

UNIVERSIDADE DE ÉVORA



Dissertação

**Estratégias de Fitorremediação de duas
minas abandonadas – Tinoca e Mostardeira**



Autora: Carla Alexandra Vieira Morais

Orientador: Professora Doutora Paula Pinto

Co-orientador: Professor Doutor António Candeias

ÉVORA, 2009

UNIVERSIDADE DE ÉVORA



Mestrado em Análises Químicas Ambientais

Dissertação

**Estratégias de Fitorremediação de duas minas
abandonadas – Tinoca e Mostardeira**

Autora: Carla Alexandra Vieira Morais

Orientador: Professora Doutora Paula Pinto

Co-orientador: Professor Doutor António Candeias



ÉVORA, 2009

Este trabalho foi realizado no âmbito do projecto **GERMINARE** – Geoquímica e Remediação de Minas Abandonadas (POCI/AMB/60257/2004), financiado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho não teria sido possível sem o apoio e colaboração de várias pessoas. A todos gostaria de exprimir os maiores agradecimentos e aqui reconhecer o seu importante contributo.

Assim, começo por agradecer à minha orientadora, a Prof.^a Doutora Ana Paula Pinto, pelo empenho e orientação exímia prestados na realização deste trabalho e por todas as sugestões e críticas efectuadas, assim como, por toda a dedicação que demonstrou.

Ao meu co-orientador, o Prof. Doutor António Candeias, pela sua permanente disponibilidade, e pelas críticas e sugestões relevantes feitas durante a orientação. Agradeço também as palavras amigas e os incentivos dados nos momentos de maior desânimo.

Ao Prof. Doutor José Mirão, pela sua disponibilidade e companhia nas deslocações à Mina da Tinoca e Mostardeira, por todo o acompanhamento e apoio prestado nas dúvidas e dificuldades que foram surgindo, e pela realização das análises efectuadas no ActLabs (Canada).

Ao Prof. Doutor Carlos Pinto Gomes a ajuda prestada na identificação das plantas estudadas.

À D. Manuela dos serviços de computação, pela instalação do SPSS e toda a disponibilidade prestada.

À Eng.^a Céu Serralheiro, por toda a disponibilidade do tempo que me dedicou na ajuda do trabalho laboratorial e pelo seu incansável apoio e compreensão.

A todas as funcionárias dos laboratórios, em especial à D.^a Lena e D.^a Sandra, pelo carinho demonstrado e pela forma como sempre me apoiaram, facilitando a obtenção das condições de trabalho que necessitei.

RESUMO

“Estratégias de fitoremediação de duas minas abandonadas – Tinoca e Mostardeira”

O presente trabalho teve como objectivo a implementação de estratégias de remediação de duas minas abandonadas na região do Alto Alentejo, a mina da Tinoca e a mina da Mostardeira. Neste trabalho foram realizados ensaios de fitoremediação com as espécies *Brassica juncea* (L.) Czern, *Solanum nigrum* L., *Piptatherum miliaceum* (L.)Coss. e *Spergularia purpurea* (Persoon)G. Don fil. As misturas utilizadas como suporte para desenvolvimento das plantas resultaram da mistura (1:1) de resíduos de escombreira e solo. Estas misturas foram realizadas para as duas minas independentemente. A estas misturas foram adicionados correctivos minerais e um correctivo orgânico. Dos estudos realizados observou-se que medidas de atenuação/diluição não se mostraram suficientemente eficazes para permitir uma estabilização da zona superficial em causa, pelas espécies de plantas estudadas. Por outro lado a adição de um correctivo orgânico, juntamente com a subida do pH do solo, conduziu a um melhoramento das características físicas e químicas das misturas originais facilitando a sua revegetação.

ABSTRACT

“Phytoremediation strategies of two abandoned mines - Tinoca and Mostardeira”

This study was designed to implement remediation strategies in two abandoned mines in the region of Alto Alentejo, the Tinoca mine and Mostardeira mine. Phytoremediation tests were carried out with the species *Brassica juncea* (L.) Czern, *Solanum nigrum* L., *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss. and *Spergularia purpurea* (Persoon) G. Don fil. The mixtures used to support plant growth resulted from the admixture (1:1) of waste tailings and soil and were performed independently for the two mines. Soil mineral correctives and organic fertilizers were added to these mixtures. The study showed that mitigation/dilution measures were not sufficiently effective to allow the stabilization of the area with the plant species studied. However, the addition of an organic corrective, along with the rise of soil pH, led to an improvement in the physical and chemical properties of the original amendment soil mixtures, hence facilitating its phytoremediation.

Ao Eng.º Pedro Pinto pela sua total disponibilidade na resolução dos problemas que foram surgindo com o SPSS.

À colega e amiga, Lúcia Rosado, um agradecimento especial, pelo seu incansável apoio e amizade demonstrada, e por toda a ajuda no laboratório e fora dele...

Ao Gonçalo, pela compreensão e ternura sempre manifestadas apesar do “débito” de atenção.

À minha família e amigos, pela sua tolerância, compreensão e carinho quando estava a escrever em vez de atender às suas necessidades.

Aos meus pais, pelo estímulo e apoio incondicional desde a primeira hora; pela paciência e grande amizade com que sempre me ouviram, e sensatez com que sempre me ajudaram. Sei que estão orgulhosos de mim por ter concluído mais esta fase, e este trabalho é em parte para vós.

A todos, os meus sinceros agradecimentos.

LISTA DE ABREVIATURAS

BCR: Bureau Communautaire de Référence

CaCl₂: Cloreto de Cálcio

CH₃COOH: Ácido Acético

CTC: Capacidade de Troca Catiónica

DTPA: Ácido Dietilenotriaminopentaacético

EAA: Espectofotometria de Absorção Atómica

E.D.M: Empresa de Desenvolvimento Mineiro

EDTA: Ácido Etilenodiaminotetraacético

D.G.G.M: Direcção Geral de Geologia e Minas

ETVO: Estação de Tratamento e Valorização Orgânica

FB: Factor de Bioacumulação

FBa: Factor de Bioacumulação para a parte aérea

FBr: Factor de Bioacumulação para a raiz

FT: Factor de Translocação ou Transferência

D.G.G.M: Direcção Geral de Geologia e Minas

IDRHa: Instituto de Desenvolvimento Rural e Hidráulica (IDRHa)

IEADR: Instituto de Estruturas Agrárias e de Desenvolvimento Rural (IEADR)

NaNO₃: Nitrato de Sódio

PCZ: Ponto de Carga Zero

QREN: Quadro de Referência Estratégico Nacional

SPSS: Statistical Package for the Social Sciences

ÍNDICE GERAL

	Pág.
RESUMO	i
ABSTRACT	ii
ABREVIATURAS	iii
ÍNDICE GERAL	v
ÍNDICE DE FIGURAS	ix
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Minas abandonadas e situação actual em Portugal	3
1.2. Comportamento dos metais em solos impactados pela actividade mineira	6
1.3. Remediação de solos contaminados	12
1.3.1. Fitorremediação	12
1.3.2. Plantas usadas na fitorremediação de solos contaminados	17
1.3.3. Absorção, transporte e efeitos de metais contaminantes nas planta	20
1.4. Processos auxiliares em fitorremediação	21
1.4.1. Medidas de atenuação	21
1.4.2. Adição de correctivos	21
2. CARACTERIZAÇÃO DAS ZONAS MINEIRAS	27
2.1. Mina da Tinoca	29

2.2. Mina da Mostardeira	33
3. MATERIAL E MÉTODOS	37
3.1. Amostragem e avaliação de diferentes espécies de plantas autóctones e respectivos solos, provenientes das regiões mineiras em estudo	39
3.1.1. Amostragem de plantas e respectivos solos	39
3.1.2. Tratamento das amostras vegetais	41
3.1.3. Digestão ácida das amostras vegetais	42
3.1.4. Tratamento das amostras de solo	44
3.1.4.1. Determinação do pH	44
3.1.4.2. Extracções simples	44
3.1.5. Determinação da concentração de metais nos extractos	46
3.2. Estratégias de remediação dos solos impactados	47
3.2.1. Ensaio preliminares	47
3.2.2. Ensaio de remediação recorrendo a medidas de atenuação e aplicação de correctivos	49
3.2.2.1. Mistura solo: escombreira 1:1 (m/m)	49
3.2.2.2. Correctivos minerais alcalinizantes utilizados nos ensaios	52
3.2.2.3. Correctivo orgânico utilizado nos ensaios	54
3.2.2.4. Sementeira e Transplantação	56
3.2.2.6. Instalação e condução dos ensaios	56
3.2.3. Recolha e tratamento das amostras	59

3.2.3.1 Plantas	59
3.2.3.2 Misturas	60
3.3. Avaliação estatística dos resultados	60
4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS	61
4.1. Avaliação das espécies de plantas autóctones presentes nas regiões mineiras estudadas	65
4.2. Determinação da fracção biodisponível de cobre, chumbo, ferro, manganês e zinco nas misturas solo:escombreira (1:1)	84
4.2.1. Mina da Tinoca	84
4.2.2. Mina da Mostardeira	87
4.3. Efeito da adição de correctivos minerais e orgânico	90
4.3.1. Efeito sobre o pH das misturas	90
4.3.2. Efeito sobre a biodisponibilidade dos metais em estudo	91
4.4. Ensaio em vaso	95
4.4.1. Produção de biomassa vegetal	95
4.4.2. Acumulação dos elementos pelas plantas seleccionadas	101
4.4.2.1. Cobre	101
4.4.2.2. Zinco	110
4.4.2.3. Manganês	117
4.4.2.4. Ferro	123
5. CONCLUSÃO	129

6. BIBLIOGRAFIA

135

ANEXOS

Anexo I

A.I.1

Anexo II

A.II.1

Anexo III

A.III.1

Anexo IV

A.IV.1

Anexo V

A.V.1

Anexo VI

A.VI.1

Anexo VII

A.VII.1

Anexo VIII

A.VIII.1

Anexo IX

A.IX.1

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.1. Localização das áreas mineiras inactivas existentes em Portugal Continental	5
Figura.1.2. Comportamento dos metais contaminantes quando incorporados no solo	6
Figura 1.3. Classificação das várias técnicas de fitoremediação de acordo com os mecanismos de acção envolvidos	13
Figura 1.4. Mecanismos de acção envolvidos nas várias técnicas de fitoremediação	13
Figura 1.5. Fitoextracção do cobre por plantas hiperacumuladoras	14
Figura. 2.1. Localização da mina da Tinoca	29
Figura 2.2. Vista parcial da represa de sedimentação construída em 1889, e ainda hoje visível na zona mineira	30
Figura 2.3. Sequência dos trabalhos de remediação realizados pela empresa Conduril (Construtora Duriense, S.A), a pedido do Instituto de Desenvolvimento Rural e Hidráulica (IDRHa)	31
Figura 2.4. Fotografia de satélite onde se encontra delimitada a área estudada	33
Figura 2.5. Localização da Mina da Mostardeira	34
Figura 2.6. Afloramento do filão de quartzo mineralizado que terá sido explorado	34
Figura 2.7. Vista panorâmica da zona de escombreira da mina da Herdade da Mostardeira	35
Figura 3.1. Localização dos pontos de amostragem das amostras de plantas (Mina da Tinoca)	40

Figura 3.2. Localização dos pontos de amostragem das amostras de plantas (Mina da Mostardeira)	41
Figura 3.3. Amostra a) T ₂ de <i>Agrostis salmantica</i> (Lag.) Kunth; b) T ₂ de <i>Rumex bucephalophous</i> L.; c) M ₁ de <i>Ulex eriocladus</i> C. Vicioso e d) M ₂ de <i>Anarrhinum belidifolium</i> (L.) Wild., antes do tratamento	42
Figura 3.4. Microondas speedwave MWS-2 usado para digestão ácida das amostras vegetais	42
Figura 3.5. Vasos digestores DAK – 70 usados para digestão ácida das amostras vegetais	43
Figura 3.6. Espectrómetro Perkin Elmer 3100, usado para a quantificação dos metais estudados nos extractos obtidos	47
Figura 3.7. Aspecto geral da sementeira de a) <i>Brássica juncea</i> (L.) Czern e b) <i>Piptatherum miliaceum</i> (L.) Coss, em vermiculite	48
Figura 3.8. Espécies utilizadas nos ensaios de remediação. a) <i>Brássica juncea</i> (L.) Czern, b) <i>Piptatherum miliaceum</i> (L.) Coss., c) <i>Solanum nigrum</i> L. e d) <i>Spergularia purpurea</i> (Persoon) G. Don fil	49
Figura 3.9. Difractómetro de raios X, Bruker AXS - D8 Advance	51
Figura 3.10. Aspecto dos resíduos da indústria do mármore (RIMs) utilizados no ensaio, antes de serem moídos	53
Figura 3.11. Aspecto do correctivo orgânico utilizado nos ensaios	55
Figura 3.12. Componentes necessários à preparação das diferentes misturas a) mina da Tinoca b) mina da Mostardeira	57
Figura 3.13. Homogeneização da mistura 2 (mina da Tinoca)	57

- Figura 4.1.** Concentração total e concentração biodisponível dos elementos: **a)** cobre, **b)** chumbo, **c)** ferro, **d)** manganês e **e)** zinco, obtidas para a mina da Tinoca em amostras solo-escombreira (1:1) 86
- Figura 4.2.** Concentração total e concentração biodisponível dos elementos **a)** cobre, **b)** chumbo, **c)** ferro, **d)** manganês e **e)** zinco, obtidas para a mina da Mostardeira em amostras solo-escombreira (1:1) 89
- Figura 4.3.** Efeito da adição de composto orgânico no pH das misturas: **a)** solo:escombreira (1:1) Tinoca e **b)** solo:escombreira (1:1) Mostardeira 91
- Figura 4.4.** Concentração (mg kg^{-1} mistura) obtida após extracção com EDTA em: **a)** cobre **b)** chumbo **c)** ferro **d)** manganês e **e)** zinco presente nas diferentes misturas antes da adição de correctivos (T_i), no momento de transplante das espécies em estudo para as diferentes misturas (T_0) e quinzenalmente durante os 90 dias em que decorreu o ensaio ($T_{15} - T_{90}$), para a mina da Tinoca 92
- Figura 4.5.** Concentração (mg kg^{-1} mistura) em: **a)** cobre **b)** ferro **d)** manganês e **e)** zinco presente nas diferentes misturas antes da adição de correctivos (T_i), no momento de transplante das espécies em estudo para as diferentes misturas (T_0) e quinzenalmente durante os 90 dias em que decorreu o ensaio ($T_{15} - T_{90}$), para a mina da Mostardeira 93
- Figura 4.6.** Produção de biomassa (g vaso^{-1} MS) obtida para a parte aérea e raiz das plantas **a)** *Solanum nigrum* L., **b)** *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss., **c)** *Brassica juncea* (L.) Czern e **d)** *Spergularia purpurea* (Persoon) G. Don fil., 90 dias após o transplante (mina da Tinoca) 97
- Figura 4.7.** Produção de biomassa (g vaso^{-1} M.S.) obtida para a parte aérea e raiz das plantas **a)** *Solanum nigrum* L., **b)** *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss., e **c)** *Brassica juncea* (L.) Czern, 90 dias após o transplante (mina da Mostardeira) 99
- Figura 4.8.** Concentração de cobre (mg Kg^{-1} M.S.) obtida para a parte aérea e raiz (das plantas **a)** *Solanum nigrum* L., **b)** *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss.; **c)** *Brassica juncea* (L.)

Czern e **d)** *Spergularia purpurea* (Persoon) G. Don Fil., 90 dias após transplante (mina da Tinoca) 102

Figura 4.9. Concentração de cobre (mg Kg^{-1} M.S.) obtida para a parte aérea e raiz das plantas **a)** *Solanum nigrum* L., **b)** *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss. e **c)** *Brassica juncea* (L.) Czern, 90 dias após transplante (mina da Mostardeira) 107

Figura 4.10. Concentração de zinco (mg Kg^{-1} MS) obtida para a parte aérea e raiz das plantas **a)** *Solanum nigrum* L., **b)** *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss.; **c)** *Brassica juncea* (L.) Czern e **d)** *Spergularia purpurea* (Persoon) G. Don Fil., 90 dias após transplante (mina da Tinoca) 111

Figura 4.11. Concentração de zinco (mg Kg^{-1} M.S.) obtida para a parte aérea e raiz das plantas **a)** *Solanum nigrum* L., **b)** *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss.; e **c)** *Brassica juncea* (L.) Czern, 90 dias após transplante (mina da Mostardeira) 115

Figura 4.12. Concentração de ferro (mg Kg^{-1} M.S.) obtida para a parte aérea e raiz das plantas **a)** *Solanum nigrum* L., **b)** *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss.; **c)** *Brassica juncea* (L.) Czern e **d)** *Spergularia purpurea* (Persoon) G. Don Fil., 90 dias após transplante (mina da Tinoca) 119

Figura 4.13. Concentração de ferro (mg Kg^{-1} M.S.) obtida para a parte aérea e raiz das plantas **a)** *Solanum nigrum* L., **b)** *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss. e **c)** *Brassica juncea* (L.) Czern, 90 dias após transplante (mina da Mostardeira) 121

Figura 4.14. Concentração de ferro (mg Kg^{-1} MS) obtida para a parte aérea e raiz das plantas **a)** *Solanum nigrum* L., **b)** *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss.; **c)** *Brassica juncea* (L.) Czern e **d)** *Spergularia purpurea* (Persoon) G. Don Fil., 90 dias após transplante (mina da Tinoca) 123

Figura 4.15. Concentração de ferro (mg Kg^{-1} M.S.) obtida para a parte aérea e raiz das plantas **a)** *Solanum nigrum* L., **b)** *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss. e **c)** *Brassica juncea* (L.) Czern, 90 dias após transplante (mina da Mostardeira) 127

ÍNDICE DE TABELAS

Pág.

Tabela 1.1. Concentrações usuais e concentrações que indicam contaminação de alguns metais no solo	7
Tabela 1.2. Número de plantas hiperacumuladoras já identificadas, e respectivas famílias	18
Tabela 1.3. Espécies de plantas referenciadas como acumuladoras e/ou tolerantes e respectivo metal acumulado	19
Tabela 3.1. Diferentes espécies de plantas recolhidas em cada uma das regiões mineiras, e respectivos pontos de amostragem	40
Tabela 3.2. Características dos vasos digestores DAK – 70	43
Tabela 3.3. Programa de digestão ao qual foram submetidas as amostras de matéria vegetal (raiz e parte aérea)	43
Tabela 3.4. Parâmetros físico-químicos das misturas solo:escombreira 1:1 utilizadas nos ensaios realizados	50
Tabela 3.5. Concentração de vários elementos presentes na mistura solo:escombreira (1:1), usada nos ensaios efectuados	52
Tabela 3.6. Características do composto TUDICAL® G	54
Tabela 3.7. Parâmetros físico-químicos do composto orgânico	55
Tabela 3.8. Misturas realizadas para execução dos ensaios	57
Tabela 3.9. Parâmetros físico-químicos das diferentes misturas realizadas	58

Tabela 3.10. Número de plantas por vaso	58
Tabela 3.11. Concentração (mg kg^{-1}) de nutrientes minerais aplicados	59
Tabela 4.1. Concentrações de cobre, zinco e chumbo obtidos para a parte aérea e raiz das diferentes espécies de plantas recolhidas e para o respectivo solo da rizosfera nos diferentes pontos de amostragem (T_i , com $i=1-7$) na mina da Tinoca	67
Tabela 4.2. Concentrações de ferro e manganês obtidos para a parte aérea e raiz das diferentes espécies de plantas recolhidas e para o respectivo solo da rizosfera nos diferentes pontos de amostragem (T_i , com $i=1-7$) na mina da Tinoca	68
Tabela 4.3. Concentrações de cobre, zinco e chumbo obtidos para a parte aérea e raiz das diferentes espécies de plantas recolhidas e para o respectivo solo da rizosfera nos diferentes pontos de amostragem (M_i , com $i = 1 - 2$) na mina da Mostardeira	69
Tabela 4.4. Concentrações de ferro e manganês obtidos para a parte aérea e raiz das diferentes espécies de plantas recolhidas e para o respectivo solo da rizosfera nos diferentes pontos de amostragem (M_i , com $i = 1 - 2$) na mina da Mostardeira	70
Tabela 4.5. Factores de bioacumulação para a parte aérea (FBa) relativos aos elementos estudados, para as diferentes espécies autóctones da mina da Tinoca	77
Tabela 4.6. Factores de bioacumulação para a raiz (FBr) relativos aos elementos estudados, para as diferentes espécies autóctones da mina da Tinoca	78
Tabela 4.7. Factores de transporte (FT) relativos aos elementos estudados, para as diferentes espécies autóctones da mina da Tinoca	79
Tabela 4.8. Factores de bioacumulação para a parte aérea (FBa) relativos aos elementos estudados, para as diferentes espécies autóctones da mina da Mostardeira	80
Tabela 4.9. Factores de bioacumulação para a raiz (FBr) relativos aos elementos	

estudados, para as diferentes espécies autóctones da mina da Mostardeira	80
Tabela 4.10. Factores de transporte (FT) relativos aos elementos estudados, para as diferentes espécies autóctones da mina da Mostardeira	81
Tabela 4.11. Factores de bioacumulação para a parte aérea (FBa), e para a raiz (FBr) e factor de transporte (FT) para o cobre, relativamente às diferentes espécies de plantas em estudo para a mina da Tinoca	103
Tabela 4.12. Factores de bioacumulação para a parte aérea (FBa), e para a raiz (FBr) e o factor de transporte (FT) para o cobre, relativamente às diferentes espécies de plantas em estudo para a mina da Mostardeira	108
Tabela 4.13. Factores de bioacumulação (FB) para a parte aérea (FBa), e para a raiz (FBr) e o factor de transporte (FT) para o zinco, relativamente às diferentes espécies de plantas em estudo para a mina da Tinoca	112
Tabela 4.14. Factores de bioacumulação para a parte aérea (FBa), e para a raiz (FBr) e o factor de transporte (FT) para o zinco, relativamente às diferentes espécies de plantas em estudo para a mina da Mostardeira	115
Tabela 4.15. Factores de bioacumulação para a parte aérea (FBa), e para a raiz (FBr) e o factor de transporte (FT) para o manganês, relativamente às diferentes espécies de plantas em estudo para a mina da Tinoca	120
Tabela 4.16. Factores de bioacumulação para a parte aérea (FBa), e para a raiz (FBr) e o factor de transporte (FT) para o manganês, relativamente às diferentes espécies de plantas em estudo para a mina da Mostardeira	122
Tabela 4.17. Factores de bioacumulação para a parte aérea (FBa), e para a raiz (FBr) e o factor de transporte (FT) para o ferro, relativamente às diferentes espécies de plantas em estudo para a mina da Tinoca	124

Tabela 4.18. Factores de bioacumulação para a parte aérea (FBa), e para a raiz (FBr) e o factor de transporte (FT) para o ferro, relativamente às diferentes espécies de plantas em estudo para a mina da Mostardeira

128



1. INTRODUÇÃO

Conteúdo do Capítulo 1

- 1.1. Minas abandonadas e situação actual em Portugal**

- 1.2. Comportamento dos metais em solos impactados pela actividade mineira**

- 1.3. Remediação de solos contaminados**
 - 1.3.1. Fitorremediação**
 - 1.3.2. Plantas usadas na fitorremediação de solos contaminados**
 - 1.3.3. Absorção, transporte e efeito dos metais contaminantes nas plantas**

- 1.4. Processos auxiliares em fitorremediação**
 - 1.4.1. Medidas de atenuação**
 - 1.4.2. Adição de correctivos**

1. INTRODUÇÃO

1.1. Minas abandonadas e situação actual em Portugal

As minas abandonadas constituem nos dias de hoje uma importante fonte de poluição antrópica, dado que as zonas de acumulação de desperdícios se encontram, na maioria dos casos, a céu aberto, estando deste modo expostas aos elementos naturais, o que possibilita a contaminação de águas, sedimentos, solos e vegetação, provocada pela dispersão e subsequente acumulação de elementos químicos tóxicos, nomeadamente metais (Henriques, 2002; Morais, 2006).

Em alguns países (ex: Austrália, Estados Unidos, Alemanha, França e União Soviética), este problema tem sido atentamente monitorizado e estudado, permitindo avaliar a magnitude actual do problema. Por exemplo, só na região Este dos Estados Unidos, estima-se que aproximadamente 7 000 quilómetros de cursos de água estejam contaminados devido à presença de cerca de 20 000 minas abandonadas. Também na vizinha Espanha, o problema é bem conhecido e alvo de investigação sistemática, eventualmente intensificada depois do acidente Aznalcóllar / Parque Doñana, ocorrido em 1998 (Oliveira, 2002). Obviamente que este é também um problema que afecta Portugal, estando actualmente inventariadas 175 áreas mineiras abandonadas espalhadas por todo o país. Estas, de acordo com a classificação proposta pelo Instituto Geológico e Mineiro (IGM), distribuem-se por diferentes grupos: **a)** Grupo dos sulfuretos polimetálicos maciços (10); **b)** Grupo dos metais básicos (28); **c)** Grupo do Ouro (12); **d)** Grupo dos minérios radioactivos (61); **e)** Grupo do estanho e volfrâmio (40); **f)** Grupo do ferro e/ou manganês (16); e **g)** Grupo “outros”, que inclui, entre outras, as minas de carvão, asbestos, quartzo e feldspatos (8) (**figura 1.1.**). (www.igm.ineti.pt; www.edm.pt)

Portugal enfrenta assim sérios problemas ambientais devido às enormes quantidades de resíduos que por ausência de legislação, se acumularam durante a actividade mineira. Estes resíduos, por oxidação ao ar e na presença de humidade, originam valores de pH baixos, o que aumenta o poder de dissolução e transporte de elementos químicos tóxicos, por vezes, até distâncias consideráveis da origem (Henriques, 2002; Morais, 2006).

As concentrações anormalmente elevadas de metais contaminantes nos sistemas envolventes, e por vezes, a presença de elementos radioactivos, podem constituir relevante perigosidade no campo das problemáticas ambientais relacionadas com minas abandonadas. Isto, porque os elementos referidos possuem elevada reactividade bioquímica, podendo originar processos significativos de bioacumulação que, por sua vez, podem ter consequências a nível da cadeia alimentar (Oliveira, 2002; Sainz, 2003).

As áreas mineiras inactivas ou em situação de abandono, podem assim conduzir a danos irreparáveis nos ecossistemas. Actualmente, encontra-se em curso um programa de recuperação ambiental, levado a cabo pela Empresa de Desenvolvimento Mineiro (EDM), consistindo o mesmo, na recuperação ambiental de antigas áreas mineiras degradadas, designadamente, na sua caracterização, obras de reabilitação e monitorização ambiental, com vista à remediação e valorização económica das mesmas. Esta concessão, com duração de 10 anos, teve início em Setembro de 2001, tendo sido canalizados 50.000.000 € pelo Programa Operacional da Economia para este projecto. Contudo, este processo tem-se revelado lento, sendo actualmente o número de zonas já intervencionadas bastante inferior ao que inicialmente estava previsto.

No decorrer de 2008, estiveram também abertas candidaturas no âmbito do Quadro de Referência Estratégico Nacional (QREN) (2007-2013), que pôs a concurso 95.000.000 € para financiar a recuperação de minas abandonadas, com vista a minimizar os riscos para a saúde e para o ambiente. As minas abandonadas de intervenção prioritária, pelo risco que apresentam para o solo, aquíferos, ecossistemas e saúde humana, situam-se na região Norte (noroeste), na região Centro, com destaque para os distritos do interior e na região do Alentejo. Entre os grandes projectos a submeter à aprovação pela Comissão Europeia neste período, incluem-se a recuperação de minas de urânio abandonadas, com um investimento previsto de 60.000.000 € e a recuperação de antigas áreas de exploração de minérios polimetálicos (58.000.000 €), projectos estes, a cargo da EDM. A recuperação destas zonas, consiste essencialmente em trabalhos de **a)** demolição ou recuperação de estruturas de superfície e selagem de poços, chaminés e/ou galerias, **b)** limpeza, modelação e impermeabilização das zonas de escombreira, e **c)** tratamento paisagístico (vedação e vegetação). (www.igm.ineti.pt; www.edm.pt).

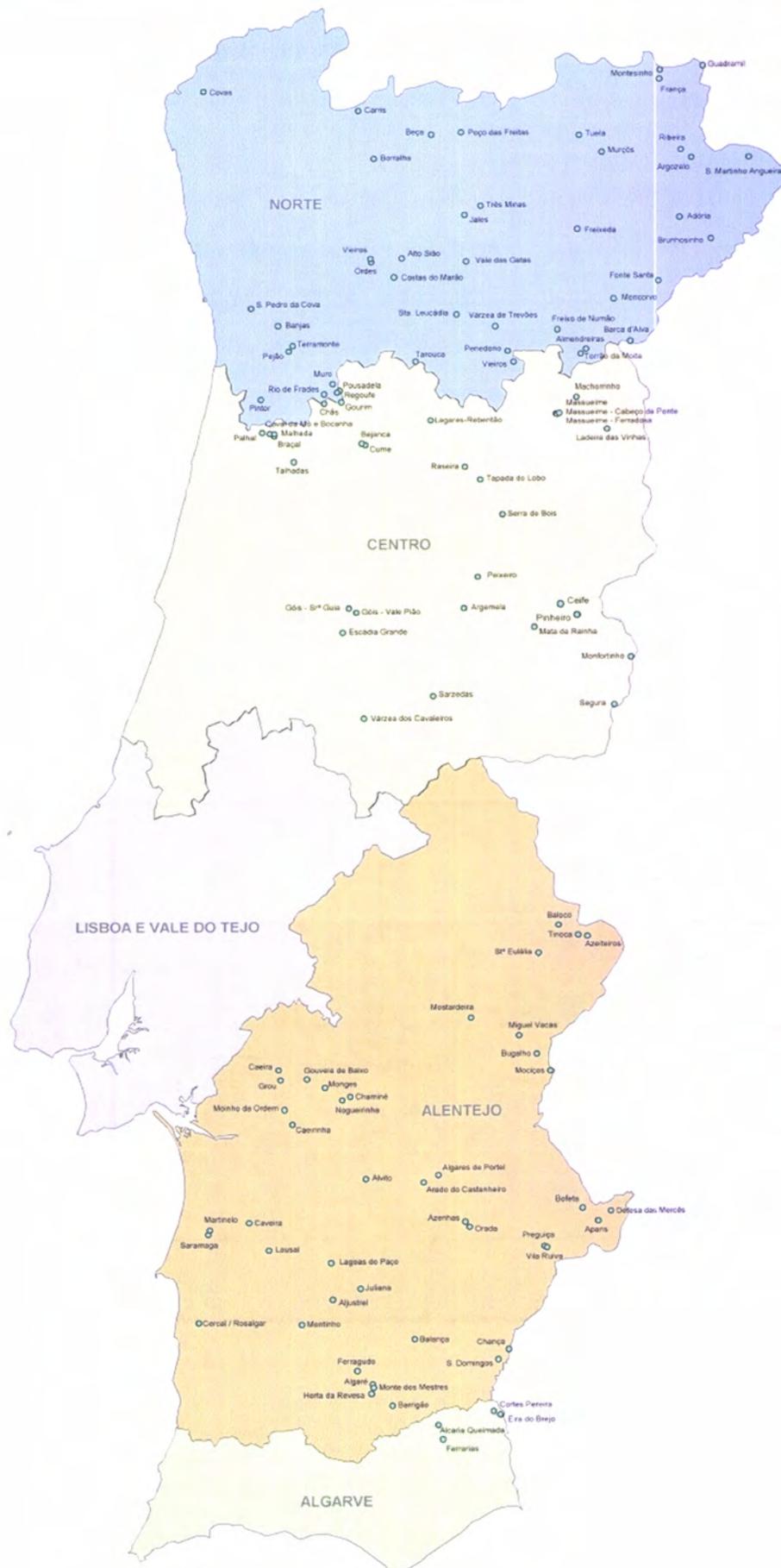


Figura 1.1. Localização das áreas mineiras inactivas existentes em Portugal Continental [www.edm.pt].

1.2. Comportamento dos metais em solos impactados pela actividade mineira

Os solos de áreas mineiras sofrem uma série de danos associados com a intensa e prolongada deposição de desperdícios, funcionando não só como um depósito geoquímico de metais contaminantes, como também controlando o transporte dessas substâncias para a atmosfera, hidrosfera e biota (Sodré *et al.* 2001). Os efeitos no solo resultantes da presença de metais contaminantes podem ser variados, podendo inclusive variar com o decorrer do tempo e com as condições climáticas (Kabata – Pendias e Pendias, 2001; De Varennes, 2003).

