente 20;

v_R - valor real da medida

Como se pode ver pelas duas expressões anteriores, a determinação da exactidão de um método requer o conhecimento prévio do valor real a medir. Assim, na prática, a exactidão pode ser determinada das seguintes formas:

- recorrendo ao uso de padrões de referência certificados (Mesley *et al.*, 1991);

- comparando os resultados obtidos através de métodos analíticos diferentes;

- efectuando um estudo interlaboratorial que envolva no mínimo cinco laboratórios (Mesley *et al.*, 1991).

Se não for possível aplicar qualquer um destes processos para determinar a exactidão do método, podem-se minimizar os erros da determinação com:

- preparação rigorosa dos padrões;
- análise de um branco com cada conjunto de amostras;
- averiguando a existência de interferentes;
- usando o método da adição de padrão.

1.2. PRECISÃO

A precisão é uma medida da dispersão de uma série de resultados em torno de uma média. Indica-nos pois a reprodutibilidade de um método e tem a ver exclusivamente com erros acidentais, os quais podem ser atenuados mas nunca anulados.

Exprime-se como o *Desvio Padrão (s)* ou o *Desvio Padrão Relativo (s_r)*, definidos da seguinte forma:

$$s = \sqrt{\left[\frac{\sum\left(x - \bar{x}\right)2}{n-1}\right]} \qquad \text{(V.3.)}$$

e

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}} \qquad \text{(V.4.)}$$

em que x representa o valor da grandeza medida e $\bar{x}$ é a média de n medidas de x.

1.3. CONCENTRAÇÃO CARACTERÍSTICA (OU SENSIBILIDADE)

A concentração característica é a concentração do analito, geralmente expressa em mg/l, que provoca uma absorção de 1%, ou seja, uma absorvância de 0,0044[1]. Embora esta definição seja sinónimo de sensibilidade para alguns autores, Freiser *et al.* (1987), recomendam o uso do primeiro termo.

O conhecimento da concentração característica é muito importante porque é este valor que é usado para definir a gama de concentrações de trabalho óptima: cerca de 20 a 200 vezes a concentração característica, segundo Delles (1983).

A concentração característica é determinada através da porção linear da curva de calibração, pela seguinte expressão:

$$C_c = \left(\frac{\text{Concentração do padrão}}{\text{Absorvência do padrão}} \right) \times 0{,}0044 \qquad \text{(V.6.)}$$

em que C_c designa a concentração característica.

A concentração varia em função do equipamento utilizado, metodologia e elemento a analisar.

1.4. LIMITE DE DETECÇÃO

O limite de detecção (*LD*), é a concentração que corresponde à menor leitura que pode ser efectuada com um grau de confiança aceitável, para um determinado procedimento analítico. Pode ser expresso pela seguinte equação (Freiser *et al.*, 1987):

$$LD = \frac{k \times s_B}{m} \qquad \text{(V.7.)}$$

em que:

---

[1] A relação entre absorvância e absorção é dada pela expressão (Gonçalves, 1990):

$$A = \log \frac{100}{100 - \%\ \text{absorção}} \qquad \text{(V.5.)}$$

LD - limite de detecção, expresso em unidades de concentração, usualmente mg/l;

k - factor numérico escolhido de acordo com o grau de confiança desejado (k = 3, para 99,86% de confiança);

s_B - desvio padrão correspondente a *n* leituras da solução de branco (usualmente $n \geq 20$);

m - sensibilidade analítica, ou seja, o declive da recta de calibração obtida pela análise de regressão linear.

Tal como a concentração característica, o limite de detecção varia também com o equipamento usado, com o elemento a analisar e com a técnica seleccionada.

2. DETERMINAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO INSTRUMENTO E DO MÉTODO DE ABSORÇÃO ATÓMICA

Iremos de seguida calcular os parâmetros de avaliação do instrumento e do método de absorção atómica, para as condições experimentais em que foram obtidos os resultados deste trabalho.

2.1. EXACTIDÃO

A exactidão do método de análise foi determinada recorrendo ao uso de padrões de referência certificados.

Utilizaram-se amostras de dois padrões de referência certificados, as quais foram digeridas e analisadas de forma semelhante à utilizada para as amostras do trabalho.

Um dos padrões utilizados foi o Standard Reference Material 2704 (SRM 2704) do National Institute of Standards & Technology (EUA). O outro foi o SOIL-7, fornecido pelo Organismo Internacional da Energia Atómica.