Algumas das principais reacções químicas e físico-químicas envolvidas nas interacções entre metais vestigiários e os componentes do solo, são reacções de adsorção, precipitação e complexação que, juntamente com parâmetros como o pH, potencial redox e força iónica, determinam a especiação dos metais no solo (**figura 1.2.**) (Kabata – Pendias e Pendias, 2001).

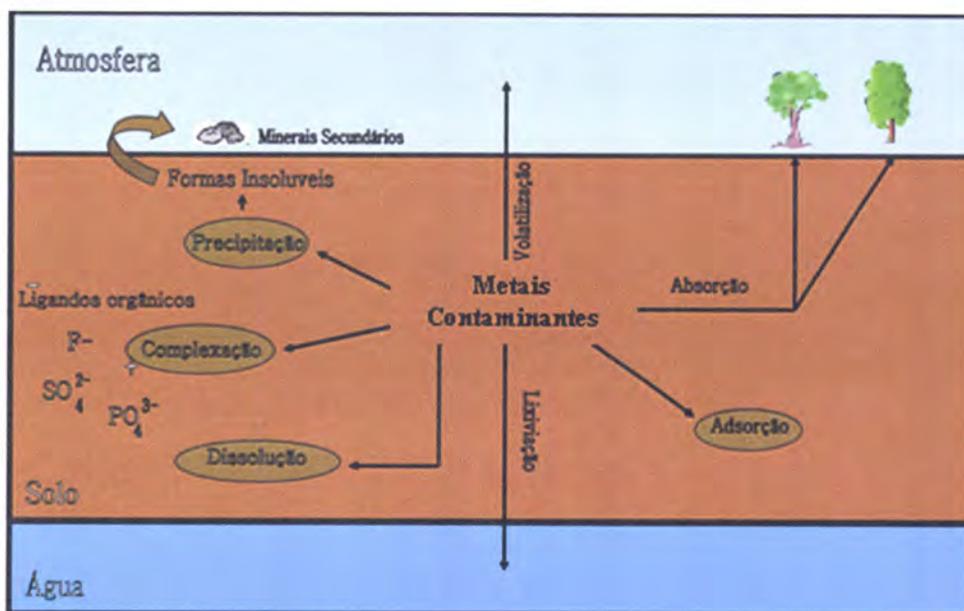


Figura.1.2. Comportamento dos metais contaminantes quando incorporados no solo [adaptado de P.Higueras (2003)]

Dentro dos metais é possível distinguir dois grupos, os oligoelementos ou micronutrientes e os metais sem função biológica conhecida. Os primeiros são requeridos em pequenas quantidades, ou quantidades vestigiárias por plantas e animais, sendo necessários para que os organismos completem o seu ciclo vital, tornando-se

tóxicos apenas acima de determinadas concentrações (ex. Cu^{2+} , Zn^{2+}). Os metais sem função biológica são reconhecidos como altamente tóxicos e podem sofrer bioacumulação nos seres vivos (ex. Cd^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+}) (Kabata–Pendias e Pendias, 2001; Oyarzún, 2001).

Estes elementos, contrariamente aos compostos orgânicos que são degradados por organismos do solo, não podem ser destruídos, persistindo nos mesmos. Os teores tidos como normais variam bastante de acordo com a rocha – mãe do solo e o processo de pedogénese, contudo, concentrações no solo acima de determinado valor, dependendo do metal, podem indicar contaminação (**tabela 1.1.**) (Ghosh e Singh, 2005).

Tabela 1.1. Concentrações usuais e concentrações que indicam contaminação de alguns metais no solo.

Elemento	Concentração normal (mg Kg ⁻¹ de solo)	Concentrações excessivas ou tóxicas (mg Kg ⁻¹ de solo)
Cd	0.01 – 0.2	5 – 30 (*)
Cu	5 – 30	20 – 100 (*)
Mn	30 – 300	400 – 1000 (*)
Pb	5 – 10	30 – 300 (*)
Zn	25 – 150	100 – 400 (*)

(*) Valores não referentes a espécies muito sensíveis ou altamente tolerantes. [Adaptado de: Kabata Pendias e Mukerjee, 2007)]

A mobilidade e toxicidade de um metal no solo, depende não só das suas características químicas, mas também de algumas características do próprio solo, tais como:

- a) **Textura** – a adsorção da maioria dos metais é mais extensa em solos com maior fracção de argila, pois estes ficam retidos nas suas posições de troca, enquanto que, os solos arenosos não os conseguem fixar, passando estes



rapidamente ao subsolo e contaminando os níveis freáticos (De Varennes, 2003; Kabata Pendias e Mukerjee, 2007).

- b) **Estrutura** – solos com melhor estrutura podem favorecer a entrada e infiltração de metais no solo (Kabata-Pendias e Pendias, 2001).
- c) **Mineralogia das argilas** – cada espécie mineral apresenta diferente poder de adsorção, devido aos diferentes valores de superfície específica e carga superficial que podem apresentar, sendo a capacidade de troca catiónica diferente para minerais de distintos grupos. Os colóides do solo, como minerais argilosos, fornecem locais de adsorção física e química, pelo que o seu teor está inversamente correlacionado com a mobilidade de alguns metais (De Varennes, 2003; Kabata Pendias e Mukerjee, 2007).
- d) **Matéria orgânica** – pode formar com os metais complexos orgânicos e/ou quelatos, o que facilita a solubilidade, disponibilidade e dispersão dos metais no solo (De Varennes, 2003; Kabata Pendias e Mukerjee, 2007).
- e) **pH** - os metais de um modo geral, tendem a estar mais disponíveis a pH ácido, já que há uma maior solubilização dos mesmos. Assim, a maioria dos metais tende a ser solubilizado na solução de solos ácidos a muito ácidos, em resultado da diminuição da capacidade de troca catiónica e da substituição dos elementos no complexo de troca por iões alumínio (Kabata – Pendias e Pendias, 2001; De Varennes, 2003; Kabata Pendias e Mukerjee, 2007).
- f) **Capacidade de troca catiónica (CTC)** – depende fundamentalmente do conteúdo em argila e matéria orgânica de um solo, sendo tanto maior a capacidade do solo fixar metais, quanto maior a sua capacidade de troca catiónica. O poder de adsorção dos diferentes metais depende da sua valência e do raio iónico hidratado (Kabata Pendias e Pendias, 2001; De Varennes, 2003).
- g) **Potencial redox** – metais com diferentes estados de oxidação, apresentam diferentes capacidades de solubilização e/ou precipitação no solo. As

condições redox podem assim afectar indirectamente a mobilidade e biodisponibilidade de metais como o crómio, ferro e manganês (Kabata – Pendias e Mukerjee, 2007). Condições oxidantes levam por exemplo, à dissolução de sulfuretos (ex. CdS ou PbS), enquanto condições redutoras levam à desadsorção de elementos associados a compostos de ferro e manganês (De Varennes, 2003).

- h) Óxidos e hidróxidos de ferro e manganês** – a presença deste tipo de formas minerais no solo, tem um papel importante na retenção dos metais, fixando-os e imobilizando-os. Os solos com elevados teores de ferro e manganês têm uma grande capacidade de adsorver metais divalentes, especialmente cobre e chumbo (Kabata – Pendias e Mukerjee, 2007).
- i) Carbonatos** – a presença de carbonatos garante que os valores de pH se mantenham elevados, havendo uma consequente precipitação da maioria dos metais. Metais com grande afinidade para co-precipitar com carbonatos são o cádmio, cobre, ferro, manganês, zinco e chumbo (Kabata – Pendias e Mukerjee, 2007).
- j) Condutividade eléctrica** – o aumento da condutividade eléctrica do solo, pode incrementar a mobilização de metais por dois mecanismos: os catiões associados a sais (metais alcalinos) podem substituir os metais em centros de adsorção, ou os aniões cloreto podem formar complexos solúveis estáveis com metais como cádmio (Kabata – Pendias e Mukerjee, 2007).
- k) Presença de outros elementos** – a presença e interacção com outros metais e/ou outros elementos, pode influenciar a biodisponibilidade de um determinado metal de diferentes formas: **1)** competindo pelos locais de adsorção no solo, ou pela absorção pelas plantas; **2)** formando complexos solúveis ou **3)** precipitando com os mesmos (ex. o fósforo pode precipitar com o chumbo, formando compostos como $Pb_5(PO_4)_3Cl$ (De Varennes, 2003; Kabata – Pendias e Mukerjee, 2007).

A distribuição, mobilidade e biodisponibilidade dos elementos químicos dependem não só das suas concentrações, mas também das associações químicas e

físicas que podem ocorrer nos sistemas naturais. Assim, as mudanças nas condições ambientais podem influenciar fortemente o comportamento de elementos essenciais e tóxicos, alterando as formas em que os mesmos podem ocorrer (Zemberyova *et al.*, 2007). Deste modo, o grau de toxicidade e a biodisponibilidade dos metais no solo são também regulados pela sua especiação, podendo os elementos metálicos ser transportados sob diferentes formas: iónica (ex: Cu^{2+}); iões complexos (ex: $\text{Cu}(\text{OH})^+$); coloidal e/ou particulada.

Em estudos de especiação podem ser aplicados procedimentos de extracção simples, ou procedimentos de extracção sequencial, sendo, neste último caso, os mais frequentes, o proposto por Tessier *et al.* 1979 e o método BCR (Bureau Communautaire de Référence) (Davidson *et al.*, 1994; Thomas *et al.*, 1994 Davidson *et al.*, 1998; Sahuquillo *et al.*, 1999; Imperato *et al.*, 2003; Cappuyns *et al.*, 2007). Os procedimentos de extracção simples (realizados numa única etapa) são aplicados quando se pretende estudar a mobilidade dos metais e a sua fracção biodisponível, considerada a fracção de contaminante total presente na solução de solo que está disponível a um determinado organismo receptor (Vig *et al.*, 2003). Hund-Rinke and Kurdel, 2003; Meers *et al.*, 2007; e Kabata – Pendia e Mukerjee, 2007 descrevem “biodisponibilidade” como um termo complexo, no qual estão envolvidos processos dinâmicos e interacções específicas. Assim, este termo está fortemente associado ao organismo em avaliação, ao tipo de exposição e à especiação química dos metais.

Os extractantes vulgarmente usados para este fim são: **a) ácidos fracos** (ex: ácido acético) (Lindsay, 1978; Kabata – Pendia e Mukerjee, 2007; Meers, *et al.*; 2007; Zemberyova *et al.*, 2007); **b) soluções salinas não tamponizadas** (ex: CaCl_2 e NaNO_3) (Novozamsky *et al.*, 1993; Pérez – de – Mora *et al.*, 2006; Kabata – Pendia e Mukerjee, 2007; Meers *et al.*, 2007; Zemberyova *et al.*, 2007) e **c) soluções complexantes fortes** (ex: EDTA e DTPA) (Pérez – de – Mora *et al.*, 2006; Kabata – Pendia e Mukerjee, 2007; Zemberyova *et al.*, 2007; Murakami e Ae, 2009).

Os ácidos fracos simulam o efeito de uma entrada ácida (por exemplo como a chuva ácida ou um derramamento acidental) nos solos ou nos sedimentos. As extracções com ácido acético permitem extrair os elementos sob a forma de iões permutáveis e associados a carbonatos, podendo as fracções permutáveis indicar as formas em que o metal está mais disponível para ser absorvido pelas plantas (Zemberyova *et al.*, 2007).

O uso de soluções salinas neutras para a extracção de metais, é também vastamente referenciado, tendo vindo a ser proposta uma grande variedade destes

extractantes para a determinação do teor de metais no solo, incluindo NaNO_3 0.1 M (Gupta e Aten, 1993; Zemberyova *et al.*, 2007), CaCl_2 0.01/0.1 M (Pérez-de-Mora *et al.*, 2006; Zemberyova *et al.*, 2007), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0.01/0.1 M (Sauerbeck e Styperek, 1985; Whitten e Ritchie, 1991; Krishnamurti *et al.*, 1995) e $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 1.0 M ou MgCl_2 1.0 M (Shuman, 1979; Krishnamurti *et al.*, 1995).

Os agentes complexantes e/ou quelantes são uma grande promessa para avaliar os elementos metálicos presentes nos solos. Estes, quando associados aos iões livres do metal em solução, originam complexos orgânicos, reduzindo a actividade dos iões livres do metal em solução. Como resposta, os iões metálicos são desadsorvidos da superfície das fases sólidas do solo (inorgânicas e/ou orgânicas), ou dissolvem-se de fases contínuas lábeis para repor os iões livres do metal na solução. A quantidade de metal complexado na solução durante a extracção é função da actividade dos iões metálicos no solo (factor intensidade) e da capacidade do solo em fornecer esses iões (factor capacidade). Ambos os factores são importantes na determinação da disponibilidade dos elementos para as plantas. Os ácidos etilenodiaminotetraacético (EDTA) e dietilenotriaminopentaacético (DTPA) são os agentes complexantes mais referenciados para determinar os elementos biodisponíveis no solo (Pérez – de – Mora *et al.*, 2006; Kabata – Pendia e Mukerjee, 2007; Zemberyova *et al.*, 2007; Murakami e Ae, 2009). De acordo com Wenbin, 2008; o EDTA apresenta uma grande afinidade para os metais e conseqüente formação de complexos estáveis solúveis em água, assim como vantagens face a outros extractantes, designadamente, o baixo grau de biodegradabilidade. Outros autores referem o uso de EDTA para a determinação dos índices biodisponíveis de diferentes elementos (Aguilar *et al.*, 2004; Menzies *et al.*, 2007; Wenbin, 2008; Pedron *et al.*, 2009). Apesar de muitas vezes, não existir consenso no que diz respeito a um extractante que estime de modo mais exacto a biodisponibilidade de um metal no solo, a avaliação da mesma, é de uma forma unânime, considerada importante para avaliar os riscos de contaminação e aplicar estratégias de remediação (Menzies *et al.*, 2007). Em países como a Alemanha, Suíça e França os procedimentos usados para estimar os metais extraíveis e biodisponíveis estão descritos na legislação, sendo os extractantes utilizados: NH_4NO_3 1M; NaNO_3 0.1M e NH_4OAc 1M, respectivamente.

1.3. Remediação de solos contaminados

Os métodos de remediação de solos contaminados dependem das características do local, da concentração e tipo de poluentes a serem removidos, e do uso final do meio contaminado, podendo ser químicos, físicos ou biológicos (Ghosh e Singh, 2005). Estes métodos podem também ser agrupados em duas categorias distintas: “*ex-situ*”, em que é feita a remoção do solo contaminado para um outro local, de forma a ser efectuado o tratamento; e métodos “*in situ*”, em que a remediação é feita no local contaminado. As técnicas “*in situ*” são favorecidas relativamente as técnicas “*ex-situ*”, devido ao seu baixo custo e impacto reduzido no ecossistema, sendo por este motivo as mais comuns (Baker e Walker, 1990; Aguilar *et al.*, 2004; Kabata – Pendias e Mukerjee, 2007).

1.3.1. Fitoremediação

A fitoremediação envolve um conjunto de técnicas que utilizam sistemas vegetais (árvores, arbustos, plantas rasteiras e aquáticas) como agentes de descontaminação, com o objectivo de remover, degradar, transferir, isolar, imobilizar ou destruir poluentes de origem orgânica (ex. hidrocarbonetos, pesticidas, herbicidas, compostos clorados e nitrogenados), inorgânica (ex. chumbo, zinco, cobre níquel, mercúrio, etc.), e elementos radioactivos (ex. urânio (U), céσιο (Cs), estrôncio (Sr), etc.) (Ghosh e Singh, 2005; Yanqun *et al.*, 2005).

Na procura de alternativas para despoluir áreas contaminadas por diferentes compostos, procuram-se cada vez mais, identificar técnicas que apresentem eficiência na descontaminação, simplicidade na execução, menor tempo de processo e menor custo (Pires *et al.*, 2003). Assim, a fitoremediação é uma alternativa emergente, que pode, em algumas situações, apresentar uma relação custo-benefício mais viável face a outras tecnologias de tratamento já estabelecidas. Pode ser aplicada não só a solos contaminados, mas também a sedimentos, lamas e águas contaminadas (Ghosh e Singh, 2005; Yanqun *et al.*, 2005).

Diferentes mecanismos de acção podem ser utilizados pelas plantas, que englobam: **a)** extração do contaminante do solo; **b)** concentração do contaminante nos tecidos vegetais; **c)** degradação do contaminante por meio de uma série de processos bióticos e/ou abióticos; **d)** volatilização do contaminante para a atmosfera e **e)** imobilização do contaminante na zona da raiz (rizosfera). Assim, com base no destino

fitovolatilização e a fitoestabilização (figuras 1.3. e 1.4.) (Yanqun et al., 2004; Ghosh e Singh 2005; Kabata – Pendias e Mukerjee, 2007).



Figura 1.3. Classificação das várias técnicas de fitoremediação de acordo com os mecanismos de acção envolvidos (Ghosh e Singh, 2005).

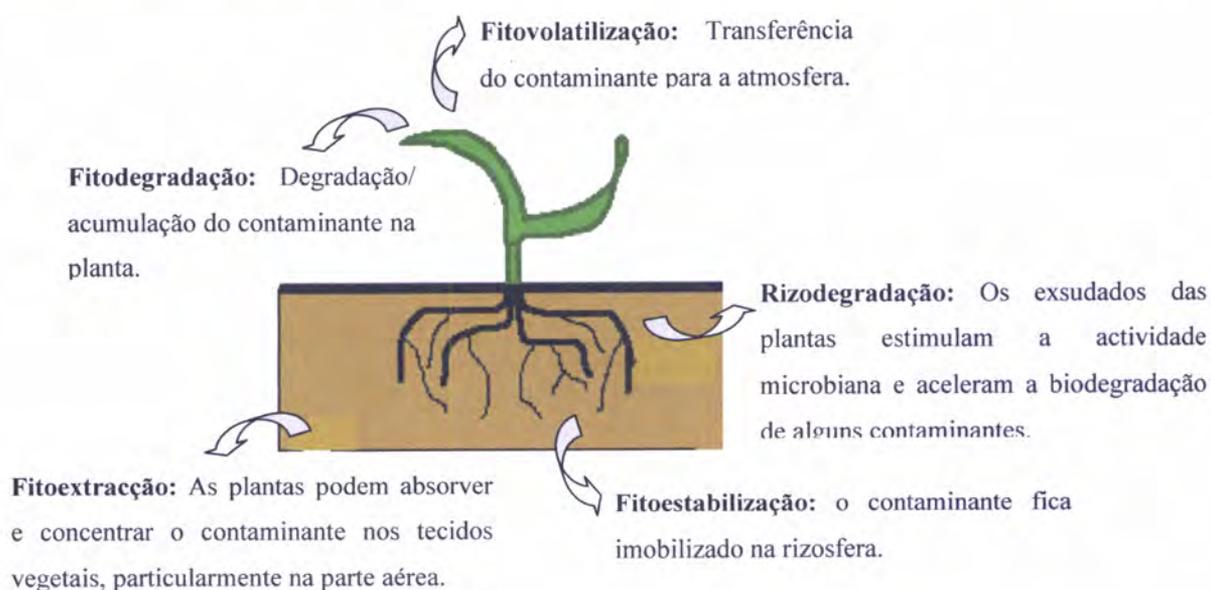


Figura 1.4. Mecanismos de acção envolvidos nas várias técnicas de fitoremediação (Adaptado de Ghosh, e Singh, 2005).

Dentro dos processos de fitoremediação citados, destacam-se no âmbito deste trabalho, a *fitoextração* e a *fitoestabilização*.

A *fitoextração* consiste na utilização de plantas para remover elementos contaminantes do solo, na maioria dos casos, metais e metalóides (Garbisu e Alkorta, 2001). Na base deste método, está o uso de plantas conhecidas como hiperacumuladoras, que têm a capacidade de acumular um elevado teor de metal sem que haja um impacto muito significativo no seu crescimento e desenvolvimento (Baker *et al*, 2000, Rosselli, 2003; Sheoran *et al*, 2009). Os metais podem ser absorvidos do solo através da raiz, e posteriormente serem translocados para a parte aérea, permitindo descontaminar potencialmente o solo por acumulação dos metais na planta (**figura 1.5**) (Brun, 1998; Ghosh e Singh, 2005).

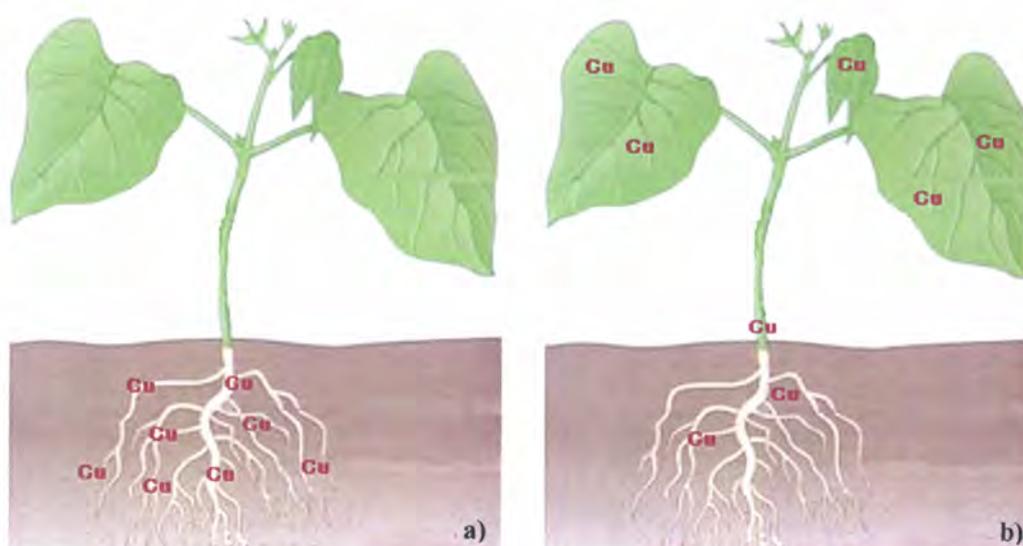


Figura 1.5. Fitoextração do cobre por plantas hiperacumuladoras: **a)** contaminante no solo; **b)** contaminante absorvido pela planta (adaptado de Brun, 1998).

Várias plantas hiperacumuladoras, são capazes de acumular metais em níveis muito superiores (cerca de 100 vezes), aos tipicamente encontrados em plantas comuns. Actualmente, algumas espécies de plantas, estão reportadas como sendo hiperacumuladoras de metais, como cobre, chumbo, níquel e zinco, entre outros (Yanqun *et al.*, 2005; Martínez *et al.*, 2006; Lassat, 2009).

De acordo com Baker e Brooks (1989), as plantas hiperacumuladoras são definidas como plantas que acumulam teores superiores a 100 mg Kg^{-1} de cádmio, 1000 mg Kg^{-1} de cobre, cobalto, crómio, níquel ou chumbo, ou superiores a $10\,000 \text{ mg Kg}^{-1}$ de manganês ou zinco (Baker e Brooks, 1989). De referir ainda, que este tipo de plantas deve possuir um factor de translocação, também denominado de factor de transferência (FT, razão entre a concentração de ião metálico na parte aérea e raiz da planta), e um

factor de bioacumulação (FB, razão entre a concentração de ião metálico na planta e no solo) superiores a 1 (Yanqun *et al.*, 2005; Martínez *et al.*, 2006; Sun *et al.*, 2008). Um factor de translocação (FT) superior a 1 indica uma capacidade eficiente para transportar o metal da raiz para a parte aérea, enquanto um factor de bioacumulação (FB) superior a 1 indica uma capacidade eficiente para captar o metal do solo para a planta. Isto acontece possivelmente devido à presença de sistemas eficientes de transporte do metal e retenção do mesmo na raiz e/ou parte aérea (Yoon *et al.*, 2006).

No processo de fitoextração, as plantas crescem até atingir a maturidade, sendo o processo semelhante a qualquer produção agrícola. O material vegetal é depois recolhido e encaminhado para destino final adequado (ex: incineração, aterro), podendo ou não ser feita posteriormente a recuperação do metal. Esta tecnologia, já patenteada para o caso do níquel, denomina-se de “fitomining”, estando actualmente a decorrer estudos para esta aplicação a outros metais, designadamente metais preciosos como ouro e prata (Ghosh e Singh, 2005; Sheoran *et al.*, 2009). Existem no entanto vários factores que limitam a aplicabilidade da fitoextração, nomeadamente: **a)** a baixa tolerância aos metais da maioria das plantas; **b)** o reduzido transporte do metal da raiz para a parte aérea; **c)** o crescimento lento e a reduzida produção de biomassa por parte de plantas hiperacumuladoras; **d)** o reduzido número de plantas hiperacumuladoras conhecidas e ainda **e)** limitações regulamentares (destino final das plantas contaminadas e risco de contaminação da cadeia alimentar) (Lassat, 2001).

A *fitoestabilização* pode também ser uma técnica de remediação de solos contaminados com metais e é por isso também muito utilizada. Esta técnica baseia-se no desenvolvimento de uma cobertura vegetal sobre o solo contaminado de modo a evitar a dispersão dos contaminantes através da erosão e por redução de água infiltrada e/ou escorrential através do solo. O coberto vegetal actua assim como uma barreira, evitando parcialmente a dispersão dos contaminantes presentes no solo (Rosselli, 2003). As perdas por lixiviação são também menores, uma vez que as plantas absorvem água impedindo o seu movimento descendente. Este método não tem como finalidade descontaminar o solo, mas sim evitar perdas de contaminantes para fora do sistema solo – planta (De Varennes, 2003; Ghosh e Singh, 2005; Martínez *et al.*, 2006; Kabata - Pendias e Mukerjee, 2007).

De acordo com Yoon *et al.*, 2006; plantas com um elevado factor de bioacumulação (FB) e baixo factor de translocação (FT) apresentam potencial para fitoestabilização.

Antes da implementação de qualquer uma destas técnicas de fitorremediação, é fundamental que se conheçam as características físicas e químicas do solo e do contaminante, assim como a distribuição do contaminante na área a reabilitar. Para que se tenha elevada eficiência neste processo é também necessário identificar possíveis factores que possam interferir negativamente no processo de remediação, a fim de que esses sejam controlados e minimizados.

A fitorremediação apresenta várias vantagens relativamente a técnicas tradicionalmente utilizadas, como o seu baixo custo e o facto de poder ser aplicada “*in situ*” sem perturbar o solo. Outras das vantagens desta técnica são ainda: **a)** o facto de os equipamentos utilizados serem os normalmente usados na agricultura, sendo o custo ainda menor quando a fitorremediação é implantada em áreas agrícolas; **b)** as plantas auxiliarem no controle do processo erosivo e hídrico, evitando, no último caso, o transporte de contaminantes para os lençóis freáticos e solos de áreas adjacentes; **c)** melhoramento estético da paisagem e implementação com o mínimo de distúrbio ambiental; **d)** facilidade de controlo das plantas, contrariamente ao verificado em processos que envolvem microorganismos; **e)** Conservação e/ ou melhoramento das propriedades biológicas e físicas do solo; **f)** economicamente mais viável em locais com elevada quantidade de solo a descontaminar; e **g)** possível valorização económica das plantas no caso de recuperação de áreas contaminadas por metais, em que existe a possibilidade de reciclagem dos mesmos (Ghosh e Singh, 2005; Kabata – Pendias e Mukerjee, 2007; Murakami e Ae, 2009; Pedron *et al.*, 2009).

Porém, tal como outras técnicas, a fitorremediação apresenta algumas limitações: **a)** necessidade de permanência dos contaminantes, nomeadamente metais, a uma distância inferior a 5 metros da superfície do solo, para que os mesmos estejam em contacto com a zona das raízes das plantas e a descontaminação seja viável; **b)** restrição do crescimento das plantas por condições climáticas e ambientais; **c)** dificuldade na selecção de plantas, principalmente em relação a poluentes orgânicos, como herbicidas; **d)** potencial de contaminação da cadeia alimentar, caso as plantas utilizadas entrem na cadeia alimentar; **e)** crescimento lento e reduzida produção de biomassa por parte de algumas plantas usadas; **f)** impossibilidade de uma completa eliminação do poluente; e **g)** reduzido número de espécies hiperacumuladoras (Ghosh e Singh, 2005; Kabata - Pendias e Mukerjee, 2007; Pedron *et al.*, 2009; Murakami e Ae, 2009).

Apesar destas limitações, a fitorremediação é cada vez mais uma área em contínua ascensão. Assim, nos últimos anos têm surgido inúmeras companhias que

exploram a fitoremediação para fins lucrativos, como a norte americana *Phytotech*, e a alemã *BioPlanta* (www.clu-in.org; www.bioplanta-leipzig.de).

1.3.2. Plantas usadas na fitoremediação de solos contaminados

Com base na análise apresentada por diversos autores (Ferro *et al.*, 1994; Salt *et al.*, 1995; Cunningham *et al.*, 1996; Perkovich *et al.*, 1996; Newman *et al.*, 1998; Accioly e Siqueira, 2000; Kabata Pendias e Mukerjee, 2007; Meers *et al.*, 2009; Sheoran *et al.*, 2009) as plantas empregues na recuperação de áreas contaminadas devem apresentar características específicas, tais como: **a)** elevada capacidade de absorção, concentração e/ou metabolização e tolerância ao contaminante; **b)** retenção do contaminante nas raízes, no caso da fitoestabilização; **c)** FT e FB maiores que 1 no caso da fitoextração; **d)** sistema radicular profundo e denso; **e)** elevada taxa de crescimento e produção de biomassa; **f)** fácil colheita, **g)** elevada taxa de exsudação radicular; **h)** resistência a pragas e doenças; **i)** fácil controlo ou erradicação; e **j)** elevada capacidade de adaptação a ambientes diversos. Torna-se obviamente difícil reunir todas estas características numa só planta, porém aquela que for seleccionada deve reunir o maior número das características assinaladas. Outro aspecto a salientar é o facto de poderem ser usadas várias espécies num mesmo local, simultaneamente, ou para remover um ou vários contaminantes (Miller, 1996; Martínez *et al.*, 2006; Pérez – de – Mora *et al.*, 2006; Kabata – Pendias e Mukerjee, 2007; Meers *et al.*, 2007).

Diversos estudos têm mostrado a existência de diferentes espécies de plantas de acordo com a sua capacidade de acumulação e mecanismos de tolerância a metais contaminantes (Shaw, 1989; García *et al.*, 2004; Sheoran *et al.*, 2009). Espécies de plantas com tolerância a concentrações elevadas de elementos contaminantes pertencem preferencialmente às famílias: **a)** *Caryophyllaceae*, **b)** *Brassicaceae*, **c)** *Cyperaceae*, **d)** *Poaceae*, **e)** *Fabaceae*, **f)** *Chenopodiaceae* e **g)** *Euphorbiaceae* (Kabata-Pendias e Mukerjee, 2007). Um grande número de espécies hiperacumuladoras pertence à família *Brassicaceae*, sendo espécies do género *Thlaspi*, capazes de acumular zinco, cádmio ou chumbo, e espécies do género *Alyssum*, capazes de acumular elevadas quantidades de níquel. A espécie *Brassica juncea* (L.), é vulgarmente referenciada como uma espécie que acumula e tolera chumbo, cádmio, crómio, níquel, zinco e cobre (Baker e Brooks, 1989; Gove *et al.*, 2002; Sarret *et al.*, 2002; Zhao *et al.*, 2003; Keller e Hammer, 2004; Sterckeman *et al.*, 2004).

Na **tabela 1.2.** apresentam-se espécies hiperacumuladoras já identificadas e respectivas famílias, e na **tabela 1.3.** algumas espécies de plantas, que podendo não ser hiperacumuladoras, são vastamente estudadas e/ou utilizadas em processos de fitoextração. A espécie *Solanum nigrum* L. é uma destas espécies, tendo sido recentemente reconhecida como acumuladora de cádmio (Wei *et al.*, 2006; Sun *et al.*, 2007) (**tabela 1.3.**). Marques *et al.*, 2006, 2007 e 2008 têm vindo a realizar estudos que denotam uma particular tolerância desta espécie à presença de elevadas concentrações de zinco.

Tabela 1.2. Número de plantas hiperacumuladoras já identificadas, e respectivas famílias.

Elemento	Número de espécies	Família
Cd	1	<i>Brassicaceae</i>
Cu	37	<i>Cyperaceae, Lamiaceae, Brassicaceae, Poaceae, Scrophulariaceae</i>
Mn	11	<i>Apocynaceae, Cunoniaceae, Proteaceae</i>
Ni	320	<i>Brassicaceae, Cunoniaceae, Flacourtiaceae, Violaceae, Euphorbiaceae</i>
Zn	16	<i>Brassicaceae, Crassulaceae, Leguminosae</i>
As	1	<i>Pteridaceae</i>

Adaptado de Baker *et al.*, (2000); Ma *et al.*, (2001) e Sheoran, (2009).

O estudo de plantas autóctones de áreas contaminadas por metais, designadamente de regiões mineiras e áreas envolventes impactadas pelas mesmas, tem despertado interesse tanto na comunidade científica nacional como internacional, já que de um modo geral, estas espécies apresentam potencialidades no que diz respeito a acumulação e/ou hiperacumulação de metais contaminantes. A maioria dos trabalhos publicados visa o estudo do crescimento e tolerância de espécies vegetais ao excesso de metais contaminantes, objectivando a selecção de espécies promissoras para a

revegetação de áreas contaminadas. Exemplos deste tipo de estudos são: Yanqun *et al.*, 2005; Del Rio- Celestino *et al.*, 2006; Fellet *et al.*, 2007 e Jimenez *et al.*, 2009.

Tabela 1.3. Espécies de plantas referenciadas como acumuladoras e/ou tolerantes e respectivo metal acumulado.

Espécie	Elemento	Fonte
<i>Agrotis cappilaris</i> L.	Zn	Kabata – Pendias e Pendias (2001)
<i>Agrotis stolonifera</i> L.	Cu	Kabata – Pendias e Pendias (2001)
<i>Brassica juncea</i> L.	Zn, Ni, Cu, Pb e Se	Baker & Brooks (1989); Kabata – Pendias e Pendias (2001)
<i>Conyza canadensis</i> (L.) Cronquist	Cd	Zhou, (2009)
<i>Helianthus annuus</i> L.	Pb, Cu	Sheoran, (2009)
<i>Solanum nigrum</i> L.	Cd	Sun <i>et al.</i> , (2007); Wei <i>et al.</i> , 2006
<i>Piptatherum miliaceum</i> (L.) Cosson	Pb, Zn	Garcia <i>et al.</i> , (2004)
<i>Nicotiana tabacum</i> L.	Cd, Cu	Kabata – Pendias e Pendias (2001)

Garcia *et al.*, 2004; analisaram várias espécies de plantas selvagens que crescem em solos impactado pela actividade mineira no Sudoeste de Espanha, tendo a espécie *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss exibido moderada acumulação de chumbo e particular tolerância ao zinco.

Yanqun *et al.*, 2005 recolheram e identificaram 220 plantas, pertencentes a 129 espécies distintas, autóctones de uma região mineira (Yunnan, China), cujos solos se encontravam contaminados com chumbo, zinco e cádmio, com o objectivo de conhecer as capacidades das mesmas, no que diz respeito à absorção e acumulação dos elementos referidos. Com base nesta avaliação prévia, foram posteriormente seleccionadas 21 plantas (16 espécies herbáceas), entre as quais a espécie *Sonchus asper* (L.) Hill. As espécies seleccionadas foram ainda avaliadas quanto à capacidade de hiperacumulação

dos elementos referidos, determinando parâmetros como os factores de translocação e bioacumulação. Os resultados do estudo mostraram que a espécie *Sonchus asper* (L.) Hill possui uma elevada capacidade de acumulação de zinco na sua parte aérea.

1.3.3. Absorção, transporte e efeito dos metais contaminantes nas plantas

Quando os metais estão presentes nas plantas acima de determinadas concentrações consideradas tóxicas para as mesmas, estas desencadeiam respostas fisiológicas que podem ir desde pequenas alterações no seu crescimento até à inibição total deste. Na generalidade das plantas, uma vez absorvidos, os metais tendem a acumular-se na raiz, sendo este, o primeiro órgão afectado pela presença do metal. Alguns dos sintomas de toxicidade na raiz são necroses e inibição do crescimento radicular. Na parte aérea, os sintomas mais típicos são a clorose, o aparecimento de manchas foliares, necrose e por último, a morte das folhas (Kabata – Pendias e Pendias, 2001; Sheoran *et al.*, 2009)

A concentração de metais nos diferentes órgãos das plantas resulta fundamentalmente de um processo de absorção do metal pela raiz, não sendo significativa a absorção destes pelo caule e pelas folhas. Esta absorção pode ser efectuada de modo passivo, por via extracelular (via apoplasto), ou de modo activo, por via intracelular (via simplasto), sendo contudo, mais frequente a primeira situação. O modo como ocorre a transferência dos metais depois de absorvidos, continua ainda um pouco por explicar, contudo, sabe-se que o metal é translocado no interior da planta através do xilema (responsável pelo transporte ascendente de água e substâncias minerais) e do floema (responsável pela distribuição das substâncias minerais e orgânicas sintetizadas ou transformadas no interior da planta). Pensa-se que os metais serão transportados principalmente sob a forma iónica ou sob a forma de complexos com ácidos orgânicos ou aminoácidos. A absorção de metais pode ser condicionada não só por factores intrínsecos à planta, mas também por factores externos, tais como, luz, temperatura, especiação do metal, ou características do solo (pH, potencial redox, teor de matéria orgânica, ou presença de outros elementos) (Ghosh e Singh, 2005; Kabata – Pendias e Pendias, 2001)

O estudo e a subsequente avaliação da interacção solo/planta/metal, é também extremamente importante e constitui igualmente uma promissora área de pesquisa para a remediação ambiental.

1.4. Processos auxiliares em fitoremediação

Na reabilitação de zonas poluídas com metais, designadamente regiões impactadas pela actividade mineira, é muitas vezes comum o recurso a técnicas de atenuação e/ou a adição de correctivos, de modo a melhorar a qualidade dos solos e reduzir a disponibilidade biológica dos contaminantes presentes, permitindo assim, uma melhor adaptação e desenvolvimento das espécies de plantas posteriormente implementadas.

1.4.1. Medidas de atenuação

A atenuação consiste na diluição do solo com material não contaminado, (ou menos contaminado), solo de outros locais, ou solo de camadas inferiores, misturado com a camada mais superficial através de uma mobilização profunda (Ma Carl & Kingscott, 1997; De Varennes, 2003). Este método, permite então reduzir o teor dos elementos contaminantes presentes, e melhorar as características físico-químicas do solo.

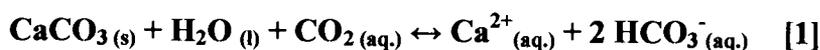
1.4.2. Adição de correctivos

Os correctivos são substâncias que actuam com a finalidade de modificar ou melhorar algumas das características ou propriedades do solo, como sejam a sua estrutura, pH ou capacidade de retenção de água. Estes materiais podem também ter como finalidade, diminuir a mobilidade e a biodisponibilidade dos contaminantes presentes, e de um modo geral, podem ser classificados em: **a)** inorgânicos ou minerais e **b)** orgânicos. Os primeiros destinam-se geralmente a corrigir o pH, enquanto os segundos são utilizados com o objectivo de aumentar o teor de matéria orgânica no solo, a qual desempenha uma função determinante nas características físicas, químicas e biológicas do mesmo (De Varennes, 2003; Basta *et al.*, 2005). A aplicação de correctivos altera quimicamente a especiação dos metais contaminantes presentes no solo, convertendo-os em formas menos solúveis e menos biodisponíveis, facilitando posteriormente o crescimento de vegetação (Conner, 1990; Clemente *et al.*, 2003). A mobilidade e a biodisponibilidade dos metais no solo são reduzidas pela sua adsorção,

complexação e/ou precipitação (Vangronsveld *et al.*, 1995; Whitbread-Abrutat, 1997; Badora *et al.*, 1998; Basta *et al.*, 2005; Kabata – Pendias e Mukerjee, 2007).

Dentro dos correctivos inorgânicos, destacam-se os calcários (calcário moído, cal viva (CaO) e cal apagada (Ca(OH)₂). Estes produtos são aplicados ao solo com o objectivo de aumentar o pH do mesmo para valores próximos da neutralidade (De Varennes, 2003), Kabata Pendias e Mukerjee, 2007; Pedron *et al.*, 2009).

A aplicação de calcário é considerada uma das técnicas mais antigas, e mais utilizadas na imobilização de metais no solo. Em ambientes ácidos, a sua aplicação promove a subida do valor de pH e a consequente imobilização dos metais por adsorção e precipitação. A acção do calcário aplicado ao solo traduz-se nas seguintes reacções químicas:



Como resultado destas reacções ocorre uma subida do pH e consequentemente uma redução do alumínio solúvel na solução do solo (De Varennes, 2003). A quantidade de correctivo a ser aplicada depende assim do pH inicial do solo; do pH final pretendido; do metal, do grau de contaminação do solo, e da vegetação a ser estabelecida na área, entre outros. No entanto, doses elevadas de correctivos alcalinizantes podem ocasionar efeitos adversos no desenvolvimento das plantas (Simão, 1999), como deficiência de certos micronutrientes (Badora *et al.*, 1998), o que a longo prazo, compromete o estabelecimento das plantas e a sucessão vegetal na área a recuperar.

Vários produtos alcalinizantes podem ser utilizados como correctivos do pH, nomeadamente lamas ou resíduos provenientes da indústria do mármore. Estes resíduos apresentam elevados teores em CaCO₃ (cerca de 95%), permitindo elevar o valor de pH de aproximadamente 3 para 7-8 (Pérez-Sirvent *et al.*, 2006). Resultados satisfatórios foram obtidos por Pérez-Sirvent *et al.*, (2006) com a aplicação deste correctivo em solos impactados pela actividade mineira no Sudoeste de Espanha, tendo o mesmo conduzido

não só a um aumento de pH dos solos impactados, mas também a um processo de estabilização/imobilização dos metais presentes no mesmo.

Estes correctivos, aumentam a área de superfície disponível para a adsorção do elemento, melhoram as propriedades físicas do solo (Gorman *et al.*, 2000), neutralizam o pH de solos ácidos, e tornam a maioria dos metais menos móveis, e consequentemente menos biodisponíveis (Ciccu *et al.*, 2003; Burgos *et al.*, 2006; Pérez-Sirvent *et al.*, 2006).

Os correctivos orgânicos, utilizados com o objectivo de aumentar ou manter o teor de matéria orgânica presente nos solos, são também frequentemente usados como correctivos em solos contaminados, uma vez que auxiliam o processo de revegetação de áreas contaminadas, melhorando a estrutura e a retenção de humidade do solo e fornecendo macro e micronutrientes. Estes correctivos podem ter origem animal ou vegetal, e são geralmente: **i)** compostos resultantes da compostagem de detritos vegetais; **ii)** lamas provenientes de estações de tratamento de águas residuais, **iii)** sedimentos orgânicos provenientes de resíduos animais e vegetais depositados na crosta terrestre (turfa, linhito ou leonardita), ou **vi)** sub-productos resultantes de diferentes indústrias como a indústria agro-pecuária (ex: dejectos de aviário), indústrias agrícolas (bagaço de uva e azeitona), ou indústrias florestais (aparas de madeira, cascas de pinheiro ou lamas celulósicas) (Petruzzelli *et al.*, 1998; Cao *et al.*, 2003; Clemente *et al.*, 2003; De Varennes, 2004; Walker *et al.*, 2004; Castaldi *et al.*, 2005; Chamon *et al.*, 2005; Brown *et al.*, 2005; Burgos *et al.*, 2006; Perez-de-Mora *et al.*, 2006; Van Heerwijnen *et al.*, 2007).

A designação de matéria orgânica é atribuída a um vasto e heterogéneo conjunto de substâncias que, embora apresentando em comum o facto de serem produtos orgânicos, podem apresentar características acentuadamente diferentes, consoante o grau de transformação que tenham sofrido. Os resíduos orgânicos, sobretudo vegetais, naturalmente deixados pelas culturas nos solos, ou neles incorporados através da aplicação de correctivos orgânicos, começam por sofrer uma fase de simplificação, em geral relativamente rápida (dependendo, no entanto, das condições de vida dos microrganismos envolvidos). Esta fase denomina-se de mineralização primária, na qual se libertam nutrientes e moléculas que vão ser utilizadas na formação das chamadas substâncias húmicas, durante a humificação. O húmus ou matéria orgânica estável, engloba a fracção da matéria orgânica que apresenta maior interesse em termos de características do solo mais directamente relacionadas com a fertilidade, em particular,

porque é no húmus que se encontram as propriedades coloidais, o poder de complexação de elementos e também a retenção de água. Como fracções de maior interesse na fertilidade dos solos, encontram-se na fase humificada da matéria orgânica, as huminas, os ácidos húmicos e os ácidos fúlvicos (Quelhas, 2001). Todas estas substâncias são estáveis no solo e apresentam uma grande densidade de grupos funcionais como o carboxílico, fenólico e amina, entre outros (Quelhas, 2001; De Varennes, 2003).

Os compostos resultantes da compostagem de detritos vegetais, apresentam-se como materiais orgânicos promissores, uma vez que são naturalmente ricos em substâncias húmicas, e apresentam baixo custo (Franchi *et al.*, 2003). Do ponto de vista físico-químico, as substâncias húmicas são responsáveis pela elevada capacidade de adsorção e/ou complexação de metais destes compostos (Coupal e Lalancette citado por Franchi *et al.*, 2003). A capacidade de troca catiónica das substâncias húmicas apresenta os maiores valores obtidos para materiais naturais, podendo variar de 500 a 1200 cmol kg⁻¹, conferindo a estes materiais a propriedade de agente complexante e agregador de partículas do solo. Além disso, pode também contribuir para a libertação de nutrientes ao longo do seu processo de mineralização no solo, actuando na complexação e quelatação de metais, promovendo uma consequente diminuição da sua disponibilidade, e consequente, toxicidade para as plantas (Logan, 1992; Shuman, 1998).

Resultados positivos na redução dos efeitos fitotóxicos provocados por excessiva concentração de metais contaminantes em solos ou resíduos, foram obtidos por vários autores, através da utilização de materiais orgânicos (Zhipei *et al.*, 1984, Ribeiro-Filho *et al.*, 2001; Vilar, 2002; Franchi *et al.*, 2003; Nunes *et al.*, 2004; Burgos *et al.*, 2006; Clemente *et al.*, 2006; Perez- Sirvent *et al.*; 2006; Pérez – de – Mora *et al.*; 2007).

Por vezes, a aplicação de correctivos no solo, pode ser insuficiente para reduzir a mobilidade dos elementos contaminantes ou melhorar a fertilidade dos mesmos. A combinação de diferentes técnicas de remediação deverá ser um ponto-chave na investigação futura, de forma a otimizar as eficiências dos diferentes processos. Efectivamente, nenhuma tecnologia é, por si só, universalmente aplicável com o mesmo sucesso a todos os tipos de contaminantes e em todos os locais. Sobretudo nos casos em que a poluição é provocada por mais de um tipo de contaminante, será necessário utilizar também mais do que uma técnica de remediação para resolver eficazmente o problema da contaminação ambiental.

Como já foi referido, são vários os estudos publicados referentes à correcção de solos impactados pela actividade mineira. Burgos *et al.*, (2006); procederam à caracterização da variabilidade espacial, de algumas propriedades químicas e de índices de teores em metais contaminantes (arsénio, cádmio, cobre, chumbo e zinco) de solos provenientes da mina de Aznacollar antes e depois da aplicação de correctivos orgânicos (lamas provenientes do tratamento de águas residuais, leonardite e carvão rico em ácidos húmicos) e inorgânicos (subproduto do processo de manufacturação do açúcar com carbonato de cálcio). A aplicação destes correctivos revelou um efeito satisfatório no aumento de pH e na redução da concentração de cádmio, cobre e zinco solúveis, designadamente as lamas provenientes do tratamento de águas residuais e o subproduto do processo de manufacturação do açúcar com carbonato de cálcio.

Perez- Sirvent *et al.*, (2006) realizaram uma investigação, cujo objectivo foi avaliar os efeitos da adição de lamas/resíduos provenientes da indústria do mármore a sedimentos provenientes de zonas mineiras de Portman Bay (Murcia, Espanha) com elevadas concentrações de chumbo, zinco e cádmio. A aplicação deste correctivo revelou uma estabilização e imobilização efectiva dos contaminantes em estudo, e consequentemente uma diminuição da toxicidade dos sedimentos em análise.

Em muitos casos, a aplicação de correctivos orgânicos e/ou inorgânicos aos solos contaminados funciona como premissa ao estabelecimento de vegetação nessa mesma área, sendo muitas vezes necessária para que se desenvolvam posteriormente determinadas espécies.

No presente trabalho, pretendeu-se implementar estratégias de remediação de duas minas abandonadas na região do Alto Alentejo, a mina da Tinoca, e a mina da Mostardeira, localizadas no concelho de Arronches e Estremoz, respectivamente. Numa primeira fase deste trabalho foi estudada a flora autóctone das duas regiões mineiras referenciadas, com o objectivo de avaliar o seu possível potencial fitoextractor e/ou fitoestabilizador e potencial utilização na remediação dos solos impactados pela actividade mineira. Os resultados obtidos levaram à escolha de uma das espécies autóctones estudadas para posteriores ensaios de fitoremediação (*Spergularia purpurea* (Persoon) G. Don fil). Espécies referenciadas como acumuladoras e/ou tolerantes foram ainda usadas nos estudos de fitoremediação realizados, nomeadamente plantas das espécies: *Brassica juncea* (L.) Czern e *Solanum nigrum* L.

Uma vez que as características dos solos provenientes das duas regiões mineiras em análise, não permitiram isoladamente o crescimento e desenvolvimento das espécies

de plantas referidas, foram realizadas diferentes correcções aos mesmos, conciliando métodos de atenuação e adição de correctivos. Os correctivos utilizados foram escolhidos numa perspectiva de recuperação ambiental, uma vez que os mesmos foram desperdícios da indústria de mármore e composto orgânico proveniente da estação de compostagem de Resíduos Sólidos Urbanos da VALORSUL. Para todas as espécies de plantas desenvolvidas nas diferentes correcções, foram estudados parâmetros como: **a)** produção de biomassa; **b)** teor em metal na raiz e parte aérea; **c)** factor de translocação ou transporte (FT) e **d)** factor de bioacumulação (FB). O estudo dos efeitos das diferentes correcções sobre os parâmetros em análise para as diferentes espécies, foi realizado recorrendo ao software estatístico SPSS (Statistical Package for the Social Sciences).

De referir, que mais do que encontrar soluções para a recuperação das zonas referenciadas, é ambição deste estudo encontrar novas formas e métodos para recuperar áreas contaminadas pela actividade mineira, ou áreas poluídas com o mesmo tipo de contaminantes, designadamente metais.



2. CARACTERIZAÇÃO DAS ZONAS MINEIRAS

Conteúdo do Capítulo 2

2.1. Mina da Tinoca

2.2. Mina da Mostardeira

2. CARACTERIZAÇÃO DAS ZONAS MINEIRAS

2.1. Mina da Tinoca

A mina da Tinoca situa-se no limite dos concelhos de Campo Maior e Arronches, no Alto Alentejo, junto à fronteira espanhola, a Sul de Portalegre, entre as coordenadas $43^{\circ}26'$ a $43^{\circ}28'$ N e $6^{\circ}60'$ a $6^{\circ}61'$ W (ver **figura 2.1.**) (Feio, 1993; Morais, 2006).



Figura. 2.1. Localização da mina da Tinoca (adaptado de <http://viajar.clix.pt/pt/dst3222.php>)

Esta mina, inactiva há mais de cinco décadas, explorou a extracção de ferro e cobre a partir de depósitos de pirite e calcopirite, desde a ocupação romana da Península Ibérica. Sob a designação de Herdade da Tinoca, laborou até 1983, altura em que foi dado o parecer favorável de revogação por parte da D.G.G.M (Direcção Geral de Geologia e Minas) e declarada abandonada por Despacho Ministerial. Os anos áureos desta exploração foram 1889, ano em que foram activados poços (com profundidades de 100 a 120 m, com vários níveis de exploração denominados “COATS”) para extracção de minério, e 1921, altura em que os “COATS” atingiram uma profundidade de 140 m, tendo sido efectuados nesta altura, a extracção de centenas de toneladas de minério.

De referir, que em 1889 surgem as primeiras reclamações sobre o impacto da actividade da mina na qualidade das águas dos aquíferos adjacentes, designadamente do rio Xévora, tendo como consequência, sido preconizadas e executadas diversas obras de minimização do seu impacto, designadamente a construção de uma represa de sedimentação, visível até aos dias de hoje e que constitui actualmente um dos principais focos de poluição (**figura 2.2.**) (Morais, 2006).

Em 1993, no âmbito do projecto de execução da barragem de Abrilongo, localizada a jusante da mina, foi efectuado um estudo de impacto ambiental (Estudo de impacto ambiental da barragem de Abrilongo, 1993) promovido pelo então Instituto de Estruturas Agrárias e de Desenvolvimento Rural (IEADR) que apontava para a necessidade de remediação das escombrelas da mina da Tinoca, designadamente, através da impermeabilização dos depósitos de escombrelas e limpeza das linhas de água a jusante da mina. Na sequência do processo de análise de impacto ambiental, realizou-se um concurso em 1999 para tratamento das escombrelas da Mina da Tinoca (Ministério da Agricultura, projecto de tratamento das escombrelas da mina da Tinoca, 1999) que identificava e preconizava a remediação e integração paisagística de duas zonas de depósitos de escombrela. Os trabalhos de remediação foram iniciados em 2003 e realizados pela empresa Conduril (Construtora Duriense, S.A), a pedido do Instituto de Desenvolvimento Rural e Hidráulica (IDRHa) (**figura 2.3.**), tendo, no entanto, sido interrompidos, encontrando-se actualmente uma das zonas de escombrela (Norte) por remediar, bem como, toda a linha de água até à albufeira de Abrilongo.



Figura 2.2. Vista parcial da represa de sedimentação construída em 1889, e ainda hoje visível na zona mineira (Morais, 2006).



Figura 2.3. Sequência dos trabalhos de remediação realizados pela empresa Conduril (Construtora Duriense, S.A), a pedido do Instituto de Desenvolvimento Rural e Hidráulica (IDRHa). **[a]** vista parcial da zona mineira antes dos trabalhos de remediação; **[b]** trabalhos de modelação da

escombreira; **c**) aplicação da tela de impermeabilização (geomembrana); **d**) cobertura com terra vegetal; **e**) **f**) e **g**) acabamentos finais /tratamento paisagístico. [Ministério da Agricultura, projecto de tratamento das escombreiras da mina da Tinoca (1999)].

Em Outubro de 2004, foi iniciado um estudo de caracterização biogeoquímica desta mina (Morais, 2006), com vista à avaliação da sintomatologia dos riscos inerentes e à adopção de estratégias de remediação adequadas. A área de estudo compreendeu não só a região de impacto directo da mina, que ocupa uma área de aproximadamente 23 ha, (**figura 2.4.**), mas também toda uma região envolvente delimitada a Norte, por uma ribeira (ribeira Caga-no-Ninho), e a Este e Oeste por linhas de cumeeada que se juntam no limite Sul, próximo do vértice geodésico de Morenos (**figura 2.4.**). A região de impacto directo da mina é cortada por uma ribeira (ribeira da Mina) que desagua na ribeira Caga-no-Ninho, a qual, por sua vez, desagua na ribeira de Abrilongo, onde em 2000 foi finalizada a barragem com o mesmo nome (**figura 2.4.**) (www.cnpqg.inag.pt). Neste estudo, foi realizado um levantamento da região mineira e foram recolhidas amostras de resíduos de escombreira, solos, plantas (espécie: *Retama sphaerocarpa* (L.) Boiss.) sedimentos e águas. Foram determinados vários parâmetros físico-químicos, nomeadamente pH, ponto de carga zero (PCZ) e condutividade, e teores em metais por espectrometria de absorção atómica com chama, designadamente cobre, zinco, chumbo, cádmio e ferro nas amostras de água. As amostras de resíduos de escombreira e sedimentos foram submetidas a um esquema de extracção sequencial com vista a estabelecer associações dos metais com diferentes fases específicas (catiões permutáveis, carbonatos, óxidos de ferro cristalinos e amorfos, sulfuretos e silicatos) e caracterizar o seu comportamento químico designadamente mobilidade, solubilidade, biodisponibilidade e toxicidade. A composição mineralógica foi avaliada por difracção de raios X sobre amostras de resíduos de escombreira e sedimentos.

Os resultados mostraram que praticamente ao longo de toda a zona de amostragem, o pH da água é fortemente ácido e as condutividades e teores em metais, designadamente cobre, zinco e ferro, bastante elevadas, encontrando-se acima dos limites legalmente estabelecidos para águas de rega (DL 236/98). As amostras de água recolhidas em poços existentes na zona estudada, apresentaram valores de pH acima de 7, baixa condutividade e reduzido teor em cobre, zinco e ferro, o que parece evidenciar a ausência de contaminação dos respectivos lençóis freáticos. Os teores médios de cobre, zinco e ferro determinados nas amostras de sedimentos foram, no entanto, na

grande maioria dos casos, superiores aos valores de referência calculados para sedimentos de rio. Com este estudo foi ainda possível concluir que os sedimentos (móveis e consolidados) são uma evidente fonte de contaminação para as áreas envolventes. Relativamente à planta estudada: *Retama sphaerocarpa* (L.) Boiss., verificou-se que os teores nos metais estudados foram relativamente baixos, pelo que esta planta não parece ser indicada para fins de fitoextração, já que o seu comportamento revela tolerância e não capacidade de acumulação.



Figura 2.4. Fotografia de satélite onde se encontra delimitada a área estudada; **a)** região de impacto directo e **b)** região em estudo. (adaptado de <http://earth.google.com/>).

2.2. Mina da Mostardeira

A Mina da Mostardeira situa-se a cerca de 10 Km a Sul de Estremoz, e tal como outras minas da região, corresponde a uma mineralização em filões de quartzo que foi explorada para cobre e onde acessoriamente ocorrem minérios de chumbo e zinco (**figura 2.5.**). Iniciou a sua actividade em 1863, explorando a extração de cobre através de dois poços (um para extração e outro para esgoto de água subterrânea), até uma profundidade de cerca de 100 metros. Esta mina laborou durante cerca de 20 anos, tendo sido removido cerca de 2000 toneladas de cobre até 1897. A produção nunca terá atingido valores muito elevados. A título de exemplo, no ano de 1871, um dos anos de

plena laboração, as produções atingiram as 330 toneladas de minério bruto com 2.2% de cobre. A mineralização ocorre distribuída por três grandes filões paralelos de quartzo (**figura 2.6.**) com siderite associada sendo constituída por pirite, calcopirite, *cobre arsenical* e *mispickel* (arsenopirite), cobre nativo, *cobre gris* (tenantite/tetraedrite) e raramente blenda. Na parte superficial da estrutura observam-se minérios secundários de cobre como malaquite, cuprite e calcantite acompanhados de hematite (Brandão, 2001; Rosado, 2005).

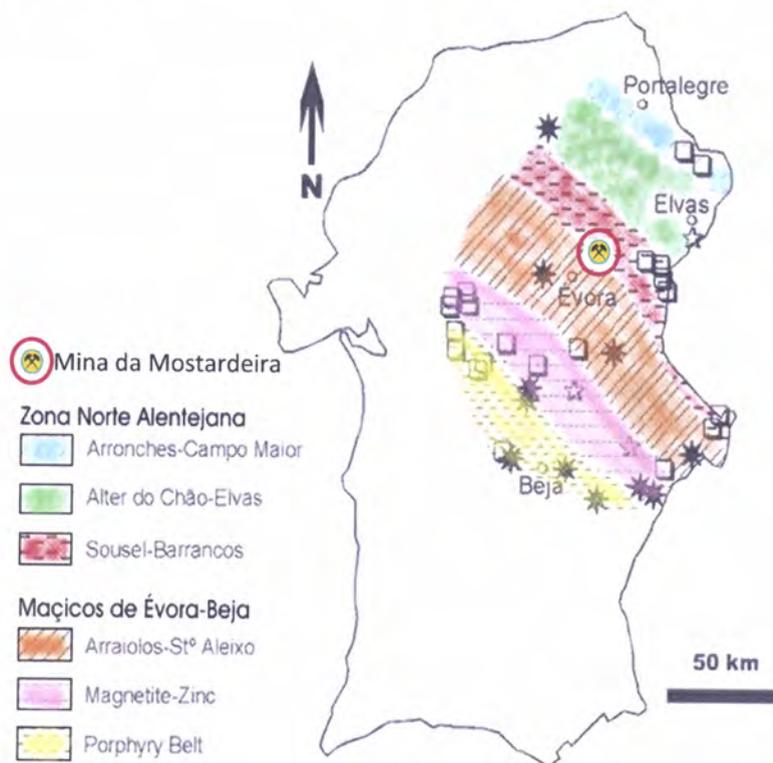


Figura 2.5. Localização da Mina da Mostardeira (adaptado de Rosado, 2005).



Figura 2.6. Afloramento do filão de quartzo mineralizado que terá sido explorado (Rosado, 2005).

Como consequência da exploração mineira e das instalações de tratamento de minério, uma parte da região foi utilizada como escombreira, isto é, zonas onde os desperdícios foram depositados (**figura 2.7.**). Estas zonas, que ocupam uma área que ronda os 45000 m², são actualmente zonas de solo estéril onde não ocorre qualquer tipo de vegetação, nem mesmo a mais rasteira. Na envolvente da escombreira encontram-se a Sul e Nordeste zonas de olival e a Este uma plantação cerealífera. Durante todo o século XX, esta mina permaneceu sem quaisquer trabalhos de recuperação ambiental, encontrando-se os resíduos mineiros a céu aberto, situação que se mantém actualmente (Rosado *et al*, 2004; Rosado, 2005).



Figura 2.7. Vista panorâmica da zona de escombreira da mina da Herdade da Mostardeira. Ao fundo é possível observar as instalações mineiras, onde ficaria um poço de extracção (Rosado, 2005).

Estudos levados a cabo pelo Instituto Geológico e Mineiro em 1997 permitiram a recolha de alguns dados geoquímicos nos sedimentos de linhas de água e aluviões amostrados na área de influência da mina da Mostardeira, tendo em vista uma avaliação preliminar da contaminação química produzida no ambiente a partir dos trabalhos mineiros. Os resultados obtidos apontaram para uma situação de risco ambiental potencial (Brandão, 2001).

Também trabalhos realizados pela Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa em 2004, a pedido da Câmara Municipal de Estremoz confirmaram a presença dos elementos da associação cobre-arsénio em concentrações anómalas nas linhas de água imediatamente a jusante da mina (www.ciga.fct.unl.pt).

À semelhança do verificado para a mina da Tinoca, também neste caso foi efectuado um estudo de caracterização biogeoquímica (Rosado, 2005) com vista à avaliação dos riscos inerentes sob o ponto de vista ambiental. Também aqui, na sequência de um levantamento da região mineira e zonas envolventes, foram realizadas recolhas de amostras de solos, águas, plantas endógenas (*Cistus ladanifer* L.), sedimentos e resíduos de escombreira. Vários parâmetros físico-químicos designadamente pH e condutividade das águas e os teores (totais e parciais) em metais, tais como, cobre, zinco, chumbo, cádmio e ferro em águas, solo, sedimento e resíduos de escombreira, foram avaliados. No caso dos sedimentos e resíduos de escombreira foram ainda realizados ensaios de lixiviação e determinado o PCZ (Rosado, 2005).

Os resultados obtidos permitiram verificar a existência de águas de escorrência ácidas resultantes da oxidação de sulfuretos metálicos presentes na escombreira. A elaboração de mapas de distribuição dos teores de metais e pH nos solos, permitiram verificar que a área de impacto ambiental da mina está essencialmente limitada à zona de lixiviação da escombreira, que se caracteriza por elevadas concentrações de metais (cobre: 148-2520 mg Kg⁻¹; chumbo: 20-135 mg Kg⁻¹; ferro: 35075-142290 mg Kg⁻¹) e ausência de coberto vegetal, não ocorrendo contaminação significativa na envolvente da mina. Devido à elevada biodisponibilidade de metais como o cobre e o ferro, foram detectadas elevadas concentrações destes elementos quer na raiz quer nas folhas da *Cistus ladanifer* L., na zona de influência da mina (Rosado, 2005).



3. MATERIAL E MÉTODOS

Conteúdo do Capítulo 3

3.1. Amostragem e avaliação de diferentes espécies de plantas autóctones e respectivos solos, provenientes das regiões mineiras em estudo

3.1.1. Amostragem de plantas e respectivos solos

3.1.2. Tratamento das amostras vegetais

3.1.3. Digestão ácida das amostras vegetais

3.1.4. Tratamento das amostras de solo

3.1.4.1. Determinação do pH

3.1.4.2. Extracções simples

3.1.5. Determinação da concentração de metais nos extractos

3.2. Estratégias de remediação dos solos impactados

3.2.1. Ensaio preliminares

3.2.2. Ensaio de remediação recorrendo a medidas de atenuação e aplicação de correctivos

3.2.2.1. Mistura solo: escombreira 1:1 (m/m)

3.2.2.2. Correctivos minerais alcalinizantes utilizados nos ensaios

3.2.2.3. Correctivo orgânico utilizado nos ensaios

3.2.2.4. Sementeira e Transplantação

3.2.2.5. Instalação e condução dos ensaios

3.2.3. Recolha e tratamento das amostras

3.2.3.1 Plantas

3.2.3.2 Misturas

3.3. Avaliação estatística dos resultados

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Amostragem e avaliação de diferentes espécies de plantas autóctones e respectivos solos, provenientes das regiões mineiras em estudo

3.1.1. Amostragem de plantas e respectivos solos

Numa primeira fase deste trabalho foi estudada a flora autóctone das duas regiões mineiras referenciadas, com o objectivo de avaliar o seu possível potencial fitoextractor e/ou fitoestabilizador. Com esse objectivo foram recolhidas amostras das diferentes espécies de plantas autóctones (**tabela 3.1.**), bem como amostras de solo da respectiva rizosfera, em diferentes pontos de localização na mina da Tinoca (**figura 3.1.**) e da Mostardeira (**figura 3.2.**).