Na Tabela V.1. apresentamos os valores fornecidos no Certificado de Análise do padrão (entendido como valor real), o valor obtido através do metodo analítico utilizado neste trabalho e o cálculo dos respectivos Erros Médios Absolutos e Erros Relativos, conforme as expressões apresentadas em 1.1.

Tabela V.1. Cálculo do erro médio absoluto e do erro médio relativo para o método de absorção atómica.

Padrão	Elemento	Valor Real (mg/kg)[2]	Valor observado (mg/kg)	Erro Médio Absoluto (mg/kg)	Erro Relativo (%)
SRM 2704[3]	Cu	98,6 ± 5,0	100,6	2	2
	Zn	438 ± 12	430,9	7	2
	Mn	555 ± 19	507,5	47	8
	Pb	161 ± 17	153,7	7	4
Soil-7[4]	Cu	11 [9;13]	10,6	0,4	4
	Zn	107 [101;113]	106,4	0,6	1
	Mn	631 [604;650]	614,2	17	3
	Pb	60 [55;71]	59,1	0,9	2

Por outro lado, procurou-se reduzir ao mínimo a influência dos erros sistemáticos preparando rigorosamente os padrões e usando sempre um branco para cada conjunto de amostras.

2.2. PRECISÃO

A precisão do método foi determinada para cada um dos metais analisados, para isso calculou-se o desvio padrão relativo (s_r) de uma série de dez padrões, de concentração idêntica. Deste modo, para cada um dos metais, prepararam-se dez padrões correspondentes ao padrão mais diluído que se utilizou na calibração, leram-se as respectivas absorvências e determinaram-se as concentrações por interpolação na recta de calibração do elemento.

[2] As concentrações são expressas, tal como para todos os resultados deste trabalho, em relação ao peso seco da amostra. No caso dos padrões de referência, a concentração é relativa ao peso seco que se obtém após secagem, até peso constante, a 105°C.

[3] O grau de incerteza dos valores apresentados foi calculado utilizando um intervalo de confiança de 95%, e é o referido no certificado do padrão de referência.

[4] O parêntesis recto refere-se ao intervalo de confiança da média e foi calculado utilizando um nível de significância de 0,05, e é o referido no certificado do padrão de referência.

Tabela V.2. Cálculo da precisão para a determinação do cobre.

Padrão 0,050 mg/l	Absorvência	[Cu] (mg/l)	Resultados
1	0,006	0,053	Equação da recta de calibração (43):
2	0,005	0,044	Y = (0,109±0,001)X +
3	0,006	0,053	(0,0002±0,0004)
4	0,006	0,053	r = 0,9999
5	0,005	0,044	
6	0,006	0,053	Parâmetros estatísticos:
7	0,005	0,044	s = 0,0047
8	0,005	0,044	$\overline{X}$ = 0,0485
9	0,005	0,044	s_r = 0,097
10	0,006	0,053	$\%s_r$ = 10%

Tabela V.3. Cálculo da precisão para para a determinação do zinco.

Padrão 0,050 mg/l	Absorvência	[Zn] (mg/l)	Resultados
1	0,016	0,065	Equação da recta de calibração (45):
2	0,016	0,065	Y = (0,17±0,01)X + (0,005±0,006)
3	0,015	0,059	r = 0,9991
4	0,015	0,059	
5	0,015	0,059	Parâmetros estatísticos:
6	0,015	0,059	s = 0,0029
7	0,015	0,059	$\overline{X}$ = 0,0608
8	0,015	0,059	s_r = 0,047
9	0,015	0,059	$\%s_r$ = 5%
10	0,016	0,065	

Tabela V.4. Cálculo da precisão para a determinação do manganês (λ = 279,5 nm, padrões mais diluídos).

Padrão 0,050 mg/l	Absorvência	[Mn] (mg/l)	Resultados
1	0,012	0,050	Equação da recta de calibração (4):
2	0,012	0,050	Y = (0,219±0,005)X + (0,001±0,002)
3	0,012	0,050	r = 0,9999
4	0,011	0,046	
5	0,012	0,050	Parâmetros estatísticos:
6	0,011	0,046	s = 0,0019
7	0,011	0,046	$\overline{X}$ = 0,0488
8	0,012	0,050	s_r = 0,039
9	0,012	0,050	$\%s_r$ = 4%
10	0,012	0,050	

Tabela V.5. Cálculo da precisão para a determinação do manganês (λ = 403,1 nm, padrões menos diluídos).