A amostragem das plantas e respectivos solos foi efectuada de acordo com a ocorrência das mesmas na região em estudo, diferindo por isso, o número e localização dos pontos de amostragem para as diferentes espécies. De referir também, que a estratégia de amostragem foi executada de modo a garantir representatibilidade das amostras e as mesmas foram recolhidas em quantidades que permitissem assegurar, não só a realização das análises pretendidas, como a confirmação futura das mesmas.

Para a recolha de amostras de solo, primeiramente procedeu-se à limpeza da camada superficial do solo (~1 cm), retirando todos os elementos grosseiros. Em seguida, foi utilizada uma pá para recolher todo o solo presente na envolvente da raiz da planta. Foram recolhidas para sacos de polietileno amostras com cerca de 200 g de solo, as quais foram posteriormente sujeitas ao tratamento descrito no **ponto 3.1.2.**

Tabela 3.1. Diferentes espécies de plantas recolhidas em cada uma das regiões mineiras, e respectivos pontos de amostragem.

Mina da Tinoca		Mina da Mostardeira	
Espécie	Ponto de amostragem	Espécie	Ponto de amostragem
<i>Agrostis castellana</i> Boiss & Reut	T ₁	<i>Ulex eriocladus</i> C. Vicioso	M ₁
<i>Agrostis salmântica</i> (lag.) Kunth	T ₂ , T ₃ , T ₄ e T ₅	<i>Carlina corymbosa</i> L.	M ₁ e M ₂
<i>Halimium viscosum</i> (willk)	T ₁ e T ₂	<i>Asparagus aphyllus</i> L.	M ₁
<i>Rumex bucephalophrous</i> L.	T ₂ e T ₆	<i>Adenocarpus telonensis</i> (Loisel.)DC.	M ₂
<i>Armeria linkiana</i> Nieto Fel.	T ₁ e T ₂	<i>Anarrhinum belidifolium</i> (L.) Wild.	M ₁ e M ₂
<i>Spergularia purpurea</i> (Pers.) G. Don fil.	T ₂ , T ₃ , T ₄ , T ₆ e T ₇		

Nota: T_i (i = 1 - 7): pontos de amostragem para a mina da Tinoca e M_i (i = 1 - 2): pontos de amostragem para mina da Mostardeira.

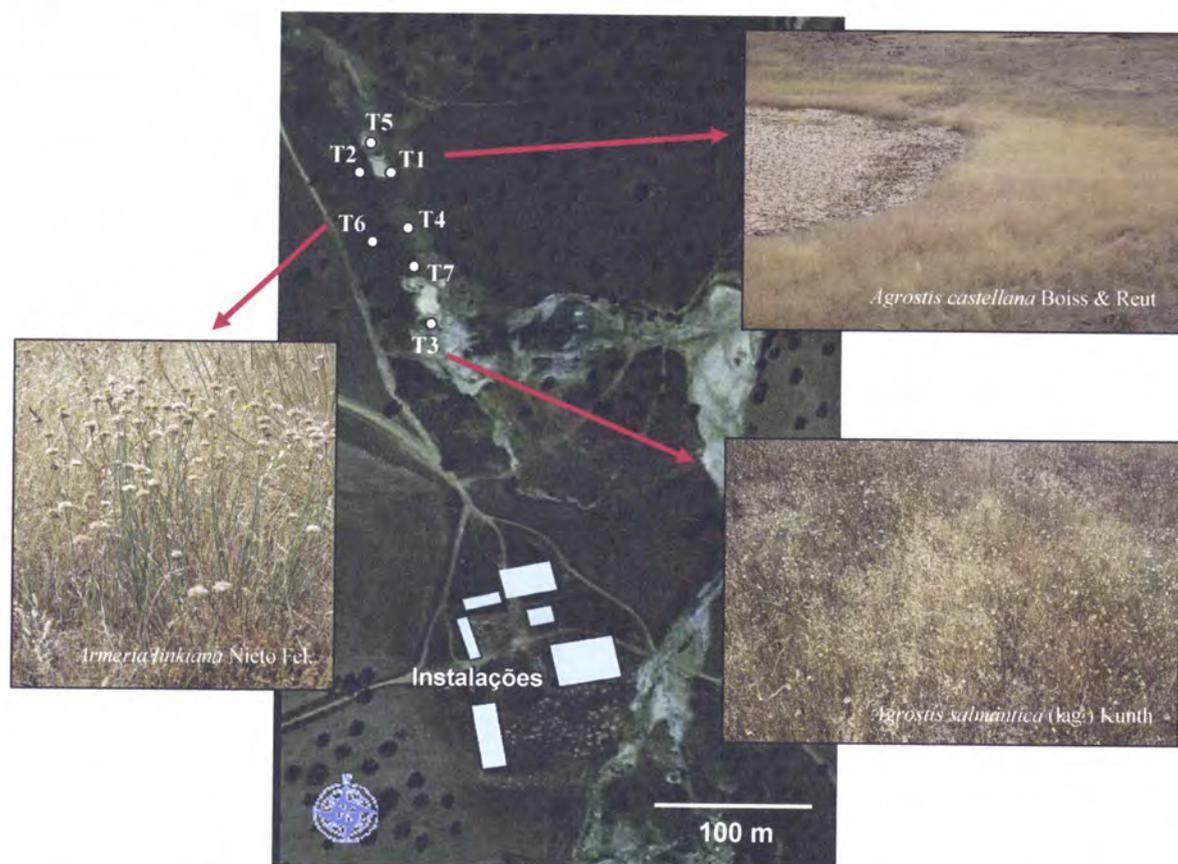


Figura 3.1. Localização dos pontos de amostragem das amostras de plantas (Mina da Tinoca).

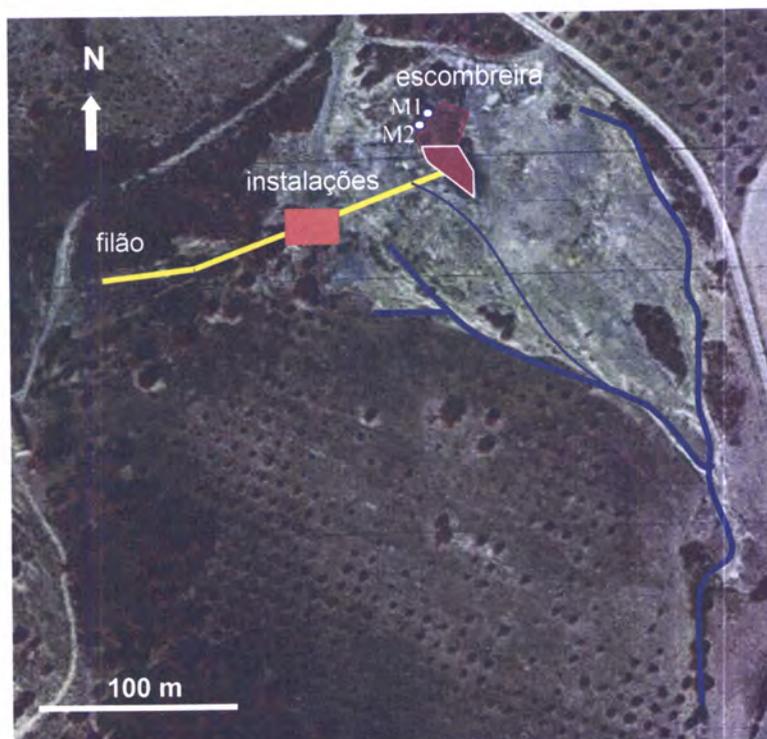


Figura 3.2. Localização dos pontos de amostragem das amostras de plantas (Mina da Mostardeira).

3.1.2. Tratamento das amostras vegetais

A parte aérea das plantas recolhidas, foi primeiramente cortada em fracções mais pequenas e as amostras de raíz foram cuidadosamente lavadas com água destilada, de modo a remover todo o solo que estas pudessem conter. De seguida, todas as amostras foram secas numa estufa a cerca de 60°C, por um período mínimo de 48 h até apresentarem peso constante. As amostras foram depois moídas num moinho multiprocessador (Electric) e posteriormente colocadas em sacos hermeticamente fechados e respectivamente identificados.

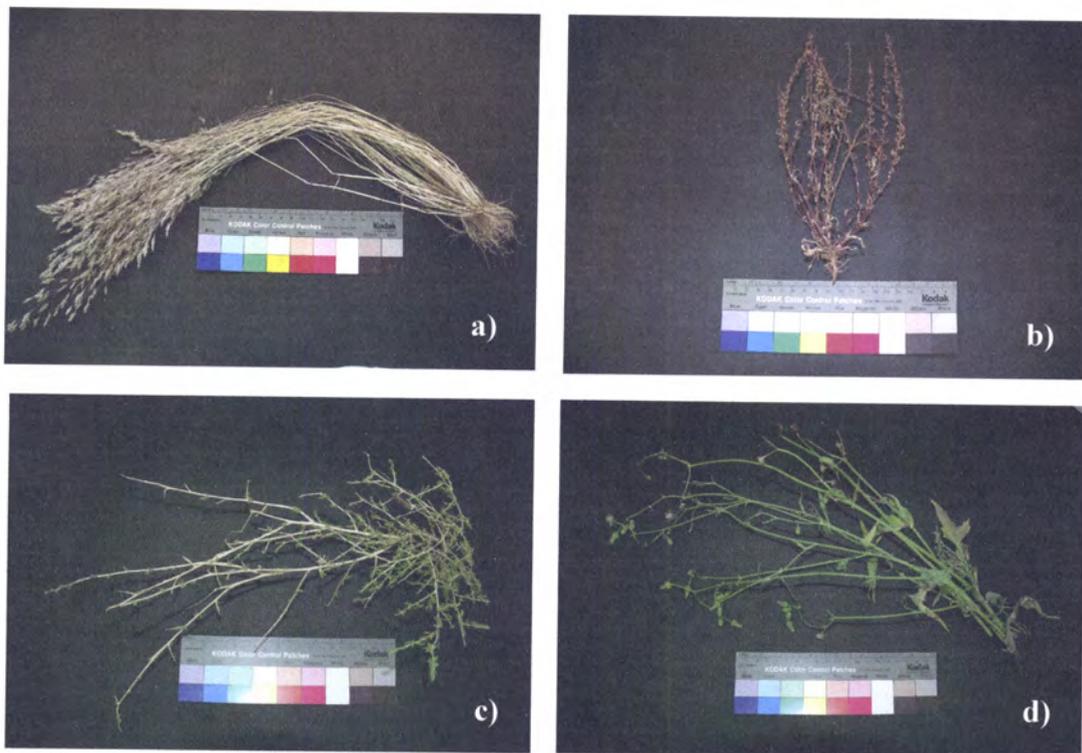


Figura 3.3. Amostra **a)** T₂ de *Agrostis salmantica* (Lag.) Kunth; **b)** T₂ de *Rumex bucephalophorus* L.; **c)** M₁ de *Ulex eriocladus* C. Vicioso e **d)** M₂ de *Anarrhinum belidifolium* (L.) Wild., antes do tratamento.

3.1.3. Digestão ácida das amostras vegetais

A digestão ácida das diferentes amostras de plantas foi realizada em vaso fechado num microondas marca speedwave, modelo MWS-2 (**figura 3.4.**) em aço inoxidável, usando para tal um sistema de digestão com captação de vapores ácidos para o exterior. O sistema de digestão é constituído por 5 vasos digestores (DAK - 70) (**figura 3.5.**), cujas características se encontram descritas na **tabela 3.2.**



Figura 3.4. Microondas speedwave MWS-2 usado para digestão ácida das amostras vegetais (Berghof, 2005a).

Tabela 3.2. Características dos vasos digestores DAK – 70 (Berghof, 2005a).

Capacidade (ml)	70
Material	TFM com revestimento cerâmico
Temperatura máxima (°C)	220
Pressão de trabalho (bar)	100


Figura 3.5. Vasos digestores DAK – 70 usados para digestão ácida das amostras vegetais (Berghof, 2005a).

Pesaram-se 300 mg de matéria seca para um recipiente de digestão (Digestion vassel) e adicionaram-se 3 ml de ácido nítrico e 4.5 ml de peróxido de hidrogénio a 30%. Agitou-se a mistura cuidadosamente e deixou-se reagir durante 20 minutos. Posteriormente procedeu-se à digestão por microondas de acordo com o programa especificado na **tabela 3.3.** (Berghof, 2005b).

Tabela 3.3. Programa de digestão ao qual foram submetidas as amostras de matéria vegetal (raiz e parte aérea) (Berghof, 2005b).

	Passo 1	Passo 2	Passo 3
Tempo (min)	5	10	10
Temperatura (°C)	145	180	100
Potencia* (%)	75	90	40

* A percentagem da potência foi determinada com base na potencia extractora total de 1000 W.

As amostras digeridas foram posteriormente filtradas e transferidas para balões de 50 ml, aferidos com água milli-Q e guardadas a 4° C até determinação dos elementos em estudo por absorção atômica com chama (Espectrómetro Perkin Elmer 3100). De forma a avaliar a eficiência do método, foram realizadas 10 digestões ácidas usando o material de referência Spinach Leaves NIST – SRM 1570^a (<https://www-s.nist.gov/srmors/certificates>), verificando-se que os resultados obtidos para a concentração dos metais em estudo foram concordantes com os referenciados dentro de um intervalo $\pm 8\%$.

3.1.4. Tratamento das amostras de solo

As amostras de solo foram secas numa estufa (marca Memmert), a cerca de 50°C por um período mínimo de 72 h, até apresentarem peso constante. Após secagem, foram trituradas num almofariz e em seguida peneiradas usando peneiros em inox com as granulometrias: 4.75 e 0.500 mm. As amostras resultantes foram guardadas em sacos de polietileno hermeticamente fechados até determinação dos respectivos parâmetros físico-químicos.

3.1.4.1. Determinação do pH

Pesaram-se numa balança analítica (marca Mettler, modelo Toledo AG204) cerca de 10 g da fracção mais fina de amostra (<0.500 mm) para um erlenmeyer de 50 ml, ao qual se adicionaram 25 ml de água Milli-Q (De Varennes, 2003; Pueyo *et al.*, 2007). Esta mistura foi colocada durante 20 minutos num agitador mecânico orbital (marca Heidolph, modelo unimax 2010) até determinação do pH de cada suspensão, usando para tal um potenciómetro Metrohm 632-pH meter, com eléctrodo de vidro combinado.

3.1.4.2. Extracções simples

De modo a avaliar a fracção biodisponível dos vários metais estudados (cobre, chumbo, ferro, manganês e zinco) nas amostras recolhidas, foram realizadas extracções

simples com EDTA 0.05 M ajustado a pH 7.0; NaNO_3 0.1 M; CaCl_2 0.1 M e 0.01 M; e CH_3COOH 0.11 M; usando em todos os casos a fracção fina de amostra (< 0.500 mm).

Extracção com EDTA

Pesaram-se 4 g de amostra seca (< 0.500 mm) para um recipiente de polietileno, ao qual se adicionaram 40 ml de solução de EDTA 0.05 M ajustado a pH 7 com NH_3 a 25% (Feng *et al.*, 2005; Pérez – de – Mora *et al.*, 2006; Mienzes, 2007; Rigol *et al.*, 2009). Esta mistura foi colocada durante aproximadamente 16 h num agitador mecânico orbital (marca Heidolph, modelo unimax 2010) à temperatura ambiente. Em seguida, a amostra foi centrifugada a 4000 rpm durante 20 min (centrífuga marca Hermile, modelo Z300). O sobrenadante foi decantado e filtrado com filtros quantitativos (cod.WH145-110 Whatman). A solução resultante da extracção foi guardada em frascos de polietileno e armazenada no frigorífico a uma temperatura de 4°C, sendo nas seguintes 24 horas efectuada a determinação dos elementos de interesse por espectrometria de absorção atómica com chama. O extracto de EDTA não foi acidificado antes da análise para prevenir a precipitação de sais de EDTA a baixo pH.

Extracção com NaNO_3

Pesaram-se 16 g de amostra seca (< 0.500 mm) para um recipiente de polietileno, ao qual se adicionaram 40 ml de solução de NaNO_3 0.1 M (Feng *et al.*, 2005; Meers, 2007; Mienzes, 2007; Conesa *et al.*, 2008). Esta mistura foi colocada durante aproximadamente 16 h num agitador mecânico orbital (marca Heidolph, modelo unimax 2010) à temperatura ambiente. Em seguida, a amostra foi centrifugada a 4000 rpm durante 20 min (centrífuga marca Hermile, modelo Z300). O sobrenadante foi decantado, filtrado com filtros quantitativos (cod.WH145-110 Whatman) e acidificado com HNO_3 concentrado. A solução resultante da extracção foi guardada em frascos de polietileno e armazenada no frigorífico a uma temperatura de 4°C, sendo nas seguintes 24 horas efectuada a determinação dos elementos de interesse por espectrometria de absorção atómica com chama.

Extracção com CaCl₂

No caso deste extractante foram testadas duas concentrações diferentes, 0.01 M e 0.1 M.

Pesaram-se 4 g de amostra seca (< 0.500 mm) para um recipiente de polietileno, ao qual se adicionaram 40 ml de solução de CaCl₂ 0.01 M ou 0.1 M, respectivamente (Feng *et al.*, 2005; Pérez – de – Mora *et al.*, 2006; Meers, 2007; Mienzes, 2007; Rigol *et al.*, 2009) . Em seguida o procedimento experimental foi o descrito para a extracção com NaNO₃.

Extracção com CH₃COOH

Pesou-se 1g de amostra seca (< 0.500 mm) para um recipiente de polietileno, ao qual se adicionaram 40 ml de solução de ácido acético 0,11 M (Meers, 2007; Mienzes, 2007; Cappuyens e Swennen, 2008; Baig *et al.*, 2009). Esta mistura foi colocada durante aproximadamente 16 h num agitador mecânico orbital (marca Heidolph, modelo unimax 2010) à temperatura ambiente. Em seguida, a amostra foi centrifugada a 4000 rpm durante 20 min (centrífuga marca Hermile, modelo Z300). O sobrenadante foi decantado e filtrado com filtros quantitativos (cod.WH145-110 Whatman) para balões de 100 ml. O resíduo foi lavado com cerca de 10 ml de água milli-Q e novamente centrifugado durante 10 min. O sobrenadante obtido, após filtração, foi adicionado à solução anterior. Este último passo foi novamente repetido, e posteriormente fez-se o volume do balão com água milli-Q. A solução resultante da extracção foi guardada num frasco de polietileno e armazenada no frigorífico a uma temperatura de 8°C, sendo nas seguintes 24 horas efectuada a determinação dos elementos de interesse por espectrometria de absorção atómica com chama.

3.1.5. Determinação da concentração de metais nos extractos

A análise dos teores em cádmio (Cd), chumbo (Pb) cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn) e zinco (Zn) nos extractos foram realizadas por espectrometria de absorção atómica com chama, usando para tal um Espectrómetro Perkin Elmer 3100 (**figura 3.6.**), com lâmpada de cátodo-ôco de cada um dos elementos analisados. Um resumo das condições utilizadas está descrito no **Anexo I**.

Para a determinação da concentração dos metais em estudo, foram usados primeiramente, apenas para algumas amostras, o método da adição padrão e o método da curva de calibração. Uma vez que os resultados obtidos se mostraram concordantes, o método usado na análise das restantes amostras foi o método da curva de calibração.

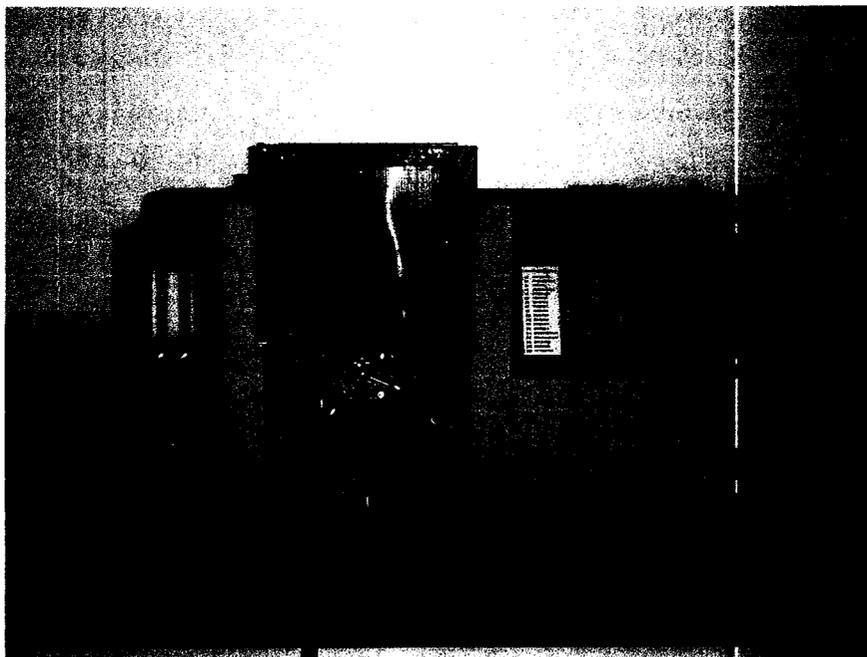


Figura 3.6. Espectrómetro Perkin Elmer 3100, usado para a quantificação dos metais estudados nos extractos obtidos.

3.2. Estratégias de remediação dos solos impactados

3.2.1. Ensaio preliminares

Na sequência da amostragem da flora autóctone das duas regiões mineiras referenciadas, foram seleccionadas sementes viáveis das diferentes espécies de plantas recolhidas (**tabela 3.1.**), de forma a serem germinadas numa estufa em ambiente controlado, usando como substrato vermiculite. Além destas espécies foram também germinadas as espécies *Brassica juncea* (L.) Czern, *Picris echioides* L, *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss., *Solanum nigrum* L., e *Sonchus asper* (L.) Hill. Foram seleccionadas estas espécies por possuírem as seguintes características: **a)** elevada produção de biomassa e tolerância aos elementos estudados; e **b)** serem referidas como promissoras em fitorremediação por inúmeros estudos já efectuados.

As sementes das plantas seleccionadas foram então primeiramente desenvolvidas num meio de germinação com vermiculite exfoliada humedecida com água Milli-Q (**figura 3.7.**). A sementeira foi controlada diariamente para garantir que os níveis de humidade se mantinham adequados. O desenvolvimento das plantas realizou-se numa câmara de ambiente controlado (ARALAB CPM-Fitoclima), do departamento de Fitotecnia da Universidade de Évora (Pólo da Mitra). As condições da câmara de crescimento foram: **i)** temperatura média de 25.0 ± 0.1 °C; **ii)** humidade relativa de 60 ± 1 %; **iii)** intensidade luminosa de $270 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ e **iv)** fotoperíodo de 12 horas. As diferentes espécies de plantas foram removidas da vermiculite cerca de 42 dias após terem sido semeadas, tendo sido aplicada solução nutritiva de *Hoagland* semanalmente (**Anexo II**).

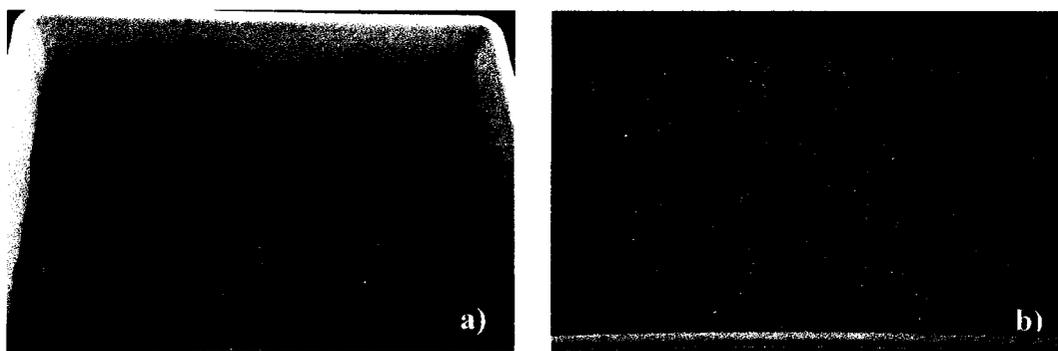


Figura 3.7. Aspecto geral da sementeira de **a)** *Brássica juncea* (L.) Czern e **b)** *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss, em vermiculite.

Das plantas referenciadas, apenas as espécies *Brassica juncea* (L.) Czern, *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss., *Solanum nigrum* L. e *Spergularia purpurea* (Persoon) G. Don fil. apresentaram taxas de germinação superiores a $95 \pm 3\%$, pelo que foram as espécies de plantas utilizadas na realização dos ensaios de remediação (**figura 3.8.**).

De forma a estudar o desenvolvimento das espécies seleccionadas nos solos a remediar, 3 plantas de cada espécie, foram transplantadas para vasos contendo 2 kg de solo removido, respectivamente das minas em estudo (Tinoca e Mostardeira). Este solo foi previamente crivado ($\varnothing = 5$ mm).

Estes ensaios resultaram, no entanto, na incapacidade de desenvolvimento das plantas e posterior morte, o que conduziu à realização de ensaios posteriores recorrendo a medidas de atenuação e à conjugação destas com a aplicação de correctivos.

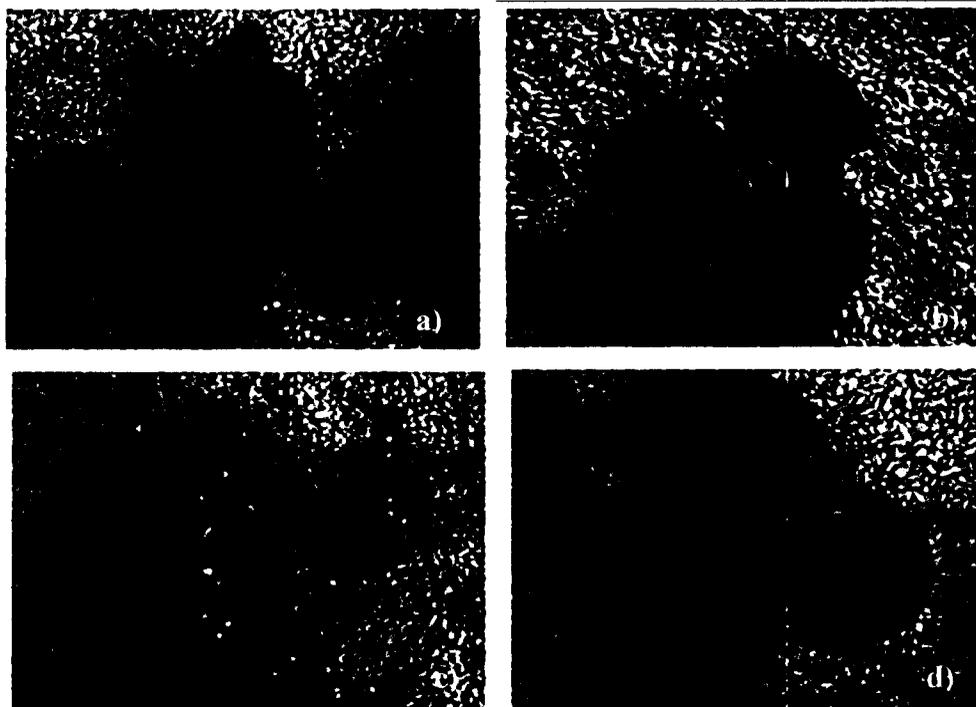


Figura 3.8. Espécies utilizadas nos ensaios de remediação. a) *Brássica juncea* (L.) Czern, b) *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss., c) *Solanum nigrum* L. e d) *Spergularia purpurea* (Persoon) G. Don fil..

3.2.2. Ensaio de remediação recorrendo a medidas de atenuação e aplicação de correctivos

3.2.2.1. Mistura solo: escombreira 1:1 (m/m)

Com o objectivo de proporcionar um “efeito diluição” e atenuar a elevada concentração de metais tóxicos presentes na escombreira de cada uma das minas, foram efectuadas misturas solo: escombreira 1:1 (m/m). Antes da mistura, as amostras de solo e escombreira foram previamente crivadas ($\varnothing = 5$ mm). As misturas obtidas apresentam as características físico-químicas indicadas na **tabela 3.4**.

Tabela 3.4. Parâmetros físico-químicos das misturas solo:escombreira 1:1 utilizadas nos ensaios realizados.

Parâmetros		Resultados*	
		Tinoca	Mostardeira
Carbono Orgânico (%)		0.75	0.29
Análise Granulométrica (%)	Areia	83	42.2
	Limo	11.6	36.4
	Argila	5.4	21.4
Bases de Troca (Cent(+) kg ⁻¹)	Ca ²⁺	3.48	0.91
	Mg ²⁺	6.33	2.72
	K ⁺	0.07	0.06
	Na ⁺	0.148	0.134
CTC (cmol(+) kg ⁻¹)		10.45	10.35
pH (H ₂ O)		3.1	3.4
Textura		“Solo areno-franco”	“Solo franco-limoso”

* Resultados fornecidos por: Laboratório AmbiTerra, Universidade de Évora.

Foram ainda realizadas sobre as amostras das misturas solo:escombreira 1:1 análises por difracção de raios X (DRX), de forma a conhecer a sua composição mineralógica. Estas análises foram efectuadas num difractorómetro da marca Bruker AXSD8 ADVANCE (**figura 3.9.**) com radiação CuK α ($\lambda = 0.1540598$ nm), tensão de aceleração de 40 kV e corrente de 30 nA, sendo as amostras previamente homogeneizadas num almofariz de ágata.

De acordo com os difractogramas em anexo (**Anexo III**), tanto a mistura da Tinoca (solo: escombreira 1:1) como a mistura da Mostardeira (solo: escombreira 1:1), apresentam na sua constituição o mineral primário quartzo (SiO₂), e os minerais secundários ilite [(K,H₃O)(Al, Mg, Fe)₂(Si,Al)₄O₁₀((OH)₂(H₂O))], montmorilonite [(Na,Ca)_{0.33}(Al,Mg)₂(Si₄O₁₀)(OH)₂·nH₂O] e caulinite [Al₄Si₄O₁₀(OH)₈]. As principais diferenças entre estas duas misturas prendem-se essencialmente com a presença de moscovite [KAl₂(Si₃Al)O₁₀(OH,F)₂] (outro mineral primário/mica) na mistura Tinoca

(solo: escombreira 1:1) e com a presença do óxido de ferro, hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) na mistura Mostardeira (solo: escombreira 1:1).



Figura 3.9. Difractómetro de raios X, Bruker AXS - D8 Advance.

Os teores totais dos diferentes elementos presentes nas misturas, assim como o método de preparação da amostra, o método de análise e os respectivos limites de detecção são apresentados na **tabela 3.5**.

Estas misturas foram submetidas à realização de extracções simples com diferentes extractantes, designadamente com EDTA 0.05 M ajustado a pH 7.0, NaNO_3 0.1 M, CaCl_2 0.01 M e 0.1 M e CH_3COOH 0.11 M, de acordo com o especificado em **3.1.4.2**. e posteriormente determinado o teor dos elementos cádmio, cobre, chumbo, ferro, manganês e zinco por espectrometria de absorção atómica com chama, como referido em **3.1.5**. Os resultados destas extracções são apresentados na **tabela A.IV.1 (Anexo IV)**.

Tabela 3.5. Concentração total de vários elementos presentes na mistura solo:escombreira (1:1), usada nos ensaios efectuados.

Elemento	Concentração (mg Kg ⁻¹)			
	Limite de detecção (mg Kg ⁻¹)	Método de análise	Tinoca	Mostardeira
Arsénio	0.5	INAA	48,7	3970
Cádmio	0.5	TD-ICP-OES	1.5	< 0.5
Chumbo	1	TD-ICP-OES	201	35
Cobre	1	TD-ICP-OES	1690	688
Crómio	20	FUS-MS	106	81
Ferro	% Fe ₂ O ₃ : 0,01% / FUS-ICP-OES		65 676	30 459
Manganês	% MnO: 0,001% / FUS-ICP-OES		674	225
Níquel	1	TD-ICP-OES	30	32
Zinco	1	TD-ICP-OES	570	32

* Resultados fornecidos por ActLabs (Canada)

INAA: Instrumental Neutron Activation Analysis; TD / ICP-OES: Total Digestion - Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry; FUS-MS: Fusion Technique - Mass Spectrometry; FUS-ICP-OES: Fusion Technique - Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry.

3.2.2.2. Correctivos minerais alcalinizantes utilizados nos ensaios

Nos ensaios realizados foram aplicados 2 tipos de correctivos alcalinizantes: **i)** resíduos da indústria do mármore (RIMs) e **ii)** óxido de cálcio comercial (CaO). A quantidade de correctivo alcalinizante aplicada foi definida a partir de ensaios de incubação das misturas solo: escombreira 1:1 (m/m) (**Anexo V**). Assim, foram aplicadas 10.7 g e 6 g de RIMs e CaO por Kg de mistura solo: escombreira 1:1 (m/m), respectivamente, de modo a que a mistura final possuísse um pH entre 6.5-7.

Com a finalidade de determinar o índice de contaminação dos correctivos utilizados, os mesmos foram submetidos a uma digestão por microondas, sendo o procedimento usado, o já referenciado em 3.1.3., para as amostras vegetais (**tabela 3.3.**). Posteriormente foi efectuada uma leitura no extracto aquoso obtido, dos elementos

cádmio, chumbo, cobre, ferro, manganês e zinco por espectrometria de absorção atômica com chama. Os resultados mostraram que para qualquer um destes elementos, a sua concentração foi inferior ao respectivo limite de detecção do método (cádmio $\leq 0.028 \text{ mg L}^{-1}$, chumbo $\leq 0.19 \text{ mg L}^{-1}$, cobre $\leq 0.05 \text{ mg L}^{-1}$, ferro $\leq 0.10 \text{ mg L}^{-1}$, manganês $\leq 0.052 \text{ mg L}^{-1}$ e zinco $\leq 0.018 \text{ mg L}^{-1}$).

i) Resíduos da Indústria do Mármore (RIMs)

Este composto é um sub-produto da indústria do mármore (**figura 3.10.**), sendo praticamente constituído por carbonato de cálcio (CaCO_3) na sua totalidade (ver difractograma apresentado no **Anexo III**). A partir dos resultados obtidos nos ensaios de incubação das misturas solo: escombreira 1:1 (m/m) (**Anexo V**), foram adicionados 10.7 g deste correctivo por cada Kg de mistura solo:escombreira 1:1.

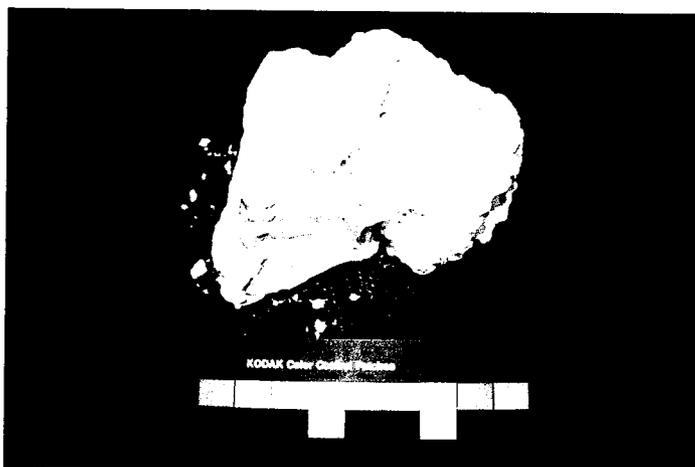


Figura 3.10. Aspecto dos resíduos da indústria do mármore (RIMs) utilizados no ensaio, antes de serem moídos.

i) Óxido de Cálcio (CaO)

O óxido de cálcio foi aplicado às misturas solo: escombreira 1:1 sob a forma do composto TUDICAL[®] G. Este composto é um dos muitos da empresa industrial LUSICAL – Companhia Lusitana de Cal, S.A, que se dedica ao fabrico deste tipo de produtos (óxido de cálcio, óxido duplo de cálcio e magnésio e ainda, hidróxido de cálcio). As características deste composto encontram-se na **tabela 3.6**. De acordo com o difractograma em anexo (**Anexo III**) este composto é constituído essencialmente por portlandite (hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2)) e por calcite (carbonato de cálcio (CaCO_3)).

A partir dos resultados obtidos nos ensaios de incubação das misturas solo: escombreira 1:1 (m/m) (**Anexo V**), foram adicionados 6 g deste correctivo por cada Kg de mistura solo:escombreira 1:1.

Tabela 3.6. Características do composto TUDICAL® G.

Substâncias	Óxido de cálcio
Granulometria (mm)	2- 5
Valor neutralizante	64 CaCO ₃ e 92 CaO
Teor CaO (%)	92
Teor MgO (%)	0
Solubilidade em água (g L ⁻¹)	1.31

3.2.2.3. Correctivo orgânico utilizado nos ensaios

O composto orgânico utilizado foi produzido na estação de tratamento e valorização orgânica da “Valorsul” (**figura 3.11.**). Este composto resulta da compostagem de resíduos orgânicos, recolhidos selectivamente em restaurantes, cantinas, mercados, hotéis e outros centros produtores. A quantidade de composto adicionada às misturas solo:escombreira 1:1 foi de 50 g Kg⁻¹ por Kg de mistura (Ghosh, 2005; Clemente, 2006; Gadepalle, 2007).

À semelhança do efectuado para os correctivos minerais, também aqui, foi determinado o índice de contaminação do composto. Para tal, procedeu-se à digestão do mesmo por microondas, sendo o procedimento usado, o já referenciado em **3.1.3.**, para as amostras vegetais (**tabela 3.3.**). Posteriormente foi efectuada uma leitura no extracto aquoso obtido, dos elementos cádmio, chumbo, cobre, ferro, manganês e zinco por espectrometria de absorção atómica com chama. Os resultados mostraram também neste caso, que para qualquer um destes elementos a sua concentração foi inferior ao respectivo limite de detecção do método (cádmio ≤ 0.028 mg L⁻¹, chumbo ≤ 0.19 mg L⁻¹, cobre ≤ 0.05 mg L⁻¹, ferro ≤ 0.10 mg L⁻¹, manganês ≤ 0.052 mg L⁻¹ e zinco ≤ 0.018 mg L⁻¹).

O processo seguido para obtenção deste composto pode ser consultado no **Anexo VI**. Alguns dos parâmetros físico-químicos mais importantes são apresentados na **tabela 3.7**.

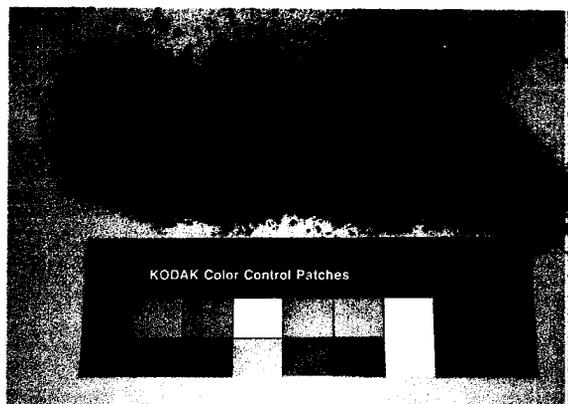


Figura 3.11. Aspecto do correctivo orgânico utilizado nos ensaios.

Tabela 3.7. Parâmetros físico-químicos do composto orgânico.

Humidade (%)	33.6
pH	7.8
Condutividade eléctrica (mS cm⁻¹)	0.5
Matéria orgânica (%)	54.7
Azoto total, expresso em N (%)	0.84
Fósforo total, expresso em P₂O₅ (%)	5.7
Potássio total, expresso em K₂O (%)	2.6
Cálcio total, expresso em CaO (%)	13.8
Magnésio total, expresso em MgO (%)	0.7
Rottegrad (%)	Classe V
Granulometria (%)	98.78
Impurezas > 2 mm (%)	1.94
Teor em pedras > 5 mm (%)	0.25

* Resultados fornecidos pela Valorsul

3.2.2.4. Sementeira e Transplantação

Como já foi referido em 3.2.1., foram seleccionadas sementes viáveis das diferentes espécies de plantas autóctone das duas regiões mineiras referenciadas (**tabela 3.1.**), e das espécies *Brassica juncea* (L.) Czern, *Picris echioides* L, *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss., *Solanum nigrum* L., e *Sonchus asper* (L.) Hill. Uma vez, que das plantas referenciadas, apenas as espécies *Brassica juncea* (L.) Czern, *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss., *Solanum nigrum* L e *Spergularia purpurea* (Pers.) G. Don fil. apresentaram taxas de germinação superiores a $95 \pm 3\%$, foram estas as espécies de plantas utilizadas na realização dos ensaios de remediação. As diferentes espécies de plantas foram removidas da vermiculite cerca de 42 dias após terem sido semeadas, tendo sido aplicada solução nutritiva de *Hoagland* semanalmente (**Anexo II**). Após este período, as plantas foram transplantadas para os vasos de acordo com 3.2.2.5.

3.2.2.5. Instalação e condução dos ensaios

As espécies germinadas com êxito (referenciadas em 3.2.2.4.) foram transplantadas para vasos de polietileno de 2 Kg, contendo as diferentes misturas criadas, de modo a efectuar os diferentes ensaios de remediação. A composição das três misturas usadas encontra-se na **tabela 3.8**. As **figuras 3.12 e 3.13** ilustram a preparação dessas mesmas misturas e na **tabela 3.9**. estão especificadas as características físico-químicas das mesmas. Após homogeneizadas, as misturas permaneceram em incubação durante 15 dias (com rega apenas no primeiro dia), sendo efectuada determinação diária do pH, tal como especificado na secção 3.1.4.1. (**Anexo VII**). Após este período as plantas foram transplantadas para os respectivos vasos de acordo com a densidade por vaso apresentada na **tabela 3.10.**, onde permaneceram por um período de 90 dias (Setembro de 2006 a Novembro de 2006).

Para o transplante foram escolhidas as plantas com semelhante biomassa entre si, de modo a garantir um crescimento uniforme das mesmas.

Tabela 3.8. Misturas realizadas para execução dos ensaios.

Designação da mistura	solo: escombeira (m/m)	Correctivo Orgânico (g kg ⁻¹ da mistura 1:1)	Correctivo Mineral (g kg ⁻¹ da mistura 1:1)
1	1:1	-	RIMs : 10.7
2	1:1	50	RIMs: 10.7
3	1:1	50	CaO: TUDICAL® G: 6

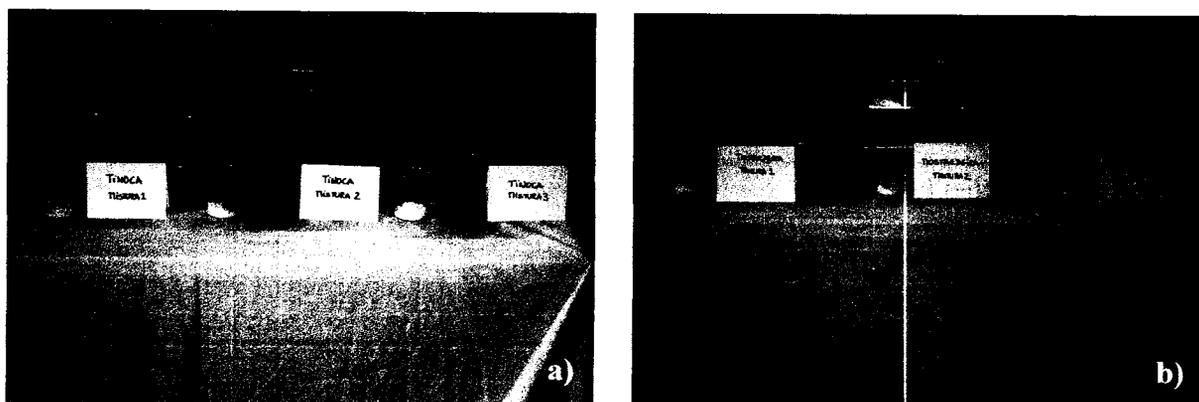
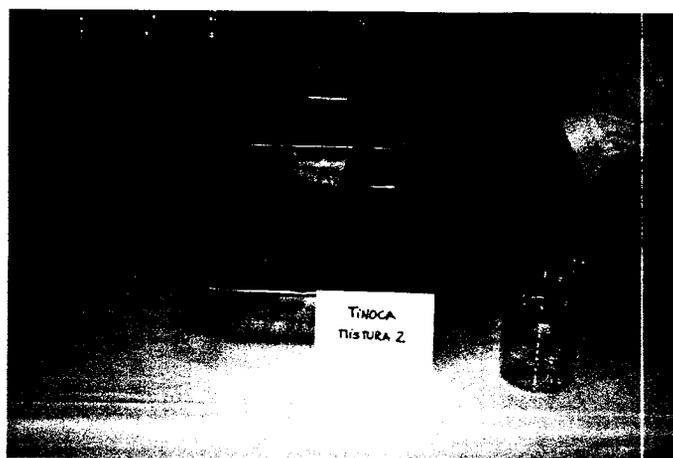

Figura 3.12. Componentes necessários à preparação das diferentes misturas a) mina da Tinoca b) mina da Mostardeira.

Figura 3.13. Homogeneização da mistura 2 (mina da Tinoca).

Tabela 3.9. Parâmetros físico-químicos das diferentes misturas realizadas.

Parâmetros	Resultados*						
	Tinoca			Mostardeira			
	Mistura 1	Mistura 2	Mistura 3	Mistura 1	Mistura 2	Mistura 3	
Carbono Orgânico (%)	0.77	1.62	1.67	0.27	1.29	1.54	
Bases de Troca (Cent(+) kg ⁻¹)	Ca ²⁺	28.82	40.58	31.26	20.49	28.81	31.28
	Mg ²⁺	1.39	1.82	2.43	1.14	2.08	3.72
	K ⁺	0.16	0.22	0.36	0.21	0.34	0.37
	Na ⁺	0.19	0.37	0.38	0.07	0.37	0.29
CTC (cmol(+) kg ⁻¹)	15.49	21.71	12.74	31.53	14.60	14.23	
Condutividade eléctrica (µm cm ⁻¹)	1850	2080	1417	612	928	1334	
pH (H ₂ O)	6.2	6.3	6.1	6.7	7.0	6.7	

* Resultados fornecidos por: Laboratório AmbiTerra, Universidade de Évora.

Tabela 3.10. Número de plantas por vaso

Planta	Nº de plantas por vaso
<i>Brassica juncea</i> (L.) Czern	3
<i>Piptatherum miliaceum</i> (L.) Coss.	2
<i>Solanum nigrum</i> L.	4
<i>Spergularia purpurea</i> (Persoon) G. Don fil.	3

Cerca de 72 horas após o transplante das espécies para os vasos, procedeu-se à aplicação de nutrientes minerais, como especificado na **tabela 3.11**. Posteriormente, uma vez por mês foi aplicado apenas o nutriente azoto na concentração especificada.

Tabela 3.11. Concentração (mg kg^{-1}) de nutrientes minerais aplicados

Nutriente vegetal	mg kg^{-1} de solo
Fósforo (P), na forma KH_2PO_4	50
Potássio (K), na forma K_2SO_4	120
Magnésio (Mg), na forma $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10
Azoto (N), na forma NH_4NO_3	150

Paralelamente a estes ensaios foi realizado um ensaio sem plantas, de modo a estudar o comportamento dos vários elementos nas misturas, na ausência da influência da planta.

Todos os ensaios foram realizados numa estufa situada na Herdade da Mitra, a 12 Km de Évora. Os mesmos foram mantidos sob luminosidade natural e a rega dos vasos foi efectuada diariamente, colocando-se desde o início os vasos a 70% da capacidade máxima de retenção de água. Para cada uma das misturas foram efectuadas 3 réplicas.

3.2.3. Recolha e tratamento das amostras

3.2.3.1 Plantas

No final dos ensaios, a raiz foi separada da parte aérea e submetida a lavagens com água Milli-Q. Estas amostras foram em seguida colocadas numa estufa a $60 \pm 5^\circ\text{C}$, onde permaneceram durante 48 horas até peso constante. As amostras foram depois moídas num moinho multiprocessador (Electric) e posteriormente colocadas em sacos hermeticamente fechados e respectivamente identificados. A digestão e análise das amostras foi realizada de acordo com o descrito em 3.1.2, 3.1.3. e 3.1.5.

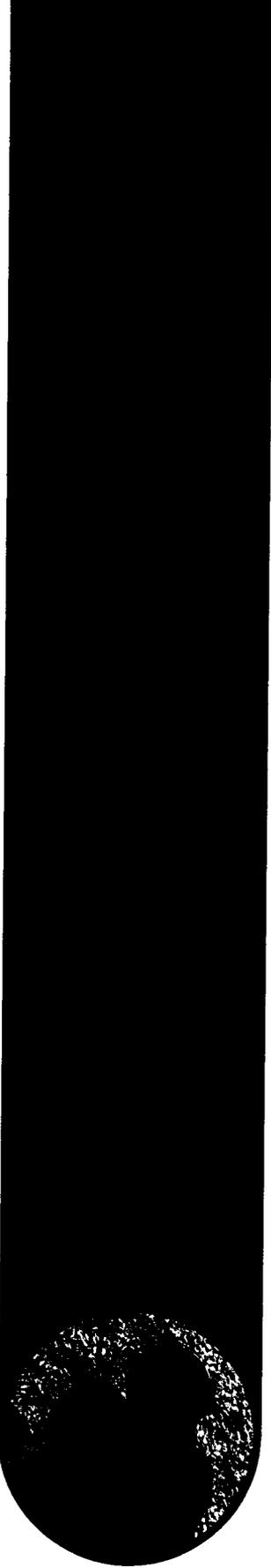
3.2.3.2 Misturas

Após um período de 90 dias (Setembro de 2006 a Novembro de 2006), as amostras das respectivas misturas foram recolhidas e secas a $60 \pm 5^\circ\text{C}$ até peso constante e peneiradas por um peneiro de 2 mm (Impact test, ISO 3310-1:2000), sendo posteriormente guardadas em sacos de plástico hermeticamente fechados e devidamente etiquetados até digestão e análise das mesmas.

Sobre estas amostras, foram efectuadas extracções simples com EDTA 0.05 M ajustado a pH 7.0 como descrito em 3.1.4.2. e determinados os elementos de interesse por espectrometria de absorção atómica com chama como indicado em 3.1.5.

3.3. Avaliação estatística dos resultados

A análise estatística foi realizada utilizando o programa SPSS[®] (Statistical Package for the Social Sciences) versão 15.0. para Windows. Os dados foram testados para a normalidade com o teste de Kolmogorove – Smirnov (K-S) e Shapiro – Wilk (S-W) e para a homogeneidade das variâncias com o teste de Levene. Para estudar as diferenças entre os tratamentos (diferentes misturas), os dados foram analisados por ANOVA unifactorial, considerando as misturas como a variável independente. A significância dos valores de F calculados foi estabelecida para probabilidades inferiores a 0.05, considerando-se as diferenças entre as médias *significativas* para $p < 0.05$. O teste de comparação múltipla de Tukey foi usado para determinar quais as misturas que diferem significativamente entre si, relativamente à variável dependente em estudo. O nível de significância ($p < 0.05$) foi baseado nos coeficientes de Pearson. Foram sempre utilizadas 3 réplicas para cada um dos tratamentos realizados e todos os resultados apresentados, foram expressos como a média \pm erro padrão (SE).



4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Conteúdo do Capítulo 4

4.1. Avaliação das espécies de plantas autóctones presentes nas regiões mineiras estudadas

4.2. Determinação da fracção biodisponível de cobre, chumbo, ferro, manganês e zinco nas misturas solo:escombreira (1:1)

4.2.1. Mina da Tinoca

4.2.2. Mina da Mostardeira

4.3. Efeito da adição de correctivos minerais e orgânico

4.3.1. Efeito sobre o pH das misturas

4.3.2. Efeito sobre a biodisponibilidade dos metais em estudo

4.4. Ensaio em vaso

4.4.1. Produção de biomassa vegetal

4.4.2. Acumulação dos elementos pelas plantas seleccionadas

4.4.2.1. Cobre

Mina da Tinoca

Mina da Mostardeira

4.4.2.2. Zinco

Mina da Tinoca

Mina da Mostardeira

4.4.2.3. Manganês

Mina da Tinoca

Mina da Mostardeira

4.4.2.4. Ferro

Mina da Tinoca

Mina da Mostardeira

4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

4.1. Avaliação das espécies de plantas autóctones presentes nas regiões mineiras estudadas

As plantas que colonizam espontaneamente zonas mineiras, apresentam à partida, um elevado potencial para fitoextração e/ ou fitoestabilização, uma vez que estão adaptadas não só ao clima da região, mas também às características físico-químicas deste tipo de solos, como o baixo valor de pH, a elevada concentração de metais, e a baixa capacidade de retenção de água (Yanqun *et al.*, 2005; Del Rio – Celestino *et al.*, 2006; Pérez – de – Mora *et al.*, 2006 a e b; Conesa *et al.*, 2007). Com base neste facto, a envolvente das duas minas estudadas neste trabalho, foi avaliada no que respeita às principais espécies de plantas autóctones presentes. Assim, na **tabela 4.1., 4.2, 4.3 e 4.4**, são apresentadas as várias espécies de plantas recolhidas nas duas minas em estudo, e as respectivas concentrações de metal na raiz e parte aérea.

A concentração de um determinado metal na planta, depende substancialmente da sua biodisponibilidade no solo. Assim, com o objectivo de avaliar a fracção biodisponível dos metais cobre, chumbo, ferro, manganês e zinco, foram efectuadas extracções sobre amostras de solo da rizosfera das várias espécies recolhidas (**figura 3.1 e 3.2, secção 3 - Material e Métodos**), com uma solução de EDTA 0.05 M de acordo com o descrito na bibliografia (Feng *et al.*, 2005; Pérez de Mora, *et al.*, 2006 a; Mienzes *et al.*, 2007; Rigol *et al.*, 2009). O uso deste extractante para a determinação da biodisponibilidade dos diferentes elementos em estudo é frequentemente referenciado em estudos similares (Aguilar *et al.*, 2004; Menzies *et al.*, 2007; Zemberyova *et al.*, 2007 Wenbin, 2008; Pedron *et al.*, 2009). Este facto prende-se eventualmente, com a grande afinidade do EDTA para os metais e conseqüente formação de complexos estáveis, solúveis em água, e com as vantagens que o mesmo apresenta, face a outros extractantes, designadamente, o baixo grau de biodegradabilidade (Wenbin, 2008).

De referir, que são vários os estudos que à semelhança deste, avaliam a flora autóctone de regiões mineiras, com a finalidade de identificar possíveis espécies fitoextractoras e/ou fitoestabilizadoras (Melendo *et al.*, 2002; Álvarez-Rogel *et al.*, 2004; Garcia *et al.*, 2004; Del Rio – Celestino *et al.*, 2006, Pérez - de - Mora *et al.*, 2006 a e b; Conesa *et al.*, 2007; Fellet *et al.*, 2007; Jiménez *et al.*, 2009; Meers *et al.*, 2009). O estudo de espécies do género *Agrostis* L. e *Rumex* L., autóctones de regiões mineiras, é

referenciado por Pérez - de - Mora *et al.*, 2006a e Barrutia *et al.*, 2009, respectivamente. Também espécies da família Leguminosae, à qual pertence a espécie *Adenocarpus telonensis* (Loisel.) DC, avaliada no presente estudo, são referenciadas como hiperacumuladoras de zinco (Sheoran *et al.*, 2009).

Como já foi mencionado na **secção 3 (Material e Métodos)**, a amostragem das plantas foi efectuada de acordo com a ocorrência e densidade das mesmas na região em estudo, diferindo por isso, o número e a localização dos pontos de amostragem para as diferentes espécies (**figura 3.1 e 3.2, secção 3 - Material e Métodos**).

As espécies em estudo foram avaliadas no que diz respeito às suas capacidades de acumulação e potencial de remediação, sendo determinadas as respectivas: **a)** concentrações dos elementos em estudo, presentes na biomassa da planta (parte aérea e raiz); **b)** capacidade de acumulação dos metais na biomassa da planta (parte aérea e raiz); e **c)** capacidade de translocação dos metais da raiz para a parte aérea.

Neste estudo, nenhuma das espécies de plantas recolhidas, apresentou características de hiperacumulação para o cobre, chumbo, zinco e manganês. Este facto resultou das concentrações de metal encontradas na parte aérea das plantas, serem inferiores a 1000 mg Kg^{-1} para o cobre e chumbo e inferiores a 10000 mg Kg^{-1} para o zinco e manganês, condições necessárias para hiperacumulação de acordo com Baker e Brooks, 1989 e Zhou *et al.*, 2009.

A partir das **tabelas 4.1 - 4.4**, é possível verificar que de um modo geral, as concentrações dos diferentes elementos estudados, tanto na parte aérea, como na raiz das diferentes plantas, assim como no solo da rizosfera, são mais elevados para a mina da Tinoca do que para a mina da Mostardeira. Tal facto está possivelmente relacionado, com os índices de contaminação das diferentes minas, já que de acordo com estudos anteriores, Rosado (2005) e Morais (2006), a mina da Tinoca apresentou índices de contaminação por estes elementos, mais elevados do que os verificados na mina da Mostardeira.

Tabela 4.1. Concentração de cobre, zinco e chumbo obtidos para a parte aérea e raiz das diferentes espécies de plantas recolhidas e para o respectivo solo da rizosfera nos diferentes pontos de amostragem (Ti, com i=1-7) na mina da Tinoca.

Ponto de amostragem	Espécie		Cu (mg Kg ⁻¹)	Zn (mg Kg ⁻¹)	Pb (mg Kg ⁻¹)
T1	<i>Agrostis castelhana</i> Boiss & Reut	Parte aérea	9.96	11.30	n.d.
		Raíz	40.26	235.10	n.d.
		Rizosfera	124.91	4.58	5.99
T2		Parte aérea	53.45	24.32	n.d.
		Raíz	929.19	164.61	45.54
		Rizosfera	271.68	4.12	168.80
T3		Parte aérea	86.31	37.32	n.d.
		Raíz	1427.26	212.40	n.d.
		Rizosfera	329.34	6.81	34.96
T4	<i>Agrostis salmantica</i> (Lag.) Kunth	Parte aérea	97.32	45.32	n.d.
		Raíz	1800.00	279.59	n.d.
		Rizosfera	1091.12	15.60	0.65
T5		Parte aérea	72.32	47.02	n.d.
		Raíz	1083.02	291.41	n.d.
		Rizosfera	225.30	13.31	23.18
T1		Parte aérea	22.11	53.91	n.d.
		Raíz	79.31	99.42	n.d.
		Rizosfera	125.04	4.62	5.99
T2	<i>Halimium viscosum</i> (Willk.)	Parte aérea	44.61	99.02	n.d.
		Raíz	87.40	107.22	n.d.
		Rizosfera	109.90	3.50	5.99
T2		Parte aérea	109.92	70.01	n.d.
		Raíz	548.80	80.30	n.d.
		Rizosfera	271.70	4.10	168.80
T6	<i>Rumex bucephalophes</i> L.	Parte aérea	14.80	85.33	n.d.
		Raíz	49.00	104.01	n.d.
		Rizosfera	162.80	23.20	3.99
T1		Parte aérea	21.40	20.30	n.d.
		Raíz	217.30	84.31	n.d.
		Rizosfera	124.91	4.60	5.99
T2	<i>Arméria linkiana</i> Nieto Fel.	Parte aérea	23.00	37.17	n.d.
		Raíz	530.50	128.96	116.17
		Rizosfera	271.70	4.10	168.80
T2		Parte aérea	219.60	88.28	n.d.
		Raíz	486.30	91.67	n.d.
		Rizosfera	271.70	4.10	168.80
T3	<i>Spergularia purpurea</i> (Pers.) G Don fil.	Parte aérea	649.10	118.73	n.d.
		Raíz	1496.00	132.70	n.d.
		Rizosfera	503.20	11.24	4.76
T4		Parte aérea	699.80	122.52	n.d.
		Raíz	1082.30	117.31	226.82

	Rizosfera	991.51	15.08	44.14
T5	Parte aérea	137.44	103.06	n.d.
	Raíz	334.21	140.89	14.96
	Rizosfera	224.60	13.28	23.18
T6	Parte aérea	83.41	139.28	n.d.
	Raíz	182.52	165.67	n.d.
	Rizosfera	162.81	23.17	3.99
T7	Parte aérea	120.90	193.84	n.d.
	Raíz	269.30	202.65	n.d.
	Rizosfera	33.01	4.70	0.99

(n.d. - não detectado)

Tabela 4.2. Concentrações de ferro e manganês obtidos para a parte aérea e raiz das diferentes espécies de plantas recolhidas e para o respectivo solo da rizosfera nos diferentes pontos de amostragem (Ti, com i=1-7) na mina da Tinoca.

Ponto de amostragem	Espécie	Fe (mg Kg ⁻¹)	Mn (mg Kg ⁻¹)
T1	<i>Agrostis castelhana</i> Boiss & Reut	Parte aérea	101.78
		Raíz	1103.01
		Rizosfera	181.31
T2		Parte aérea	343.38
		Raíz	8565.49
		Rizosfera	27.30
T3	<i>Agrostis salmantica</i> (Lag.) Kunth	Parte aérea	1564.35
		Raíz	15953.17
		Rizosfera	1299.49
T4		Parte aérea	1181.51
		Raíz	8465.49
		Rizosfera	404.05
T5		Parte aérea	993.74
		Raíz	24188.48
		Rizosfera	208.05
T1	<i>Halimium viscosum</i> (Willk.)	Parte aérea	225.62
		Raíz	556.61
		Rizosfera	181.32
T2		Parte aérea	2103.83
		Raíz	2938.65
		Rizosfera	662.11
T2	<i>Rumex bucephalophes</i> L.	Parte aérea	807.63
		Raíz	1720.44
		Rizosfera	207.30
T6		Parte aérea	1325.46
		Raíz	3069.94
		Rizosfera	763.18

T1	<i>Arméria linkiana</i> Nieto Fel.	Parte aérea	95.05	9.61
		Raíz	3555.98	57.28
		Rizosfera	181.32	61.41
T2		Parte aérea	141.01	12.02
		Raíz	5390.27	71.27
		Rizosfera	27.30	44.21
T2		Parte aérea	3309.64	94.75
		Raíz	7197.49	124.47
		Rizosfera	27.30	44.21
T3	Parte aérea	2839.67	125.02	
	Raíz	1072.60	155.06	
	Rizosfera	419.76	49.72	
T4	<i>Spergularia</i> <i>purpurea</i> (Pers.) G Don fil.	Parte aérea	5857.62	268.25
		Raíz	5299.91	231.94
		Rizosfera	133.99	101.74
T5		Parte aérea	2107.72	247.39
		Raíz	5857.36	245.06
		Rizosfera	208.05	80.05
T6		Parte aérea	926.74	221.54
		Raíz	2075.41	207.32
		Rizosfera	763.18	325.19
T7	Parte aérea	2962.15	254.33	
	Raíz	1018.24	298.33	
	Rizosfera	123.92	70.19	

Tabela 4.3. Concentrações de cobre, zinco e chumbo obtidos para a parte aérea e raiz das diferentes espécies de plantas recolhidas e para o respectivo solo da rizosfera nos diferentes pontos de amostragem (M_i , com $i = 1 - 2$) na mina da Mostardeira.

Ponto de amostragem	Espécie		Cu (mg Kg ⁻¹)	Zn (mg Kg ⁻¹)	Pb (mg Kg ⁻¹)
M1	<i>Ulex criocladus</i> C. Vicioso	Parte aérea	21.43	34.62	n.d.
		Raíz	43.70	64.21	n.d.
		Rizosfera	345.20	4.87	n.d.
M1	<i>Carlina corybose</i> L.	Parte aérea	17.92	43.81	n.d.
		Raíz	39.15	87.21	n.d.
		Rizosfera	287.32	3.91	n.d.
M2	<i>Asperegus aphyllus</i> L.	Parte aérea	16.44	13.45	n.d.
		Raíz	57.90	24.15	n.d.
		Rizosfera	315.13	2.14	n.d.
M1	<i>Adenocarpus telonensis</i> (Loisel.)DC	Parte aérea	4.90	13.05	n.d.
		Raíz	32.65	32.54	n.d.
		Rizosfera	220.12	3.99	n.d.
M2	<i>Adenocarpus telonensis</i> (Loisel.)DC	Parte aérea	9.89	21.42	n.d.
		Raíz	33.17	54.12	n.d.
		Rizosfera	54.15	4.12	n.d.

M1	<i>Anarrhinum bellidifolium</i> (L.) Willd.	Parte aérea	11.97	17.93	n.d.
		Raíz	31.98	23.31	n.d.
		Rizosfera	224.18	4.65	n.d.
M2		Parte aérea	6.40	30.38	n.d.
		Raíz	27.43	58.12	n.d.
		Rizosfera	174.14	4.95	n.d.