Padrão 1,000 mg/l	Absorvência	[Mn] (mg/l)	Resultados
1	0,011	0,982	Equação da recta de calibração (44):
2	0,012	1,071	Y = (0,0112±0,0002)X +
3	0,011	0,982	(0,000±0,001)
4	0,011	0,982	r = 0,9999
5	0,011	0,982	
6	0,011	0,982	Parâmetros estatísticos:
7	0,011	0,982	s = 0,0043
8	0,012	1,071	$\overline{X}$ = 1,0087
9	0,012	1,071	s_r = 0,042
10	0,011	0,982	$\%s_r$ = 4%

Tabela V.6. Cálculo da precisão para a determinação do chumbo utilizando FAAS.

Padrão 0,250 mg/l	Absorvência	[Pb] (mg/l)	Resultados
1	0,010	0,212	Equação da recta de calibração (49):
2	0,009	0,182	Y = (0,033±0,002)X + (0,003±0,004)
3	0,009	0,182	r = 0,9992
4	0,009	0,182	
5	0,010	0,212	Parâmetros estatísticos:
6	0,009	0,182	s = 0,0145
7	0,009	0,182	$\overline{X}$ = 0,1910
8	0,009	0,182	s_r = 0,076
9	0,009	0,182	$\%s_r$ = 8%
10	0,010	0,212	

Tabela V.7. Cálculo da precisão para a determinação do chumbo utilizando GFAAS.

Padrão 5,00 µg/l	Absorvência	[Pb] (µg/l)	Resultados
1	0,054	4,15	Equação da recta de calibração (38):
2	0,052	4,00	Y = (0,0130±0,0009)X + (0,00±0,03)
3	0,058	4,46	r = 0,9988
4	0,056	4,31	
5	0,055	4,23	Parâmetros estatísticos:
6	0,054	4,15	s = 0,1697
7	0,057	4,38	$\overline{X}$ = 4,291
8	0,058	4,46	s_r = 0,040
9	0,055	4,23	$\%s_r$ = 4%
10	0,059	4,54	

2.3. CONCENTRAÇÃO CARACTERÍSTICA

O cálculo da concentração característica foi feito usando, para cada um dos elementos estudados, um padrão cuja concentração se situe na zona linear da curva de calibração e aplicando a definição apresentada em 1.3..

Na Tabela V.8. encontram-se os valores de concentração característica encontrados para os vários elementos analisados.

Tabela V.8. Cálculo da concentração característica para o cobre, zinco, manganês e chumbo.

Elemento	*Conc. do Padrão* mg/l	*Absorvência Média*	*Conc. Característica* µg/l
Cu	1,000	0,109	40
Zn	0,400	0,076	20
Mn (λ = 279,5)	1,000	0,219	20
Mn (λ = 403,1)	5,000	0,057	390
Pb (FAAS)	1,000	0,038	120
Pb (GFAAS)	25,00 µg/l	0,346	0,32

2.4. LIMITE DE DETECÇÃO

O limite de detecção foi determinado para cada um dos elementos em estudo, usando vinte brancos de água desionizada e efectuando a sua leitura conforme todas as condições experimentais referidas. O seu cálculo foi feito com a expressão apresentada em 1.4.

Tabela V.9. Cálculo do limite de detecção para a determinação do cobre.

Branco	Absorvência	Resultados
1	0,001	
2	0,001	
3	0,001	
4	0,001	Equação da Recta de Calibração (43):
5	0,001	
6	0,000	Y = (0,109±0,001)X + (0,0002±0,0004)
7	0,001	r = 0,9999
8	0,000	
9	0,001	Parâmetros estatísticos:
10	0,000	
11	0,001	s = 0,0005
12	0,001	
13	0,000	LD = k×s/m = 3×0,0005/0,109=
14	0,000	= 0,014 mg/l = 14 μg/l
15	0,001	
16	0,000	
17	0,000	
18	0,001	
19	0,000	
20	0,001	

Tabela V.10. Cálculo do limite de detecção para a determinação do zinco.

Branco	Absorvência	Resultados
1	0,000	
2	0,001	
3	0,001	
4	0,001	Equação da Recta de Calibração (45):
5	0,000	
6	0,000	Y = (0,17±0,01)X + (0,005±0,006)
7	0,000	r = 0,9991
8	0,000	
9	0,000	Parâmetros estatísticos:
10	0,000	
11	0,001	s = 0,0005
12	0,000	
13	0,000	LD = k×s/m = 3×0,0005/0,17=
14	0,001	= 0,009 mg/l = 9 μg/l
15	0,001	
16	0,000	
17	0,000	
18	0,000	
19	0,000	
20	0,000	

Tabela V.11. Cálculo do limite de detecção para a determinação do manganês (λ = 279,5 nm, padrões mais diluídos).