(n.d. - não detectado)

Tabela 4.4. Concentrações de ferro e manganês obtidos para a parte aérea e raiz das diferentes espécies de plantas recolhidas e para o respectivo solo da rizosfera nos diferentes pontos de amostragem (M_i, com i = 1 - 2) na mina da Mostardeira.

Ponto de amostragem	Espécie		Fe (mg Kg ⁻¹)	Mn (mg Kg ⁻¹)
M1	<i>Ulex criocladius</i> C. Vicioso	Parte aérea	1739.20	113.75
		Raíz	11800.21	249.34
		Rizosfera	165.12	86.32
M1	<i>Carlina corybose</i> L.	Parte aérea	300.68	27.87
		Raíz	930.21	142.21
		Rizosfera	115.23	96.12
M2		Parte aérea	381.83	24.57
		Raíz	1011.21	157.34
		Rizosfera	213.86	102.42
M1	<i>Aspargus aphyllus</i> L.	Parte aérea	141.97	34.27
		Raíz	940.64	149.12
		Rizosfera	56.21	99.65
M2	<i>Adenocarpus telonensis</i> (Loisel.)DC	Parte aérea	138.43	67.57
		Raíz	841.37	137.45
		Rizosfera	123.12	34.32
M1	<i>Anarrhinum bellidifolium</i> (L.) Willd.	Parte aérea	551.65	94.34
		Raíz	792.64	120.21
		Rizosfera	321.43	53.86
M2		Parte aérea	550.52	100.94
		Raíz	792.64	49.84
		Rizosfera	196.21	65.12

De acordo com os resultados apresentados é possível verificar, que tanto para as plantas referentes à mina da Tinoca, como da Mostardeira, as concentrações de cobre, zinco e ferro, são sempre mais elevados na raiz do que na parte aérea, o que indica à partida, uma baixa transferência destes elementos para a parte aérea, e um possível metabolismo de imobilização dos mesmos, por parte do sistema radicular das diferentes espécies em estudo. Segundo Kabata-Pendias e Pendias (2001), o cobre é acumulado

preferencialmente na raiz, onde se encontra, quase inteiramente sob formas complexadas, justificando a restrita translocação do elemento para a parte aérea das espécies estudadas. Relativamente ao zinco, alguns autores, consideram que este elemento é altamente móvel nos tecidos da planta, enquanto outros, consideram que o mesmo apresenta uma mobilidade intermédia (Kabata – Pendias e Pendias, 2001; Sparks *et al.*, 2001). De referir, que contrariamente ao verificado neste estudo, Rosado (2005); Fischerová *et al.*, (2006); Dongmei e Changqun, (2008) e Wang *et al.*, (2008) detectaram concentrações de zinco mais elevadas na parte aérea das plantas do que na raiz, em diferentes espécies (*Cistus ladanifer*, *Populus trichocarpa*, *Phragmites australis* e *Potentilla saundesiana*). O transporte de ferro entre os diferentes órgãos de uma planta, de acordo com Kabata-Pendias e Pendias (2001), difere grandemente, de acordo com factores como, pH do solo, presença e concentração de outros elementos, ou espécie de planta. A concentração de manganês é de um modo geral mais elevada na raiz das diferentes espécies em análise, embora em alguns casos se tenha verificado uma concentração superior na parte aérea da planta, ou uma concentração muito similar entre parte aérea e raiz, designadamente no caso da espécie *Agrostis salmantica* (Lag.), e *Spergularia purpurea* (Pers.) G Don fil. Neste âmbito, Kabata-Pendias e Pendias (2001), referem que a concentração de manganês varia grandemente entre parte aérea e raiz, consoante as diferentes espécies de plantas. Contudo, de acordo com alguns estudos, são verificadas concentrações mais elevadas deste elemento, na parte aérea das plantas, enfatizando a maior transferência do elemento da raiz para a parte aérea neste caso (Godo e Reisenauer, 1980; Heenan e Campbell, 1980; Xue *et al.*, 2004; Branquinho *et al.*, 2007; Gabrielli dos Santos e Rodella, 2007; Peng *et al.*, 2008). O chumbo é de acordo com Kabata-Pendias e Pendias (2001) e De Varennes (2003), fracamente translocado para a parte aérea da maioria das plantas, ficando essencialmente retido ao nível das raízes, o que é concordante com os resultados obtidos para a mina da Tinoca, na qual este elemento foi detectado na raiz da planta, apenas no caso de algumas espécies (*Agrostis salmantica* (Lag.), *Arméria linkiana* Nieto Fel. e *Spergularia purpurea* (Pers.) G Don fil), e em determinados pontos de amostragem.

Analisando quantitativamente a concentração dos elementos em estudo para as diferentes espécies, verificou-se que a concentração de cobre para as plantas recolhidas na mina da Tinoca, variou entre 9.96 a 699.78 mg Kg⁻¹ e 40.26 a 1800.00 mg Kg⁻¹ para a parte aérea e raiz, respectivamente (tabela 4.1.). Para a mina da Mostardeira os valores encontrados variaram entre 4.90 a 21.43 mg Kg⁻¹ e 27.43 a 57.90 mg Kg⁻¹, para

a parte aérea e raiz, respectivamente (**tabela 4.3.**). No caso da mina da Tinoca, as concentrações mais elevadas deste elemento, foram obtidas para a espécie *Spergularia purpurea* (Pers.) G Don fil, enquanto para a mina da Mostardeira, foram obtidas para a espécie *Ulex eriocladius* C. Vicioso, no caso da parte aérea e para a espécie *Carlina corymbosa* L., no caso da raiz. De acordo com Kabata – Pendias e Mukerjee (2007), os sintomas de fitotoxicidade em cobre, surgem quando a concentração deste elemento na planta é superior a 20 mg Kg^{-1} , o que nos permite afirmar que no caso da mina da Tinoca, todas as espécies analisadas, à exceção da espécie *Agrostis castelhana* Boiss & Reut (parte aérea) apresentaram concentrações de cobre superiores a este valor, tanto ao nível da raiz, como da parte aérea. Já para a mina da Mostardeira, as concentrações em cobre na parte aérea das diferentes espécies, encontram-se dentro do intervalo considerado “normal” para este elemento nas plantas ($5\text{-}20 \text{ mg Kg}^{-1}$) (Kabata Pendias e Mukerjee, 2007). Relativamente às concentrações de cobre presentes na rizosfera, estas são em todos os casos, superiores ao nível considerado tóxico no solo segundo vários autores ($60\text{-}125 \text{ mg Kg}^{-1}$: Kabata – Pendias e Pendias (2001); 60 mg Kg^{-1} : De Varennes (2003) e 50 mg Kg^{-1} : Menzies *et al.* (2007)). De acordo com Kabata Pendias e Mukerjee (2007), os valores médios de cobre a nível mundial, considerados como índices de fundo variam entre 13 e 24 mg Kg^{-1} , enquanto solos severamente contaminados com este elemento, apresentam concentrações de 3500 mg Kg^{-1} , e de 4500 mg Kg^{-1} , relativamente a zonas industriais e mineiras, respectivamente.

Relativamente à concentração média de cobre para as diferentes amostras de uma mesma espécie recolhida nos diferentes pontos de amostragem, as espécies que apresentaram concentrações mais elevadas, foram a *Agrostis salmantica* (Lag.) Kunth. (77 mg Kg^{-1} parte aérea e 1409 mg Kg^{-1} raiz) e a *Spergularia purpurea* (Pers.) G Don fil (318 mg Kg^{-1} na parte aérea e 642 mg Kg^{-1} na raiz), no caso da Mina da Tinoca, e as espécie *Ulex criocladius* C. Vicioso (21 mg Kg^{-1} na parte aérea e 44 mg Kg^{-1} na raiz) e *Carlina corymbosa* L. (17 mg Kg^{-1} na parte aérea e 39 mg Kg^{-1} na raiz), para a mina da Mostardeira.

O zinco é um micronutriente essencial para as plantas; contudo, pode ser tóxico em concentrações elevadas. De acordo com Baker *et al.*, (2000) a concentração deste elemento na biomassa das plantas varia geralmente entre 10 a 150 mg Kg^{-1} , enquanto para De Varennes (2003), esta concentração varia entre 25 e 150 mg Kg^{-1} , sendo consideradas tóxicas acima deste último valor. Já Kabata – Pendias e Pendias (2001) e Kabata – Pendias e Mukerjee (2007) consideram que os níveis tóxicos na planta variam

entre 100 e 400 mg Kg⁻¹, dependendo evidentemente, do tipo de solo e espécie de planta. Assim, para as espécies autóctones presentes na mina da Tinoca, as concentrações de zinco, encontram-se no caso da parte aérea, dentro dos valores considerados “normais” (10-150 mg Kg⁻¹) segundo Baker *et al.*, (2000), à excepção da espécie *Spergularia purpurea* (Pers.) G Don fil., no ponto de amostragem T7 (193.84 mg Kg⁻¹). Para a raiz, as concentrações de zinco encontram-se dentro do intervalo considerado tóxico (entre 100 e 400 mg Kg⁻¹) segundo Kabata-Pendias e Pendias (2001) e Kabata – Pendias e Mukerjee (2007). As espécies presentes na mina da Mostardeira apresentaram baixas concentrações neste elemento, tanto ao nível da parte aérea, como da raiz, encontrando-se as mesmas, dentro dos intervalos de concentrações consideradas “normais” nas plantas por Baker *et al.*, (2000) e De Varennes (2003) (10-150 mg Kg⁻¹). A concentração deste elemento nas diferentes espécies em estudo variou entre 11.31 a 193.84 mg Kg⁻¹ e 80.31 a 291.42 mg Kg⁻¹ para a parte aérea e raiz, respectivamente, no caso da mina da Tinoca (**tabela 4.1.**), e entre 13.05 a 34.62 mg Kg⁻¹ e 23.31 a 64.21 mg Kg⁻¹, no caso da mina da Mostardeira (**tabela 4.3.**). No que diz respeito à mina da Tinoca, as concentrações mais elevadas deste elemento, foram obtidas para a espécie *Spergularia purpurea* (Pers.) G Don fil, na parte aérea, e para a espécie *Agrostis salmantica* (Lag.) Kunth na raiz, enquanto para a mina da Mostardeira, foram obtidos para a espécie *Ulex criocladus* C. Vicioso, tanto ao nível da parte aérea como da raiz.

No que diz respeito à concentração média de zinco para as diferentes amostras de uma mesma espécie recolhida nos diferentes pontos de amostragem, as espécies que apresentaram concentrações mais elevadas deste elemento, foram à semelhança do verificado para o cobre, as espécies *Agrostis salmantica* (Lag.) Kunth. (39 mg Kg⁻¹ na parte aérea e 237 mg Kg⁻¹ na raiz) e *Spergularia purpurea* (Pers.) G Don fil (128 mg Kg⁻¹ na parte aérea e 142 mg Kg⁻¹ na raiz), no caso da Mina da Tinoca, e a espécie *Ulex criocladus* C. Vicioso (35 mg Kg⁻¹ na parte aérea e 64 mg Kg⁻¹ na raiz), para a mina da Mostardeira. De referir, que espécies pertencentes à família Caryophyllaceae, e Plumbaginacea, das quais fazem parte as espécies *Spergularia purpurea* (Pers.) G Don fil e *Arméria linkiana* Nieto Fel, em análise no presente estudo, são desde há muito, referenciadas como boas indicadoras de zinco (Petrunina, 1974 e Kovalevskiy, 1979). Os teores de zinco presentes no solo da rizosfera são extremamente baixos, alguns deles, mesmo inferiores aos teores de zinco considerados como índices de fundo deste elemento (17-125 mg Kg⁻¹) Kabata-Pendias e Pendias (2001) e Kabata – Pendias e Mukerjee (2007). Estes teores são também muito inferiores aos teores presentes nas

plantas, o que sugere que, neste caso as plantas apresentam algum potencial para extrair o zinco do solo. Tal facto pode também resultar do próprio metabolismo da planta, ou seja à sua necessidade deste elemento como micronutriente.

À semelhança do zinco, também o manganês é um elemento essencial para o metabolismo vegetal. Contudo, quando presente no solo acima de determinadas concentrações, pode revelar-se fitotóxico. De acordo com Kabata – Pendias e Pendias (2001) as espécies resistentes ao excesso de manganês têm uma capacidade para acumular este elemento nos tecidos da raiz ou de o precipitar sob a forma de óxido de manganês (MnO_2), o qual é depositado sobretudo no interior da epiderme. Segundo Kabata – Pendias e Pendias (2001) e Kabata – Pendias e Mukerjee (2007), o índice médio deste elemento nos solos mundiais é de 437 mg Kg^{-1} , podendo a sua concentração variar entre 20 e 3000 mg Kg^{-1} . Já nas plantas, as concentrações consideradas “normais” para este elemento, variam entre 20 e 500 mg Kg^{-1} (De Varennes, 2003), variando a sua toxicidade largamente, de acordo com as espécies vegetais e as características físico-químicas do solo de suporte. Contudo, Kabata – Pendias e Mukerjee (2007) consideram entre 400 e 1000 mg Kg^{-1} , o intervalo tóxico deste elemento para a maioria das espécies de plantas, salientando no entanto, que a maioria das espécies é afectada por uma concentração de manganês, próxima dos 500 mg Kg^{-1} . Assim, de acordo com os resultados apresentados nas **tabelas 4.2 e 4.4**, é possível verificar que para ambas as minas em estudo, a concentração deste elemento se encontra dentro dos valores considerados “normais” (< 400) segundo Kabata Pendias e Mukerjee (2007), para todas as plantas em análise, à excepção das espécies *Agrostis salmantica* (Lag.) Kunth e *Rumex bucephalophorus* L., ambas autóctones da mina da Tinoca, para as quais se verificaram concentrações de manganês na ordem dos 400 e 520 mg Kg^{-1} na parte aérea e raiz, respectivamente. A concentração deste elemento nas diferentes espécies em estudo variou entre 9.61 a $409.54 \text{ mg Kg}^{-1}$ e 57.28 a $528.68 \text{ mg Kg}^{-1}$ para a parte aérea e raiz, respectivamente, no caso da mina da Tinoca (**tabela 4.2.**), e entre 24.57 a $113.75 \text{ mg Kg}^{-1}$ e 49.84 a $249.34 \text{ mg Kg}^{-1}$, no caso da mina da Mostardeira (**tabela 4.4.**). No que diz respeito à mina da Tinoca, os teores mais elevados deste elemento, foram obtidos para as espécies já referenciadas, enquanto para a mina da Mostardeira, foram obtidos para a espécie *Ulex eriocladius* C. Vicioso (parte aérea e raiz).

No que diz respeito à concentração média de manganês para as diferentes amostras de uma mesma espécie recolhida nos diferentes pontos de amostragem, as

espécies que apresentaram concentrações mais elevadas deste elemento, foram a *Agrostis salmantica* (Lag.) Kunth. (355 mg Kg⁻¹ na parte aérea) e a *Rumex bucephalophorus* L. (364 mg Kg⁻¹ na raiz), no caso da Mina da Tinoca, e a espécie *Ulex eriocladius* C. Vicioso (114 mg Kg⁻¹ na parte aérea e 249 mg Kg⁻¹ na raiz), para a mina da Mostardeira.

O ferro não é à partida um elemento que apresente grande interesse neste tipo de estudos, uma vez que não é muito vulgar nem problemático sob o ponto de vista ambiental a presença de elevadas concentrações deste elemento, tanto nos tecidos da planta, como no solo da rizosfera. Contudo, de acordo com a literatura é possível as plantas apresentarem sintomas de fitotoxicidade em ferro, que diferem de acordo com a espécie e os estádios de crescimento da planta. Assim, segundo Kabata – Pendias e Pendias (2001) e Kabata – Pendias e Mukerjee (2007), concentrações acima de 1000 mg Kg⁻¹ (3 a 6 vezes mais elevadas que a concentração de ferro em plantas saudáveis), são consideradas tóxicas para a parte aérea da maioria das espécies de plantas (Kabata – Pendias e Mukerjee, 2007). Uma vez que se verificaram concentrações acima deste valor para algumas espécies de plantas estudadas, designadamente *Agrostis salmantica* (Lag.) Kunth, *Halimium viscosum* (Willk.), *Spergularia purpúrea* (pers.) G Don fil e *Ulex Criocladius* C. Vicioso, é sugerida uma particular biodisponibilidade deste elemento na solução do solo e posterior absorção pelas plantas. Observando as **tabelas 4.2 e 4.4**, a concentração de ferro nas diferentes espécies em estudo variou entre 95.05 a 5857.62 mg Kg⁻¹ e 556.61 a 24188.48 mg Kg⁻¹ para a parte aérea e raiz, respectivamente, no caso da mina da Tinoca, e entre 138.43 a 1739.20 mg Kg⁻¹ e 792.64 a 11800.21 mg kg⁻¹, no caso da mina da Mostardeira. No que diz respeito à mina da Tinoca, as concentrações mais elevadas deste elemento, foram verificadas para a espécie *Spergularia purpurea* (Pers.) G Don fil, na parte aérea, e para a espécie, *Agrostis salmantica* (Lag.) Kunth, na raiz. Na mina da Mostardeira, as maiores concentrações foram obtidas, à semelhança do cobre e do manganês, para a parte aérea e raiz da espécie *Ulex eriocladius* C. Vicioso.

Relativamente à concentração média de ferro para as diferentes amostras de uma mesma espécie recolhida nos diferentes pontos de amostragem, as espécies que apresentaram concentrações mais elevadas deste elemento, foram a *Agrostis salmantica* (Lag.) Kunth. (1021 mg Kg⁻¹ na parte aérea e 14293 mg Kg⁻¹ na raiz) e a *Spergularia purpurea* (Pers.) G Don fil (3000 mg Kg⁻¹ na parte aérea), no caso da Mina da Tinoca, e

a *Ulex eriocladius* C. Vicioso (1739 mg Kg⁻¹ na parte aérea e 11800 mg Kg⁻¹ na raiz), para a mina da Mostardeira.

No que diz respeito ao solo da rizosfera, as concentrações de ferro variaram entre 27.30 a 763.18 mg Kg⁻¹ e entre 56.21 a 321.43 mg Kg⁻¹ para a mina da Tinoca e Mostardeira, respectivamente (**tabela 4.2.** e **4.4.**). De referir que à semelhança do verificado para o zinco, também para o ferro e manganês, as concentrações presentes na raiz e parte aérea, foram superiores aos valores detectados no solo da rizosfera. Como referido atrás, tal facto sugere um potencial elevado para a fitoextração destes elementos pelas plantas em estudo, atendendo à concentração biodisponível nos solos.

Relativamente ao chumbo, este elemento foi detectado apenas nos solos da mina da Tinoca, variando as concentrações obtidas entre 0.65 a 168.80 mg Kg⁻¹ (**tabela 4.1.**). Estes teores, encontrando-se dentro do intervalo considerado de ocorrência “normal”, de acordo com Kabata – Pendias e Pendias (2001) (3-189 mg Kg⁻¹) e De Varennes (2003) (10-200 mg Kg⁻¹). Os valores referenciados na literatura para os teores tóxicos deste elemento no solo sobrepõem-se aos valores já referidos, variando de acordo com o autor. Assim de acordo com Ross (1994), são considerados tóxicos os teores entre 100-400 mg Kg⁻¹, enquanto para Kabata – Pendias e Mukerjee (2007), a concentração tóxica deste elemento no solo, varia entre 100-500 mg Kg⁻¹. A partir da **tabela 4.1.**, é possível verificar que as concentrações de chumbo presentes no solo variaram muito com a distribuição geográfica. Esta variabilidade resulta possivelmente da composição geoquímica das rochas da mina e das condições meteorológicas (infiltração das águas das chuvas no material acumulado). À excepção das espécies *Agrostis salmantica* (Lag.) Kunth, *Arméria linkiana* Nieto Fel. e *Spergularia purpúrea* (pers.) G Don fil., nomeadamente ao nível da raiz, não se detectou a presença deste elemento nos tecidos vegetais de nenhuma das restantes espécies em estudo. As concentrações de chumbo obtidas para as espécies referidas encontram-se no entanto (à excepção do ponto de amostragem T5), acima da concentração para a qual a maioria das espécies de plantas apresenta sintomas de toxicidade (30 mg Kg⁻¹) de acordo com Kabata – Pendias e Mukerjee (2007).

Nas **tabelas 4.5., 4.6.** e **4.7.**, apresentam-se respectivamente, os factores de bioacumulação (Yoon *et al.*, 2006; Conesa *et al.*, 2007; Fellet *et al.*, 2007; *al.*, Wang *et al.*, 2008; Liang *et al.*, 2009) para a parte aérea (FBa), e para a raiz (FBr) e o factor de transporte (FT) relativamente aos diferentes elementos (Yoon *et al.*, 2006; Conesa *et al.*, 2007; Fellet *et al.*, 2007; Wang *et al.*, 2008; Zhou *et al.*, 2009), para as diferentes

espécies de plantas autóctones da mina da Tinoca. Nas **tabelas 4.8., 4.9. e 4.10.** apresentam-se os mesmos coeficientes calculados para as várias espécies de plantas provenientes da mina da Mostardeira.

Tabela 4.5. Factores de bioacumulação para a parte aérea (FBa) relativos aos elementos estudados, para as diferentes espécies autóctones da mina da Tinoca.

Ponto de amostragem	Espécie	Cu	Zn	Pb	Fe	Mn
T1	<i>Agrostis castelhana</i> Boiss & Reut	0.08	2.60	-	0.61	2.10
T2		0.20	5.90	-	12.60	5.75
T3	<i>Agrostis salmantica</i> (Lag.) Kunth	0.26	5.50	-	1.20	16.87
T4		0.09	2.90	-	2.90	4.05
T5		0.32	3.51	-	4.80	5.12
T1	<i>Halimium viscosum</i> (Willk.)	0.18	21.60	-	1.20	1.82
T2		0.41	28.30	-	3.20	0.96
T2	<i>Rumex bucephalophes</i> L.	0.77	17.10	-	3.90	0.90
T6		0.09	3.70	-	1.70	6.31
T1	<i>Arméria linkiana</i> Nieto Fel.	0.17	4.40	-	0.50	0.16
T2		0.08	9.07	-	5.17	0.27
T2		0.81	21.53	-	121.23	2.14
T3	<i>Spergularia purpurea</i> (Pers.) G Don fil.	1.29	10.56	-	6.76	2.51
T4		0.71	8.12	-	43.72	2.64
T5		0.61	7.76	-	10.13	3.09

T6	0.51	6.01	-	1.21	0.68
T7	3.67	41.24	-	23.90	3.62

FBa = razão da concentração de metal nos tecidos da parte aérea da planta e a concentração de metal no solo.

Tabela 4.6. Factores de bioacumulação para a raiz (FBr) relativos aos elementos estudados, para as diferentes espécies autóctones da mina da Tinoca.

Ponto de amostragem	Espécie	Cu	Zn	Pb	Fe	Mn
T1	<i>Agrostis castelhana</i> Boiss & Reut	0.32	51.11	-	6.08	5.66
T2		3.42	40.14	0.27	313.75	4.77
T3	<i>Agrostis salmantica</i> (Lag.) Kunth	5,55	31.37	-	12.28	12.75
T4		1,65	17.97	-	20.95	3.36
T5		4,82	21.94	-	116.26	4.06
T1	<i>Halimium viscosum</i> (Willk.)	0.63	11.72	-	3.07	3.62
T2		0.80	30.63	-	4.44	4.19
T2	<i>Rumex bucephalophes</i> L.	2.76	19.59	-	8.30	4.52
T6		0.30	4.49	-	4.02	11.96
T1	<i>Arméria linkiana</i> Nieto Fel.	1.74	18.33	-	19.61	0.93
T2		1.95	31.45	0.69	197.45	1.61
T2		1.79	22.36	-	263.64	2.82
T3	<i>Spergularia purpurea</i> (Pers.) G Don fil.	2.97	11.81	-	2.56	3.12
T4		1.09	7.78	5.14	39.55	2.28

T5	1.49	10.61	0.65	28.15	3.06
T6	1.12	7.15	-	2.72	0.64
T7	8.17	43.12	-	8.22	4.25

FBr = razão da concentração de metal nos tecidos da raiz da planta e a concentração de metal no solo.

Tabela 4.7. Factores de transporte (FT) relativos aos elementos estudados, para as diferentes espécies autóctones da mina da Tinoca.

Ponto de amostragem	Espécie	Cu	Zn	Pb	Fe	Mn
T1	<i>Agrostis castelhana</i> Boiss & Reut	0.25	0.05	-	0.09	0.37
T2		0.06	0.15	-	0.04	1.20
T3	<i>Agrostis salmantica</i> (Lag.) Kunth	0.05	0.18	-	0.10	1.32
T4		0.05	0.16	-	0.14	1.21
T5		0.07	0.16	-	0.04	1.26
T1	<i>Halimium viscosum</i> (Willk.)	0.28	1.84	-	0.41	0.50
T2		0.51	0.92	-	0.72	0.23
T2	<i>Rumex bucephalophes</i> L.	0.28	0.87	-	0.47	0.20
T6		0.30	0.82	-	0.43	0.53
T1	<i>Arméria linkiana</i> Nieto Fel.	0.10	0.24	-	0.03	0.17
T2		0.04	0.29	-	0.03	0.17
T2	<i>Spergularia purpurea</i> (Pers.) G Don fil.	0.45	0.96	-	0.46	0.76
T3		0.43	0.89	-	2.65	0.81

T4	0.65	1.04	-	1.11	1.16
T5	0.41	0.73	-	0.36	1.01
T6	0.46	0.84	-	0.45	1.07
T7	0.45	0.96	-	2.91	0.85

FT = razão entre a concentração de metal na parte aérea da planta e a concentração de metal na raiz.

Tabela 4.8. Factores de bioacumulação para a parte aérea (FBa) relativos aos elementos estudados, para as diferentes espécies autóctones da mina da Mostardeira.

Ponto de amostragem	Espécie	Cu	Zn	Fe	Mn
M1	<i>Ulex criocladus</i> C. Vicioso	0.10	7.10	10.50	1.30
M1	<i>Carlina corybose</i> L.	0.10	11.20	2.60	0.30
M2		0.10	6.30	1.80	0.20
M1	<i>Asparagus aphyllus</i> L.	0.00	3.30	2.50	0.30
M2	<i>Adenocarpus telonensis</i> (Loisel.) DC	0.20	5.20	1.10	2.00
M1	<i>Anarrhinum bellidifolium</i> (L.) Willd.	0.10	3.90	1.70	1.80
M2		0.00	6.10	2.80	1.60

FBa = razão da concentração de metal nos tecidos da parte aérea da planta e a concentração de metal no solo.

Tabela 4.9. Factores de bioacumulação para a raiz (FBr) relativos aos elementos estudados, para as diferentes espécies autóctones da mina da Mostardeira.

Ponto de amostragem	Espécie	Cu	Zn	Fe	Mn
M1	<i>Ulex criocladus</i> C. Vicioso	0.10	13.20	71.50	2.90
M1	<i>Carlina corybose</i> L.	0.10	22.30	8.10	1.50
M2		0.20	11.30	4.70	1.50

M1	<i>Asparagus aphyllus</i> L.	0.10	8.20	16.70	1.50
M2	<i>Adenocarpus telonensis</i> (Loisel.)DC	0.60	13.10	6.80	4.00
M1	<i>Anarrhinum bellidifolium</i> (L.) Willd.	0.10	5.00	2.50	2.20
M2		0.20	11.70	4.00	0.80

FBr = razão da concentração de metal nos tecidos da raiz da planta e a concentração de metal no solo.

Tabela 4.10. Factores de transporte (FT) relativos aos elementos estudados, para as diferentes espécies autóctones da mina da Mostardeira.

Ponto de amostragem	Espécie	Cu	Zn	Fe	Mn
M1	<i>Ulex Criocladus</i> C. Vicioso	0.49	0.54	0.15	0.46
M1	<i>Carlina Corybose</i> L.	0.46	0.50	0.32	0.20
M2		0.28	0.56	0.38	0.16
M1	<i>Asparagus aphyllus</i> L.	0.15	0.40	0.15	0.23
M2	<i>Adenocarpus telonensis</i> (Loisel.)DC	0.30	0.40	0.16	0.49
M1	<i>Anarrhinum bellidifolium</i> (L.) Willd.	0.37	0.77	0.70	0.78
M2		0.23	0.52	0.69	2.03

FT = razão entre a concentração de metal na parte aérea da planta e a concentração de metal na raiz.

Através da análise do factor de bioacumulação (FB) e do factor de transporte (FT), é possível comparar a capacidade (aptidão) das diferentes espécies de plantas na captação de metais de solos contaminados, e o transporte dos mesmos para a parte aérea. O FB é definido como a razão da concentração de metal na biomassa da planta (raiz ou parte aérea) e a concentração de metal no solo, enquanto o FT, também denominado de factor de translocação, é definido como a razão entre a concentração de metal na parte aérea da planta e a concentração de metal na raiz (Fitz e Wenzel, 2002; Mattina *et al.*, 2003). Assim as plantas que apresentam valores de FT e particularmente valores de FBa menores do que um (1) são impróprias/inaptas para a fitoextração (Fitz e Wenzel, 2002). As plantas tolerantes tendem a restringir a transferência solo-raiz e

raiz-parte aérea, e conseqüentemente acumulam menores teores de metais na sua biomassa, enquanto as hiperacumuladoras captam os metais activamente do solo e translocam-nos para a sua parte aérea.

Algumas espécies autóctones da mina da Tinoca, revelaram-se capazes de acumular metais na raiz e na parte aérea, designadamente zinco, ferro e manganês, apresentando valores de FBr e FBa em alguns casos, bastante superiores a 1. Assim, as diferentes espécies autóctones desta mina apresentaram valores de FBr entre 4.49 a 51.11, 2.56 a 313.75 e 0.64 a 12.75 e valores de FBa entre 2.60 a 41.24, 0.61 a 121.23 e 0.16 a 16.87 para o zinco, ferro e manganês, respectivamente (**tabela 4.5 e 4.6.**). Contudo, apesar deste facto, os valores de FT foram, à excepção das espécies *Agrostis salmantica* (Lag.) Kunth (para o elemento manganês: $TF_{T2}= 1.20$; $TF_{T3}= 1.32$ e $TF_{T4}= 1.21$), *Halimium viscosum* (Willk) (para o elemento zinco: $TF_{T1}= 1.84$) e *Spergularia purpurea* (Pers.) G Don fil. (para o elemento zinco: $TF_{T4}=1.04$; ferro: $TF_{T3}=2.65$; $TF_{T4}= 1.11$ e $TF_{T7}= 2.91$ e manganês: $TF_{T4}= 1.16$; $TF_{T5}= 1.01$ e $TF_{T6}= 1.07$), inferiores a 1 (**tabela 4.7.**). Estudos análogos (Yoon *et al.*, 2006; Wang *et al.*, 2008) apresentaram valores de FBa consideravelmente mais baixos para os elementos referenciados, isto relativamente a outras espécies autóctones de regiões mineiras (zinco: 0.01-0.37; manganês: 0.01-0.03) (Wang *et al.*, 2008).

No que diz respeito à mina da Mostardeira, os valores de FBr e FBa foram também mais elevados para os elementos zinco e ferro, com FBr entre 5.00 a 22.30 e 2.50 a 71.50 e FBa entre 3.90 a 11.20 e 1.10 a 10.50, para o zinco e ferro, respectivamente (**tabela 4.8 e 4.9.**). Os valores de FT foram no caso de todas as espécies e para todos os elementos inferiores a 1.

De entre as espécies estudadas, a que apresentou em termos médios um valor de FT mais elevado no caso de todos os elementos em estudo (considerando os diferentes valores de FT calculados para os diferentes pontos de amostragem) foi a espécie *Spergularia purpurea* (Pers.) G Don fil. (com valores médios de 0.78 para o cobre, 0.90 para o zinco, 1.32 para o ferro e 0.94 para o manganês, para os diferentes pontos de amostragem), o que indica que provavelmente, esta é, de todas as espécies em estudo, a que apresenta uma maior capacidade de translocação dos elementos referidos da raiz para a parte aérea. Também no que diz respeito aos factores de bioacumulação (**tabelas 4.5, 4.6, 4.8 e 4.9**), foi esta a espécie que apresentou valores mais elevados para FBa no caso dos elementos cobre, zinco e ferro; apresentando por isso maior capacidade de concentração destes elementos na parte aérea relativamente às restantes espécies

estudadas. No que diz respeito à acumulação dos elementos na raiz (FBr) a espécie que se destaca é a espécie *Agrostis salmantica* (Lag.) Kunth, com uma média de valores de FBr, relativamente aos diferentes pontos de amostragem, de 4 para o cobre, 28 para o zinco, 116 para o ferro e 6 para o manganês.

Assim, de acordo com as concentrações de metais obtidas para as diferentes espécies em análise, e respectivos parâmetros (FBa, FBr e FT), as espécies que provavelmente apresentarão maior potencial para futuros estudos de remediação, são as espécies *Spergularia purpurea* (Pers.) G Don fil. e *Agrostis salmantica* (Lag.) Kunth., ambas autóctones da mina da Tinoca.

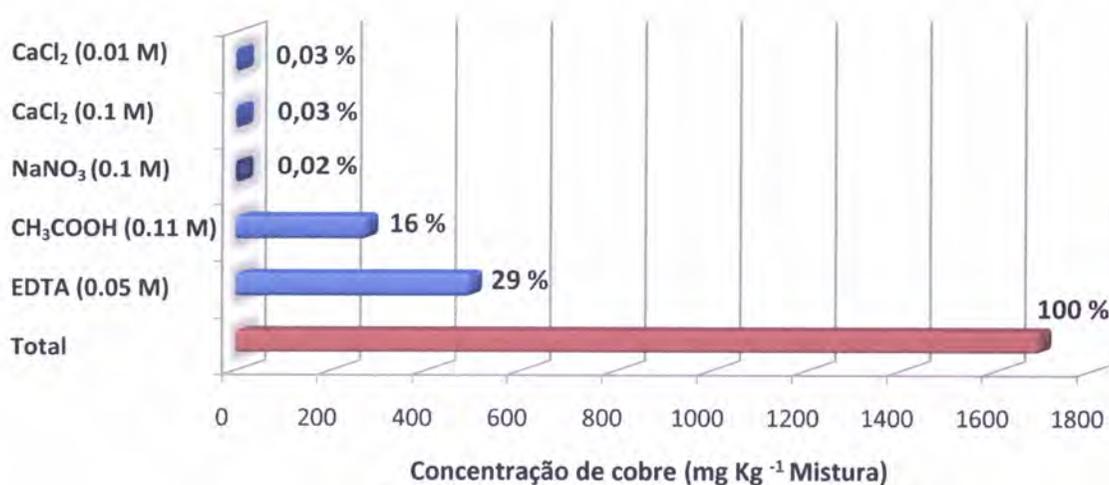
4.2. Determinação da fracção biodisponível de cobre, chumbo, ferro, manganês e zinco nas misturas solo:escombreira (1:1)

Após a preparação das várias misturas solo:escombreira (1:1; m/m) (**secção 3, Material e Métodos**), foram imediatamente recolhidas amostras para avaliar a fracção biodisponível de cobre, chumbo, ferro, manganês e zinco, nas mesmas. Para tal, foram realizadas extracções simples com ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) 0.05 M, ajustado a pH 7.

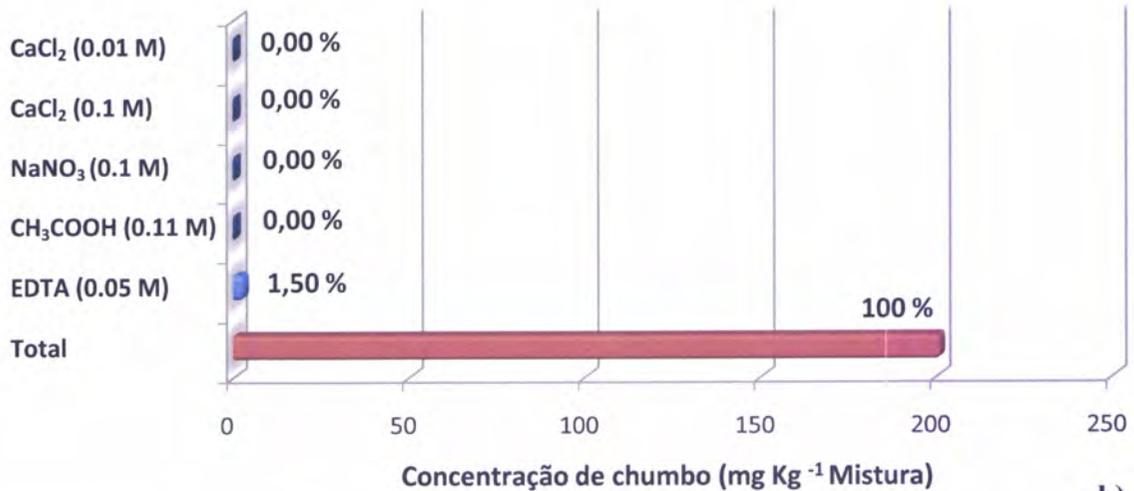
Outros extractantes como soluções salinas não tamponizadas (ex. NaNO_3 , CaCl_2) ou soluções de ácidos fracos (ex. CH_3COOH), são também muitas vezes referenciadas para avaliação da fracção biodisponível do metal em solos (Novozamsky *et al.*, 1993; Pérez – de – Mora *et al.*, 2006a, Meers, 2007, Mienzes, 2007, Zerberyova, 2007). Assim foram também efectuadas extracções com NaNO_3 0.1 M, CaCl_2 0.01 M e 0.1 M e CH_3COOH 0.11 M, com o objectivo de comparar a eficiência das mesmas.

4.2.1. Mina da Tinoca

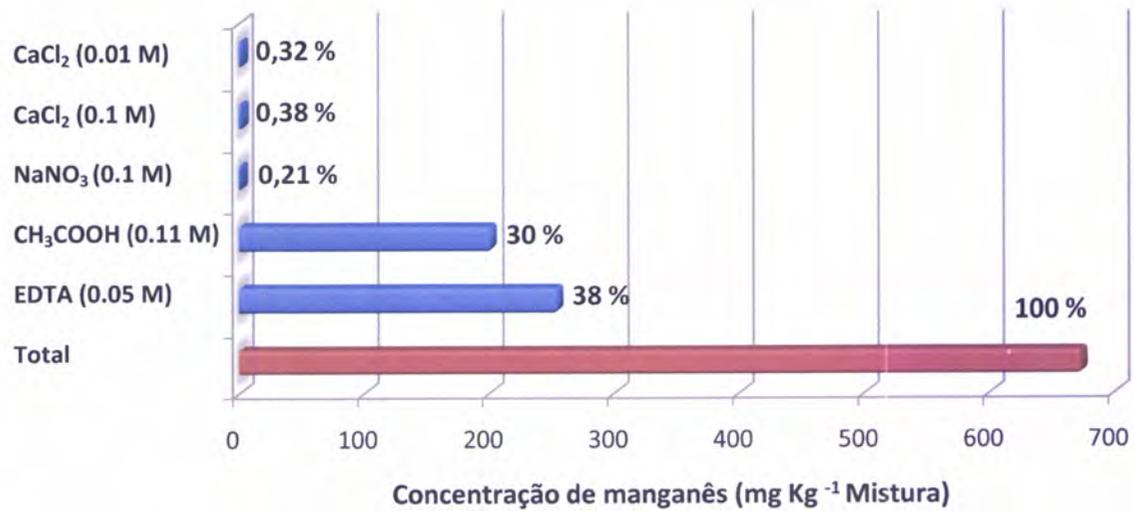
Os resultados obtidos para a mina da Tinoca no que diz respeito à concentração dos diferentes elementos de interesse, obtidos através das várias extracções simples sobre amostras de solo-escombreira (1:1), e respectiva concentração total, são apresentados na **figura 4.1.** (**tabela A.IV.1., Anexo IV e tabela 3.5., Material e Métodos**).



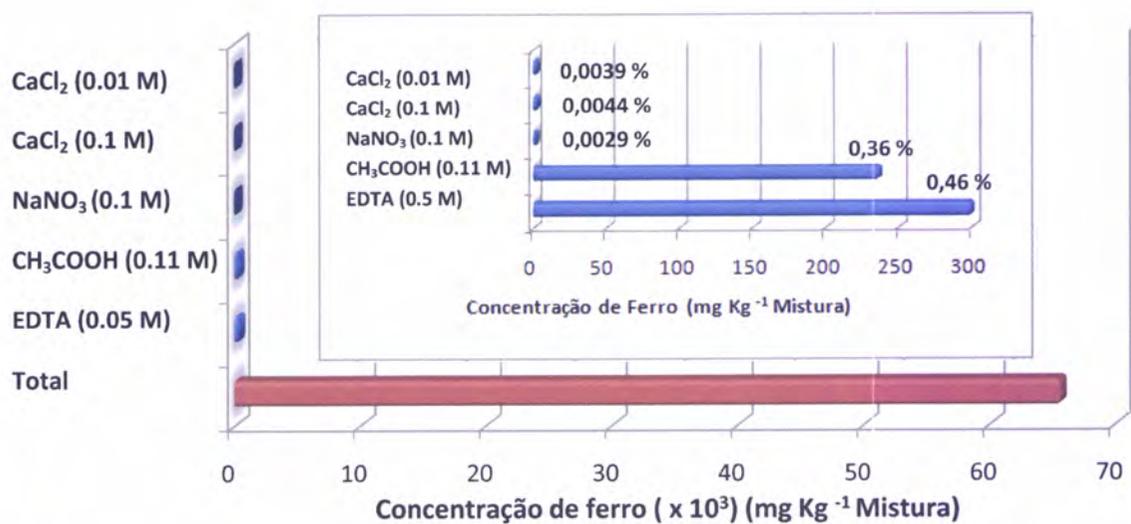
a)



b)



c)



d)

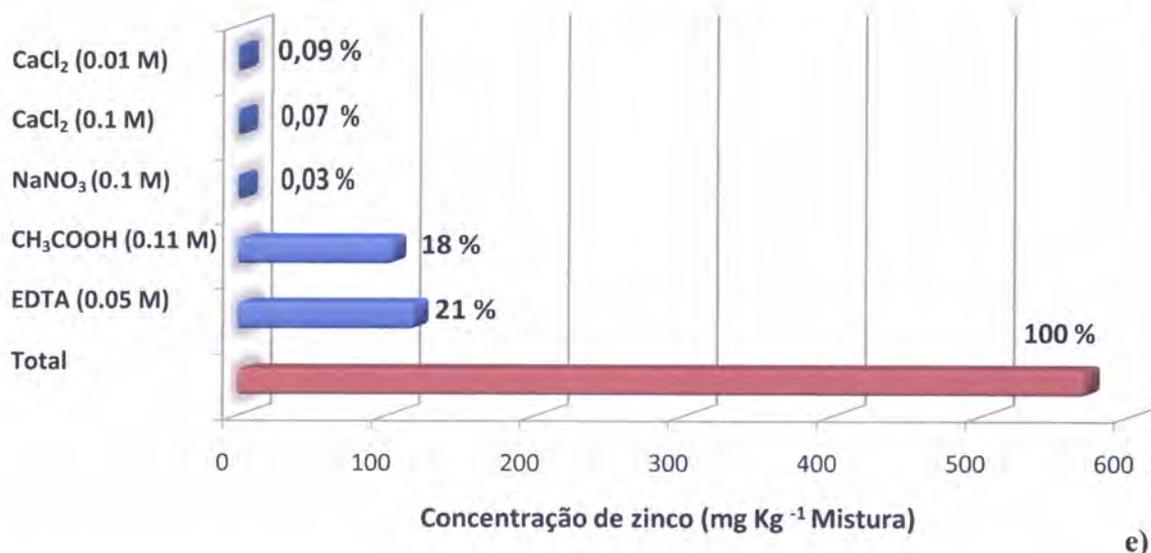


Figura 4.1. Concentração total (■; mg kg⁻¹) e concentração biodisponível (■; mg kg⁻¹) dos elementos: a) cobre, b) chumbo, c) ferro, d) manganês e e) zinco, obtidas para a mina da Tinoca em amostras solo-escombreira (1:1).

A **figura 4.1.** (tabela A.IV.1., Anexo IV e tabela 3.5., Material e Métodos) permite verificar que o EDTA 0.05 M, foi o extractante que se revelou mais eficiente na extracção de qualquer um dos elementos em estudo, seguido do CH₃COOH 0.11 M. Verificou-se ainda que as soluções salinas de CaCl₂ 0.1 M e 0.01 M foram também mais efectivas na extracção dos vários elementos do que a solução de NaNO₃ 0.1 M. Este facto, corrobora a forte capacidade complexante do EDTA no que diz respeito aos elementos estudados (Xia *et al.*, 2008), sendo inclusive vários os estudos que mostraram a eficácia do mesmo na extracção de chumbo, zinco e cobre em solos contaminados (Elliot e Shastri, 1999; Papassiopi *et al.*, 1999; Zemberyova *et al.*, 2007; Wenbin *et al.*, 2008). De referir, que a eficiência da extracção com EDTA depende de vários factores, tais como a especiação do metal no solo, a sua concentração ou ainda o pH e a composição da matriz do solo (Elliot e Shastri, 1999; Papassiopi *et al.*, 1999). Todos os elementos em estudo, mostraram ser mais facilmente remobilizados por complexação do que por processos de acidificação ou troca iónica.

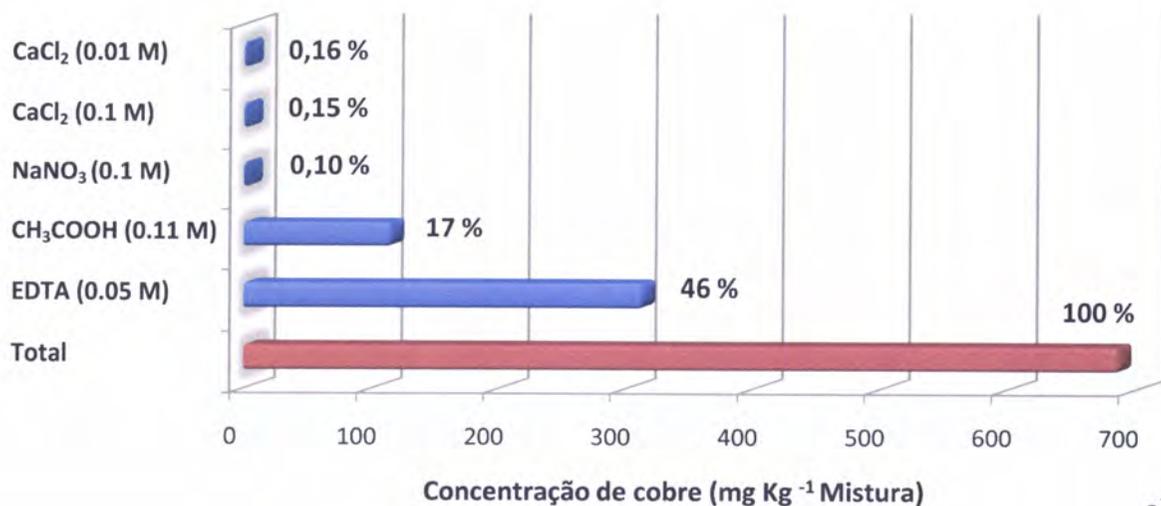
As respectivas percentagens de extracção do EDTA 0.05 M para a mistura solo-escombreira Tinoca (1:1), relativamente aos elementos cobre, chumbo, manganês, ferro e zinco foram 29%, 1.5%, 38%, 0.46% e 21%, respectivamente. Assim, a capacidade extractiva do EDTA 0.05 M para os diferentes elementos em estudo seguiu a seguinte sequência: manganês > cobre > zinco > chumbo > ferro. Devemos no entanto ter em

conta que a concentração total do elemento em estudo, bem como a sua especiação no solo, são factores que podem também influenciar esta sequência. Estudos similares obtiveram resultados semelhantes, com excepção para o elemento zinco, para o qual a percentagem de extracção foi superior ao elemento cobre. Uma das justificações poderá ser uma maior concentração total de cobre nas amostras estudadas, relativamente ao zinco (Xia *et al.*, 2008). Jimenez *et al.* (2009) mostraram também, à semelhança do presente estudo, que o manganês foi significativamente mais fácil de extrair do que outros elementos, tais como o ferro, que fica fortemente retido nos colóides minerais do solo, associado predominantemente a óxidos e oxo-hidróxidos de ferro (Morais, 2006). De salientar ainda, que o EDTA 0.05 M foi o único extractante capaz de extrair chumbo das misturas, o que confirma o elevado poder complexante deste reagente (Meers *et al.*, 2009).

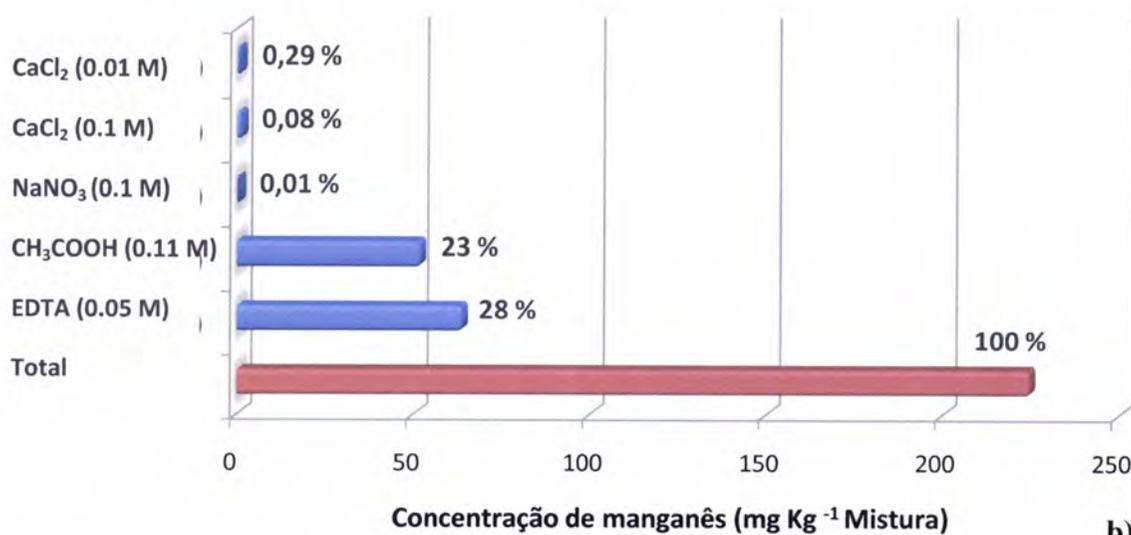
Através da análise da **figura 4.1. (tabela A.IV.1., Anexo IV e tabela 3.5., Material e Métodos)** é também possível verificar que a sequência de elementos extraíveis com o EDTA é diferente da sequência de elementos extraíveis com ácido acético, sendo esta última, manganês > zinco > cobre > ferro > chumbo. Este facto prende-se eventualmente com o diferente comportamento dos elementos em estudo, face à presença dos agentes extractantes EDTA e ácido acético. Resultados semelhantes foram obtidos por Zemberyova *et al.*, 2007.

4.2.2. Mina da Mostardeira

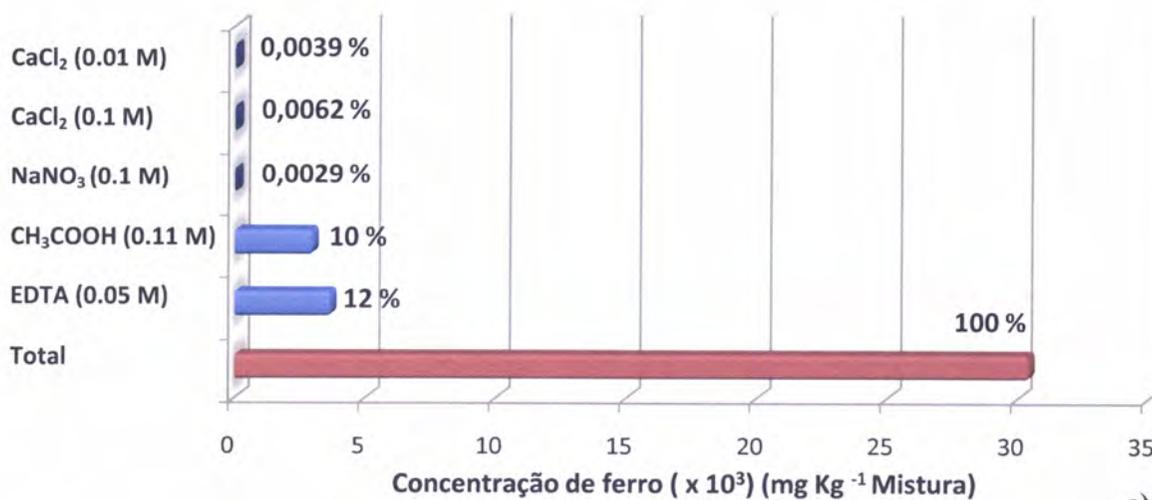
Os resultados obtidos para a mina da Mostardeira, relativamente à concentração dos diferentes elementos de interesse obtidos através das várias extracções simples sobre amostras de solo-escombreira (1:1), e respectiva concentração total, são apresentados na **figura 4.2. (tabela A.IV.1., Anexo IV e tabela 3.5., Material e Métodos)**.



a)



b)



c)

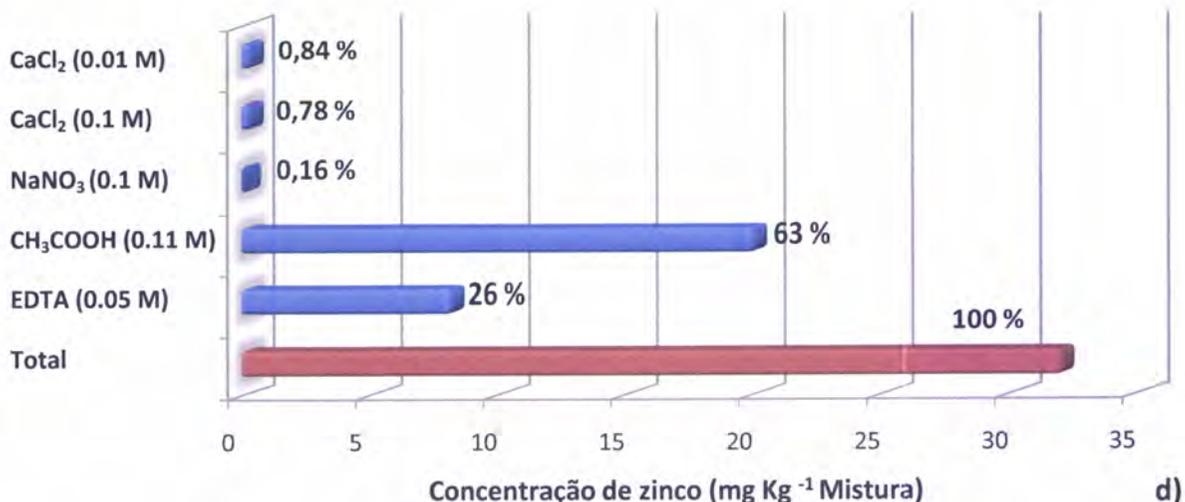


Figura 4.2. Concentração total (■; mg kg⁻¹) e concentração biodisponível (■; mg kg⁻¹) dos elementos a) cobre, b) chumbo, c) ferro, d) manganês e e) zinco, obtidas para a mina da Mostardeira em amostras solo-escombreira (1:1).

A extração das misturas solo: escombreira da mina da Mostardeira (1:1) (**figura 4.2**) (**tabela A.IV.1., Anexo IV e tabela 3.5., Material e Métodos**), permitiu-nos verificar, que à semelhança do observado anteriormente, também neste caso, o EDTA 0.05 M mostrou ser o extractante mais eficiente na remoção dos elementos cobre, manganês e ferro, seguido do ácido acético 0.11 M, do cloreto de cálcio 0.1 M e 0.01 M e por último do nitrato de sódio 0.1 M. O elemento zinco, apresentou neste caso um comportamento diferente, já que para o mesmo, o extractante que se revelou mais eficiente foi o ácido acético, com uma percentagem de extração de 63%. Esta diferença de comportamento prende-se eventualmente com a especiação deste elemento nas diferentes misturas e influência do pH nessa especiação (Zemberyova, 2007).

No caso desta mistura, o valor de concentração de chumbo para qualquer um dos extractantes usados, revelou-se inferior ao limite de detecção do método analítico utilizado ($< 0.19 \text{ mg Kg}^{-1}$), embora a concentração total de chumbo determinada por Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) fosse 35 mg Kg^{-1} .

As respectivas percentagens de extração com EDTA 0.05 M, relativamente aos elementos cobre, manganês, ferro e zinco foram 46%, 28%, 12% e 26%, respectivamente. Assim, a capacidade extractiva do EDTA 0.05 M para os diferentes elementos em estudo, seguiu a seguinte sequência: cobre > manganês > zinco > ferro.

Para o ácido acético a sequência observada foi: zinco > manganês > cobre > ferro. De acordo com vários autores (Li *et al.*, 1996; Zhuang *et al.*, 2000 e Xia *et al.*, 2008) a composição mineralógica do solo bem como a sua textura são factores que podem contribuir grandemente para a variação da eficiência na extracção com EDTA, o que pode explicar as diferenças percentuais nas extracções observadas para os diferentes elementos nas duas misturas em estudo, já que como referido na **secção 3, Material e Métodos**, a mistura Tinoca solo: escombreira (1:1) é classificada como “Solo areno-franco”, enquanto a mistura Mostardeira solo: escombreira (1:1) é classificada como “Solo franco-limoso”. De acordo com Xia *et al.*, 2008, a eficiência de extracção com EDTA é geralmente tanto maior, quanto menor a porção de argila no solo submetido a extracção, pois os metais estão mais facilmente associados aos óxidos de ferro e manganês situados nas partículas desses solos. Contudo, no presente estudo, foram observadas eficiências de extracção maiores para a mistura solo:escombreira Mostardeira (1:1) relativamente à mistura solo:escombreira Tinoca (1:1) para todos os elementos à excepção do manganês. Tal facto pode eventualmente dever-se a outras características físico-químicas da mistura solo:escombreira Mostardeira (1:1) que confirmam a esta mistura uma maior disponibilidade dos elementos em estudo, apesar de a nível textural apresentar uma maior percentagem de argila.

Dado que na generalidade dos resultados, os maiores valores de concentração para os vários elementos extraídos foram obtidos com EDTA 0.05 M, e o uso deste extractante para a determinação da biodisponibilidade dos diferentes elementos em análise, é frequentemente referenciado em estudos similares (Aguilar *et al.*, 2004; Menzies *et al.*, 2007; Zemberyova *et al.*, 2007; Wenbin, 2008; Pedron *et al.*, 2009), foi este o extractante escolhido para avaliar a biodisponibilidade dos metais estudados.

4.3. Efeito da adição de correctivos minerais e orgânico

4.3.1. Efeito sobre o pH das misturas

A adição dos resíduos da indústria de mármore (RIMs) às misturas solo:escombreira (1:1), conduziu a um efeito imediato no aumento de pH de 3.0 para 6.2 (**Anexo VII**) no caso da mina da Tinoca e de 3.4 para um pH de 6.7, no caso da mina da Mostardeira (**Anexo VII**). Durante o período de incubação, ao longo de 15 dias, a adição de correctivos minerais (resíduos da indústria de mármore e óxido de

cálcio) traduziu-se num ligeiro aumento do pH para valores médios próximos de 7.0, para as duas minas em estudo (**Anexo VII**).

A **figura 4.3.** permite observar o efeito isolado do correctivo orgânico no valor de pH das misturas em estudo. Assim, podemos verificar que ocorreu um aumento significativo do valor de pH das misturas, 15 dias após a adição do composto à mistura solo:escombreira (3.5 para 4.8 e 3.6 para 5.7, para as misturas da Tinoca e Mostardeira, respectivamente). Resultados semelhantes no que diz respeito ao aumento do pH por parte da adição de correctivos orgânicos estão descritos em Santos e Rodella, 2007.

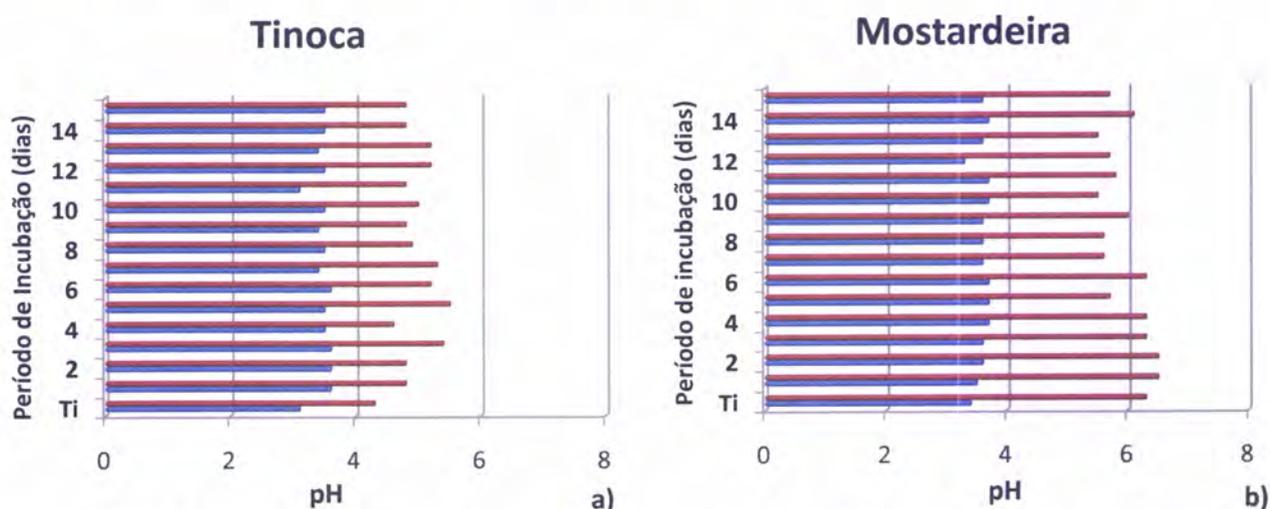
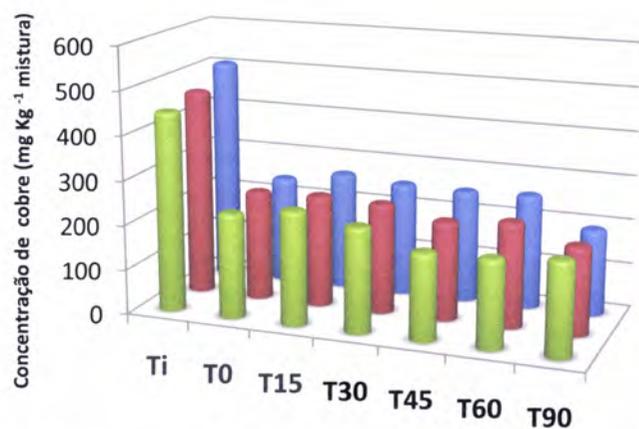


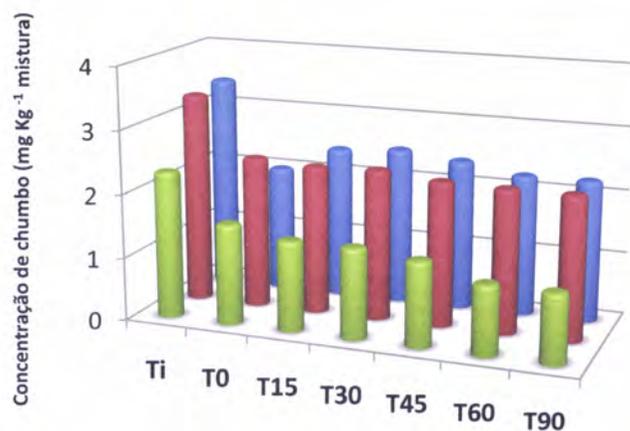
Figura 4.3. Efeito da adição de composto orgânico no pH das misturas: a) solo:escombreira (1:1) Tinoca e b) solo:escombreira (1:1) Mostardeira ■ Solo:Escombreira (1:1) + Composto ■ Solo:Escombreira (1:1).

4.3.2. Efeito sobre a biodisponibilidade dos metais em estudo

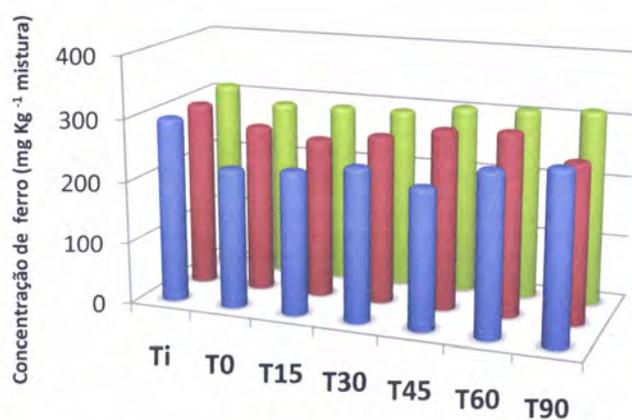
Para avaliar o efeito da adição dos correctivos minerais e orgânico na biodisponibilidade dos metais em estudo, foram recolhidas e analisadas amostras antes da adição dos correctivos (Ti), aquando do transplante das plantas em estudo i.e. após 15 dias de incubação (T0), e quinzenalmente durante todo o período de ensaio que envolveu o desenvolvimento das mesmas (T15-T90 dias). Assim, foram realizadas extracções simples com ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) 0.05 M, ajustado a pH 7. Os resultados obtidos podem ser observados nas **figuras 4.4.** e **4.5.** para a mina da Tinoca e mina da Mostardeira, respectivamente (**tabela A.IV.2., Anexo IV**).