Branco	Absorvência	Resultados
1	0,002	
2	0,001	
3	0,001	
4	0,000	Equação da Recta de Calibração (4):
5	0,001	
6	0,000	Y = (0,219±0,005)X + (0,001±0,002)
7	0,000	r = 0,9999
8	0,000	
9	0,000	Parâmetros estatísticos:
10	0,001	
11	0,001	s = 0,0006
12	0,001	
13	0,001	LD = k×s/m = 3×0,0006/0,219=
14	0,000	= 0,008 mg/l = 8 µg/l
15	0,000	
16	0,000	
17	0,000	
18	0,001	
19	0,001	
20	0,000	

Tabela V.12. Cálculo do limite de detecção para a determinação do manganês (λ = 403,1 nm, padrões menos diluídos).

Branco	Absorvência	Resultados
1	0,001	
2	0,001	
3	0,000	
4	0,000	Equação da Recta de Calibração (44):
5	0,000	
6	0,000	Y = (0,0112±0,0002)X +
7	0,001	(0,000±0,001)
8	0,000	r = 0,9999
9	0,000	
10	0,000	Parâmetros estatísticos:
11	0,001	
12	0,000	s = 0,0005
13	0,000	
14	0,000	LD = k×s/m = 3×0,0005/0,0112=
15	0,000	= 0,134 mg/l = 134 µg/l
16	0,000	
17	0,000	
18	0,000	
19	0,001	
20	0,001	

Tabela V.13. Cálculo do limite de detecção para a determinação do chumbo utilizando FAAS.

Branco	Absorvência	Resultados
1	0,000	
2	0,000	
3	0,001	
4	0,001	Equação da Recta de Calibração (49):
5	0,001	
6	0,001	$Y = (0,033 \pm 0,002)X + (0,003 \pm 0,004)$
7	0,000	$r = 0,9992$
8	0,000	
9	0,000	Parâmetros estatísticos:
10	0,000	
11	0,000	$s = 0,0005$
12	0,001	
13	0,000	$LD = k \times s/m = 3 \times 0,0005/0,033 =$
14	0,000	$= 0,045$ mg/l $= 45$ µg/l
15	0,001	
16	0,001	
17	0,001	
18	0,001	
19	0,000	
20	0,000	

Tabela V.14. Cálculo do limite de detecção para a determinação do chumbo utilizando GFAAS.

Branco	Absorvência	Resultados
1	0,004	
2	0,001	
3	0,000	
4	0,001	Equação da Recta de Calibração (38):
5	0,001	(valores em µg/l)
6	-0,002	
7	-0,001	$Y = (0,0130 \pm 0,0009)X + (0,00 \pm 0,03)$
8	0,004	$r = 0,9988$
9	0,001	
10	-0,001	Parâmetros estatísticos:
11	0,000	
12	0,003	$s = 0,0019$
13	0,001	
14	0,002	$LD = k \times s/m = 3 \times 0,0019/0,0130 =$
15	-0,002	$= 0,438$ µg/l $\approx 0,4$ µg/l
16	0,000	
17	0,001	
18	0,004	
19	-0,002	
20	-0,001	

3. INTERFERÊNCIAS A CONSIDERAR NESTE TRABALHO

3.1. ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÓMICA COM CHAMA

Duma maneira geral quando se trabalha com amostras biológicas, como é o caso, é necessária uma digestão adequada das amostras de forma a evitar os efeitos fisicos que as moléculas de proteína possam provocar na actuação do nebulizador (Varian, 1979). O método de digestão escolhido deve garantir que toda a matéria orgânica seja de facto destruída.

Na determinação do cobre utilizando uma chama de ar/acetileno pode ocorrer uma diminuição de sinal no caso de amostras para as quais a razão [Zn]/[Cu] seja elevada. Essa interferência pode ser minimizada utilizando uma chama fina mas enérgica de ar/acetileno (Varian, 1979). No caso das amostras analisadas neste trabalho, as concentrações de Zn e Cu são da mesma ordem de grandeza (ver resultados), excepto no caso das amostras biológicas, para as quais as concentrações de zinco são cerca de 20 vezes maiores. Mas, como a chama utilizada foi do tipo da mencionada, não ocorreu esse tipo de interferência.

Em relação ao zinco, também não estão descritas interferências quando se utiliza uma chama de ar/acetileno. No entanto, a um comprimento de onda de 213,9 nm, as espécies não-atómicas absorvem muito fortemente na chama, por isso se aconselha a correcção contínua de ruído de fundo com uma lâmpada de deutério (Varian, 1979).

Uma outra interferência possível é espectral, por haver sobreposição da risca de ressonância do Zn com a do Fe. A linha de emissão do Zn a 213,856 nm coincide com a linha de absorção do Fe a 213,859 nm (Lajunen, 1992). Também por isso se utilizou correcção com lâmpada de deutério.

Na determinação do manganês observam-se interferências negativas na presença dos aniões fosfato, perclorato e dos metais ferro, níquel ou cobalto quando se utiliza uma chama de ar/acetileno com estequiometria redutora. No entanto, quando se utiliza uma chama oxidante, como foi o caso, não se verifica este tipo de interferência (Varian, 1979).

No caso da determinação do chumbo em FAAS, não estão descritas interferências catiónicas numa chama de ar/acetileno, no entanto, podem verificar-se interferências negativas por intermédio de aniões, como sejam o fosfato, carbonato, iodeto, fluoreto e acetato quando estes se encontram em concentrações 10 vezes maiores do que o chumbo.

Estas interferências podem ser convenientemente suprimidas através da adição de uma solução de EDTA, de forma que as soluções sejam 0,1 M neste ião (Varian, 1979).

3.2. ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÓMICA COM CÂMARA DE GRAFITE

No caso do doseamento do chumbo em GFAAS, muitas das interferências são eliminadas efectuando a medição a um comprimento de onda de 283,3 nm. Embora a linha dos 217,0 nm seja bastante mais sensível do que a linha dos 283,3 nm, não fornece um melhor limite de detecção, devido à baixa razão sinal/ruído a esse comprimento de onda (Welz, 1976).

Por outro lado, a determinação do chumbo pode sofrer uma interferência negativa devida à presença do ião cloreto, que forma com o chumbo um composto muito volátil, o qual é perdido numa fase de aquecimento anterior à atomização. Por isso se aconselha, como foi dito anteriormente, a utilização de modificadores químicos neste tipo de análise. O modificador químico mais generalizado (Welz, 1976; Rothery, 1988) na determinação do chumbo é o ácido fosfórico, que leva à formação de pirofosfatos, os quais são estáveis até temperaturas mais elevadas, permitindo um aumento da temperatura de atomização do chumbo.

ERRATA

No RESUMO (pág. i) falta o último parágrafo: "A capacidade da esteva para resistir em condições de solo desfavoráveis e com concentrações elevadas em metais tóxicos, tornam-na uma hipótese a considerar numa estratégia de fitorremediação a desenvolver na zona mineira estudada."

Pág./Linha:	**Onde se lê:**	**Deve ler-se:**
Agrad./22	Intituto	Instituto
vi/33	orgãnica	orgânica
xvii/36	Fluorescância	Fluorescência
8/15	temperatuas	temperaturas
8/16	insolação média	insolação média mensal
10/12	simultâneamente	simultaneamente
12/9	veículam	veiculam
22/18	absorvido.	absorvido).
25/35	iõs	iões
29/9	consegiu	conseguiu
39/5	...iões; ou dos respectivos complexos no...	...iões, ou dos respectivos complexos, no...
39/21	estabelecem	estabeleçam
41/13	restringe-se a transporte	restringe-se o transporte
44/11	sub-letal	sub-letal)
46/23	Tolerência	Tolerância
49/11	compartimentação no são	compartimentação são
49/13	para a transporte	para o transporte
52/14	electões	electrões
52/25; 53/4	ângular	angular
56/12	energia á a	energia é a
57/7	defectidos	deflectidos
85/25	armazenada	armazenadas
91/11	agitada com	agitada, durante duas horas, com
92/14	onda ressonância	onda de ressonância
103/15	mina	mina.
114/15	correspodia	correspondia
115/2; 120/2; 124/18	obtdos	obtidos
124/10	apresentndo	apresentando
136/16	en	em
139/28	variâcia	variância
143/22	sumetida	submetida
144/22	Tavez	Talvez
144/29	considerads	consideradas
149/20	extractrantes	extractantes
158/2	Insdústias	Indústrias
II/20	mm2	mm^2

LXI/12; LXIII/20; LXIV/2/15/28; LXV/3/16/29; LXVI/8; LXVII/2/24; LXVIII/3/26; LXIX/2/24	absorvência	absorvância