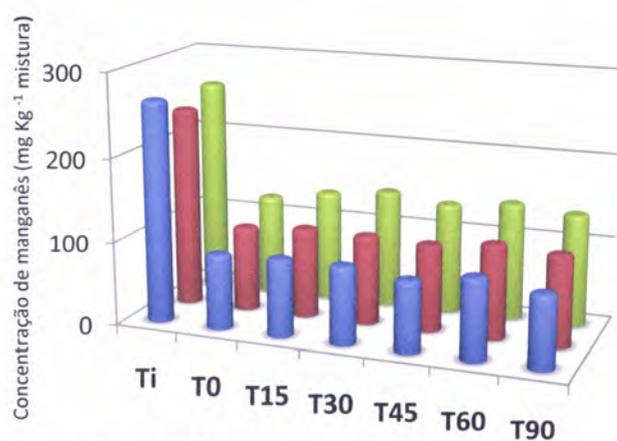
a) Cobre



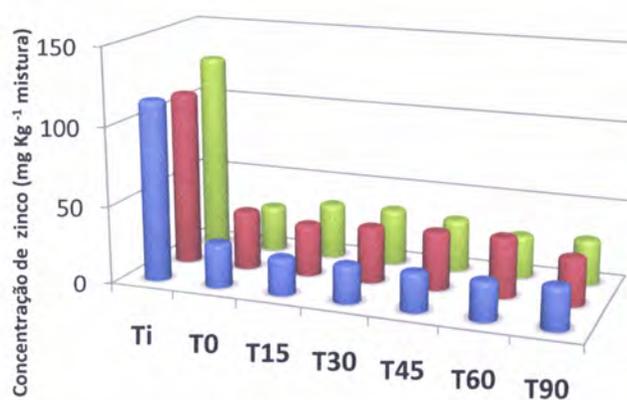
b) Chumbo



c) Ferro



d) Manganês

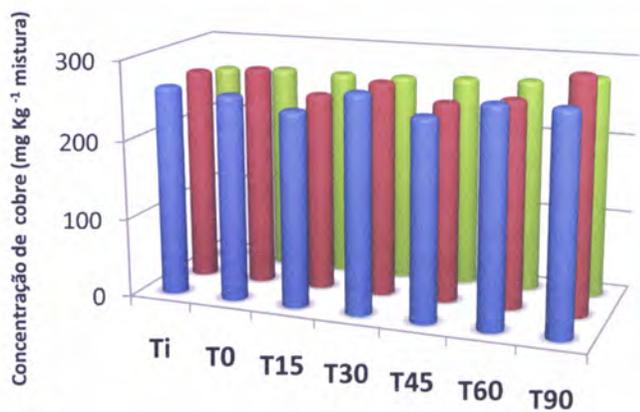


e) Zinco

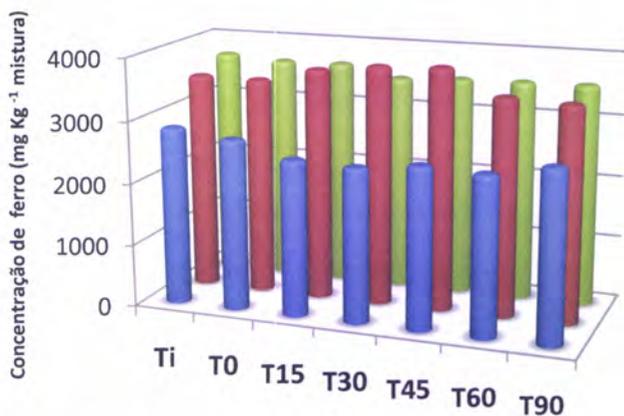
■ Mistura 1 ■ Mistura 2 ■ Mistura 3

Figura 4.4. Concentração (mg kg^{-1} mistura) obtida após extracção com EDTA em: a) cobre b) chumbo c) ferro d) manganês e e) zinco presente nas diferentes misturas antes da adição de correctivos (Ti), no

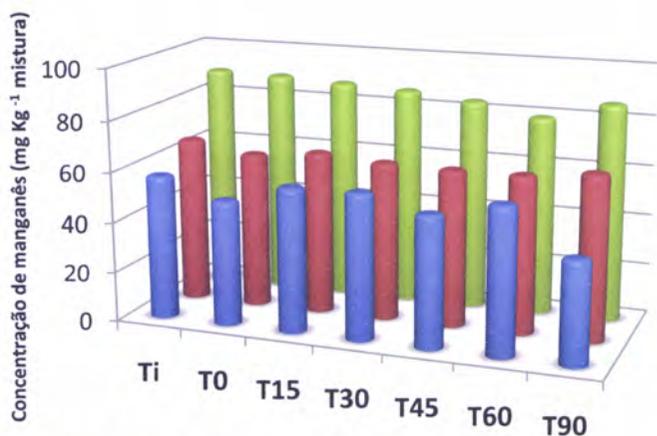
momento de transplante das espécies em estudo para as diferentes misturas (T_0) e quinzenalmente durante os 90 dias em que decorreu o ensaio (T_{15} - T_{90}), para a mina da Tinoca.



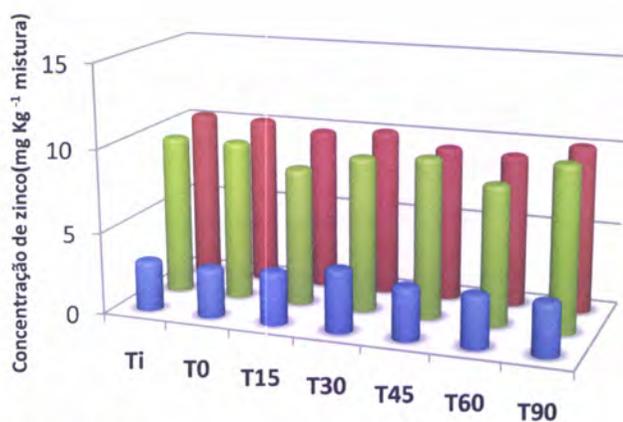
a) Cobre



b) Ferro



c) Manganês



d) Zinco

■ Mistura 1 ■ Mistura 2 ■ Mistura 3

Figura 4.5. Concentração (mg kg^{-1} mistura) em: a) cobre b) ferro d) manganês e e) zinco presente nas diferentes misturas antes da adição de correctivos (Ti), no momento de transplante das espécies em estudo para as diferentes misturas (T_0) e quinzenalmente durante os 90 dias em que decorreu o ensaio (T_{15} - T_{90}), para a mina da Mostardeira.

Como é possível observar através dos gráficos da **figura 4.4. (tabela A.IV.2., Anexo IV)**, no caso da mina da Tinoca é visível uma diminuição da concentração dos elementos em estudo, 15 dias após a adição dos correctivos (T_0). Esta diminuição é mais evidente para os elementos cobre e zinco, cuja concentração diminuiu cerca de 50% e para o manganês que sofreu uma redução de 75%, em relação ao valor da concentração determinada antes da adição dos correctivos. Esta redução na biodisponibilidade dos metais pode dever-se ao efeito provocado na especiação destes elementos como consequência do aumento no valor de pH das misturas bem como no aumento do teor de matéria orgânica. De referir, que foram observadas menores reduções na biodisponibilidade dos metais ferro e chumbo. Durante os 90 dias em que decorreu o ensaio, as concentrações dos elementos em estudo não sofreram variações significativas, o que indica que a imobilização/retenção destes elementos foi praticamente instantânea após a preparação das diferentes misturas, ou seja, após a adição dos respectivos correctivos.

Relativamente à mina da Mostardeira (**figura 4.5., tabela A.IV.2., Anexo IV**) não foi observada uma redução significativa na biodisponibilidade dos vários metais como resultado da adição dos correctivos, mesmo após os 90 dias. Neste caso, será provavelmente necessário um maior período de tempo (> 90 dias) para que se façam sentir os efeitos da adição de matéria orgânica e da subida de pH sobre a biodisponibilidade dos metais. Para estes resultados poderá também contribuir a diferente textura das duas misturas, classificadas com textura areno-franca, no caso da mina da Tinoca e como franco-limosa, no caso da Mostardeira.

4.4. Ensaio em vaso

Após o período de incubação foram transplantadas para os vasos as seguintes espécies de plantas (**secção 3.2., Material e Métodos**): *Solanum nigrum* L., *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss., *Brassica juncea* (L.) Czern e *Spergularia purpurea* (Persoon) G. Don fil. As plantas foram desenvolvidas nas respectivas misturas solo:escombreira durante 90 dias. No final do ensaio foram avaliados diversos parâmetros relacionados com o desenvolvimento das plantas nas respectivas misturas, nomeadamente produção de biomassa vegetal, concentração dos elementos cobre, chumbo, ferro, manganês e zinco, e respectivo factor de transporte e de bioacumulação para cada um dos elementos em estudo.

Os resultados obtidos durante os 90 dias de desenvolvimento das plantas permitiram concluir que o desenvolvimento destas se torna insustentável na ausência de correcção mineral e orgânica. Todas as espécies de plantas desenvolvidas morreram antes dos 90 dias nos vasos contendo apenas solo:escombreira (1:1), quer para a mina da Tinoca quer para a mina da Mostardeira. Assim todos os resultados a seguir apresentados resultam das plantas desenvolvidas nas misturas 1 a 3. Este resultado indica que para a despoluição deste tipo de solos não será possível uma boa adaptação e desenvolvimento das plantas recorrendo apenas a medidas de atenuação/diluição. Correcções do pH e aumento do teor de matéria orgânica, serão factores decisivos para um desenvolvimento adequado das plantas e consequente despoluição e/ou fitoestabilização dos solos contaminados.

4.4.1. Produção de biomassa vegetal

De acordo com diversos autores (Del Rio-Celestino, 2006; Fischevora *et al.*, 2006; Yoon *et al.*, 2006; Conesa *et al.*, 2007; Fellet *et al.*, 2007 e Meers *et al.*, 2007) a biomassa produzida por uma determinada espécie de planta, é um dos aspectos que permite avaliar a potencialidade da mesma para usos de fitoextração/fitoremediação. Assim, após a recolha e tratamento prévio da matéria vegetal (**secção 3.1.2. e 3.1.3., Material e Métodos**), foi quantificada a biomassa das diferentes espécies de plantas utilizadas nos ensaios. A biomassa das plantas foi determinada para todos os tratamentos à excepção dos vasos contendo apenas solo:escombreira (1:1).

Mina da Tinoca

Os resultados obtidos para a produção de biomassa vegetal das espécies de plantas desenvolvidas nas misturas desta mina são apresentados na **figura 4.6. (Anexo VIII a)**). As espécies de plantas que apresentaram uma maior produção de biomassa (tanto no caso da parte aérea como da raiz) foram a *Solanum nigrum* L. e a *Brassica juncea* (L.) Czern, seguidas da *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss. e da *Spergularia purpurea* (Persoon) G. Don fil. Apesar da *Brassica juncea* (L.) Czern apresentar maiores valores de produção de biomassa para a mistura 1, relativamente à espécie *Solanum nigrum* L., os efeitos positivos da adição de correctivos minerais e orgânico traduziram-se em aumentos mais significativos na produção de biomassa da *Solanum nigrum* L. para as misturas 2 e 3 relativamente à *Brassica juncea* (L.) Czern. Isto indica que a *Solanum nigrum* L., é a espécie que melhor resultado demonstrou em termos do seu desenvolvimento resultante da correcção da mistura solo:escombreira (1:1).

Dos resultados apresentados podemos verificar que a aplicação de correctivos minerais e orgânico exerceu sempre um efeito significativo na produção de biomassa total das plantas. Isto significa que o aumento do pH com a consequente alteração na especiação dos metais nas misturas bem como a adição de matéria orgânica estabilizada (ácidos húmicos e fúlvicos), conduziu de uma forma geral a uma melhoria das condições de desenvolvimento das plantas e consequentemente a um aumento na produção de biomassa.

Para as plantas com maior produção de biomassa (*Solanum nigrum* L. e *Brassica juncea* (L.) Czern) e consequentemente com maior viabilidade para fitoextração, os valores obtidos para a mistura 1 foram sempre significativamente inferiores comparativamente aos obtidos nas misturas 2 e 3. Este resultado indica que para a despoluição deste tipo de solos uma boa adaptação e desenvolvimento das plantas pode ser conseguida não só recorrendo a medidas de atenuação/diluição e correcção do pH mas também através de uma correcção do teor de matéria orgânica. Correcções do pH e aumento do teor de matéria orgânica serão factores decisivos para maiores produções de biomassa e provavelmente maiores taxas de fitoextração dos metais.

A influência positiva das substâncias orgânicas no crescimento das plantas é um fenómeno conhecido, que se deve tanto aos efeitos indirectos das substâncias húmicas (actuando como fornecedores e reguladores de nutrientes), como aos efeitos directos

Além deste aspecto, a matéria orgânica apresenta também um papel preponderante quando presente em solos contaminados, já que pode permitir a imobilização de determinados metais tóxicos, permitindo consequentemente um melhor desenvolvimento da vegetação instalada (Chamon *et al.*, 2005; Burgos *et al.*, 2006; Pérez – de – Mora *et al.*, 2006; Tandy *et al.*, 2008, Pedron *et al.*, 2009).

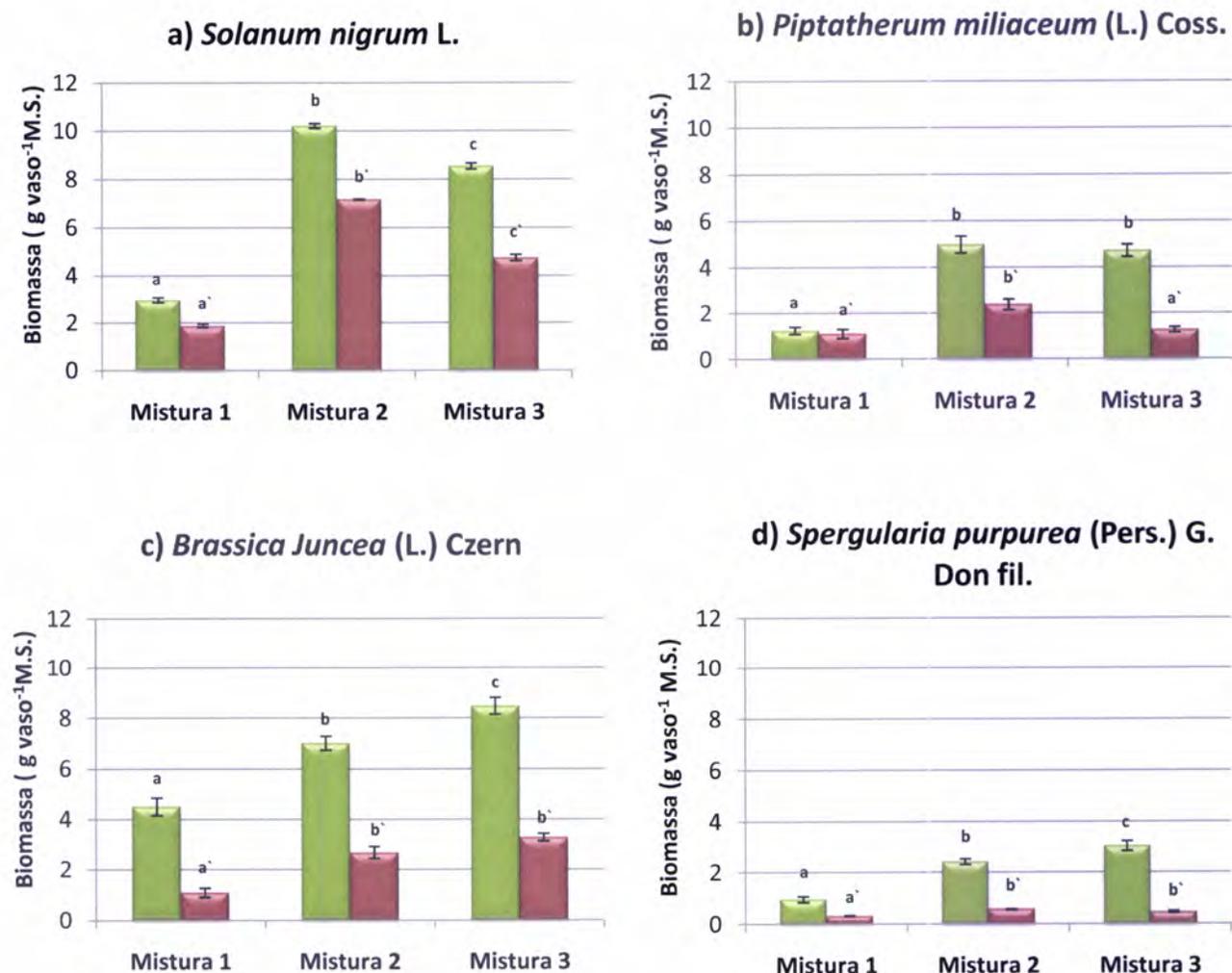


Figura 4.6. Produção de biomassa (g vaso^{-1} M.S.) obtida para a parte aérea (■) e raiz (■) das plantas **a) *Solanum nigrum* L.**, **b) *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss.**, **c) *Brassica juncea* (L.) Czern** e **d) *Spergularia purpurea* (Persoon) G. Don fil.**, 90 dias após o transplante (mina da Tinoca). Letras diferentes significam que os valores são significativamente diferentes ($p \leq 0.05$).

Mistura 1: solo: escombreira (1:1) + correctivo mineral (RIMs); **Mistura 2:** solo: escombreira (1:1) + composto + correctivo mineral (RIMs); **Mistura 3:** solo: escombreira (1:1) + composto + óxido de cálcio. M.S. = matéria seca.

Através da **figura 4.6.** é ainda possível observar uma maior produção de biomassa na parte aérea do que na raiz, isto para qualquer uma das espécies de plantas em estudo, à semelhança da grande maioria das espécies vegetais, que desenvolve maioritariamente a parte aérea em relação à raiz.

Mina da Mostardeira

Os resultados obtidos para a produção de biomassa vegetal das espécies de plantas desenvolvidas nas misturas desta mina são apresentados na **figura 4.7 (Anexo VIII a)**). De referir, que para a mina da Mostardeira apenas se estudou o desenvolvimento de três espécies, designadamente *Solanum nigrum* L., *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss. e *Brassica juncea* (L.) Czern. Tal facto deveu-se ao reduzido número de sementes disponíveis da espécie *Spergularia purpurea* (Persoon) G. Don fil.

Através dos gráficos da **figura 4.7.** é possível verificar que para qualquer uma das espécies de plantas estudadas, bem como para qualquer uma das misturas, os valores de produção de biomassa foram muito inferiores aos apresentados para a Mina da Tinoca. Estes resultados traduzem o facto de nesta mina não terem sido tão visíveis os efeitos positivos da aplicação dos correctivos minerais e orgânico, observados para a Mina da Tinoca. Relembramos que apesar do valor de pH das misturas ter aumentado por adição de ambos os correctivos minerais este efeito não se reflectiu, no período de duração do ensaio, numa menor biodisponibilidade dos metais nas misturas, aferida por extracção das amostras com EDTA 0.05 M (**figura 4.5.**).

É ainda de salientar que a espécie que apresentou melhores resultados de produção de biomassa no caso da Mina da Tinoca, a *Solanum nigrum* L., não se desenvolveu na mistura 1 da Mina da Mostardeira (as plantas morreram 30 dias após a montagem do ensaio), o que mais uma vez nos conduz à conclusão que para o desenvolvimento e adaptação das plantas neste tipo de solos poluídos, medidas de atenuação e correcção do pH podem não ser suficientes.

A espécie que apresentou melhores resultados de produção de biomassa foi neste caso a *Brassica juncea* (L.) Czern, desenvolvida na presença de RIMs e composto orgânico, embora os valores obtidos para a produção de biomassa sejam muito inferiores aos apresentados por esta planta em qualquer uma das misturas da Mina da Tinoca.

Um dos factores que poderá estar na base dos piores resultados obtidos para a mina da Mostardeira, de uma forma geral, poderá ser a presença de elevadas concentrações de arsénio ($As = 3979 \text{ mg kg}^{-1}$), nas misturas solo:escombreira (1:1) desta mina comparativamente à mina da Tinoca.

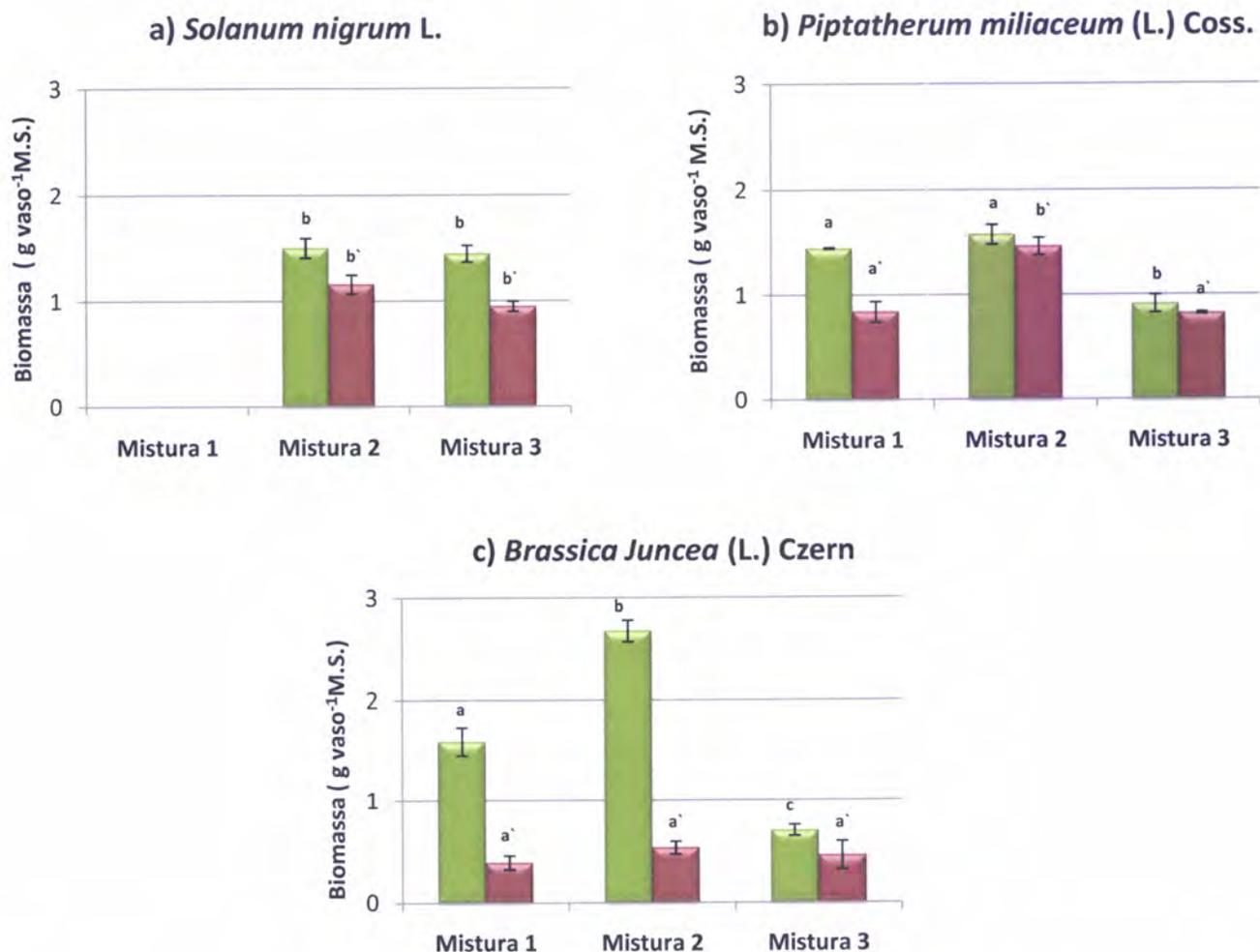


Figura 4.7. Produção de biomassa ($\text{g vaso}^{-1} \text{ M.S.}$) obtida para a parte aérea (■) e raiz (■) das plantas **a) *Solanum nigrum* L.**, **b) *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss.**, e **c) *Brassica juncea* (L.) Czern**, 90 dias após o transplante (mina da Mostardeira). Letras diferentes significam que os valores são significativamente diferentes ($p \leq 0.05$).

Mistura 1: solo: escombreira (1:1) + correctivo mineral (RIMs); **Mistura 2:** solo: escombreira (1:1) + composto + correctivo mineral (RIMs); **Mistura 3:** solo: escombreira (1:1) + composto + óxido de cálcio. M.S. = matéria seca. Letras diferentes significam que os valores são significativamente diferentes.

Os baixos valores de produção de biomassa registados nesta mina não permitem tirar conclusões definitivas sobre o efeito das diferentes misturas, podendo os maus resultados obtidos estar relacionados apenas com o fraco e limitado desenvolvimento das plantas.

O crescimento vegetal, e conseqüentemente a produção de biomassa, depende da capacidade do solo para proporcionar um meio favorável ao desenvolvimento da raiz. É importante que a composição e textura do solo permitam condições adequadas para o desenvolvimento da planta. Uma das condições importantes é o fornecimento de uma ventilação apropriada através da porosidade, de forma a garantir o fornecimento contínuo de oxigénio e uma boa drenagem (Kabata Pendias e Mukerjee, 2007). Assim, a composição textural das misturas solo:escombreira (1:1) de cada uma das minas em estudo (**secção 3, Material e Métodos**), justifica possivelmente também o facto de todas as espécies vegetais apresentarem um melhor desenvolvimento (maior produção de biomassa) na mina da Tinoca do que na mina da Mostardeira.

A produção de matéria seca para as minas da Tinoca e Mostardeira, à semelhança de outros estudos (Brown *et al.*, 2005; Ghosh *et al.*, 2005; Soares dos Santos *et al.*, 2005; Pérez – de – Mora *et al.*, 2006 e Tandy *et al.*, 2008), foi certamente influenciada também pelos níveis de contaminação do solo de suporte, pela presença de matéria orgânica e pela interacção entre estes.

4.4.2. Acumulação dos elementos pelas plantas seleccionadas

4.4.2.1. Cobre

Mina da Tinoca

Apesar do seu interesse agronómico como micronutriente, a presença de cobre nos solos pode ter efeitos negativos quando elevadas concentrações estão presentes (os limites da União Europeia indicam 50 a 140 mg kg⁻¹ e pH 6-7 para aplicação de lamas residuais urbanas em solos agrícolas) (Gondar e Bernal, 2009). Elevados níveis de cobre podem ser encontrados não só em áreas de actividade mineira mas também em solos agrícolas onde se apliquem um largo espectro de bactericidas e fungicidas utilizados por exemplo em culturas como a vinha (Brun *et al.*, 2001; Chaignon *et al.*, 2003; Gondar e Bernal, 2009). Neste trabalho o desenvolvimento de 4 espécies de plantas numa mistura solo:escombreira (1:1) contaminada com uma concentração total de cobre de 1690 mg kg⁻¹ originou os gráficos apresentados na **figura 4.8. (Anexo VIII b)**). Os valores apresentados representam as concentrações médias de cobre obtidas nos tecidos vegetais das diferentes espécies em estudo (parte aérea e raiz), após 90 dias de permanência em cada uma das misturas da mina da Tinoca. Genericamente, é possível observar que para qualquer uma das espécies, a concentração média de cobre na parte aérea, é inferior à concentração média de cobre na raiz, indicando uma acumulação maioritária do elemento neste compartimento. Tal facto corrobora a baixa translocação deste elemento para a parte aérea, e um possível metabolismo de imobilização do mesmo na raiz das diferentes espécies em estudo (Kabata-Pendias e Pendias 2001).

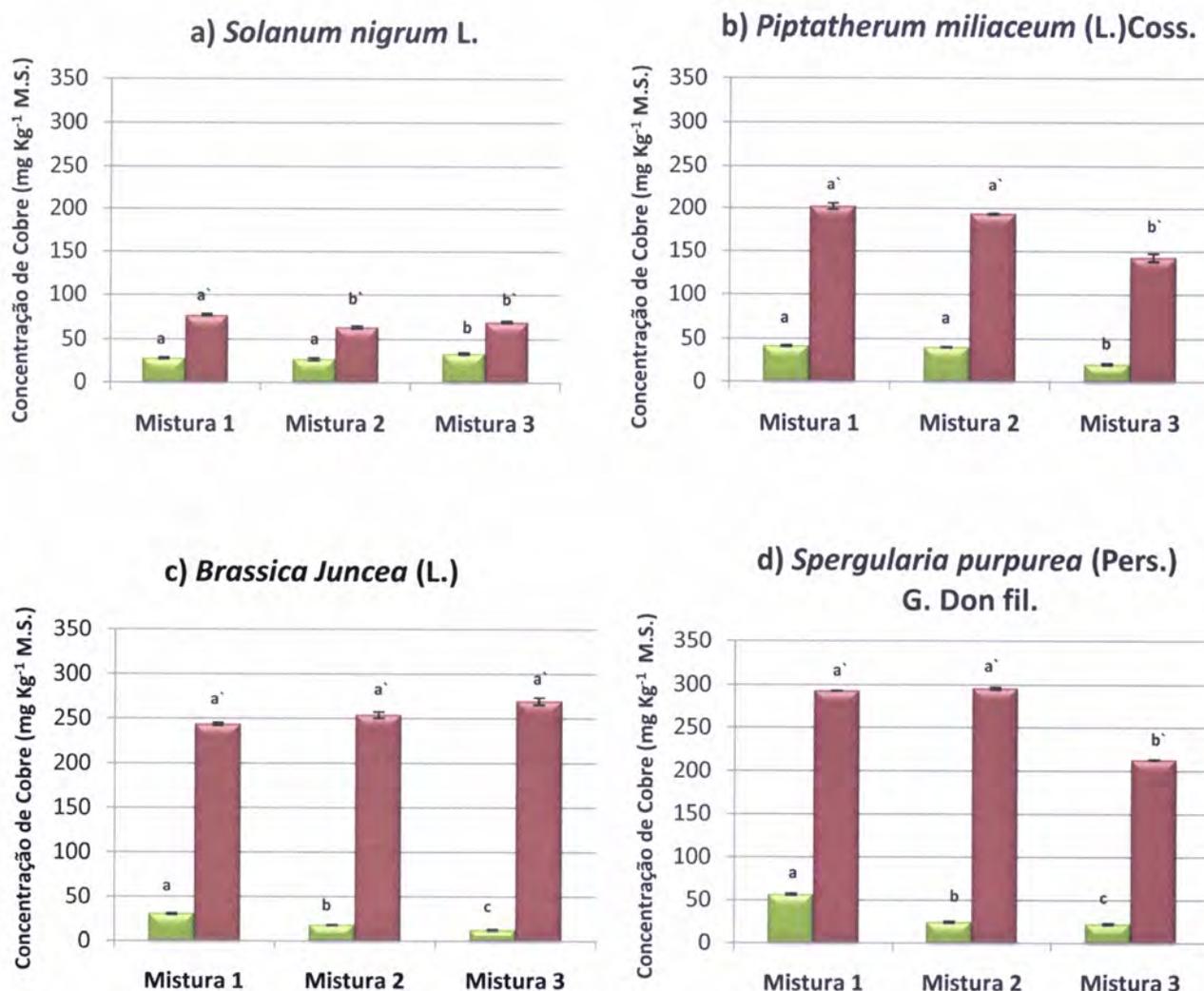


Figura 4.8. Concentração de cobre (mg Kg^{-1} M.S.) obtida para a parte aérea (■) e raiz (■) das plantas **a) *Solanum nigrum* L.**, **b) *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss.**; **c) *Brassica juncea* (L.) Czern** e **d) *Spergularia purpurea* (Persoon) G. Don Fil.**, 90 dias após transplante (mina da Tinoca). Letras diferentes significam que os valores são significativamente diferentes ($p \leq 0.05$).

Mistura 1: solo: escombeira (1:1) + correctivo mineral (RIMs); **Mistura 2:** solo: escombeira (1:1) + composto + correctivo mineral (RIMs); **Mistura 3:** solo: escombeira (1:1) + composto + óxido de cálcio. M.S. = matéria seca.

Em seguida apresentam-se respectivamente, os factores de bioacumulação para a parte aérea (FBa), e para a raiz (FBr) e o factor de transporte (FT) para o cobre, relativamente às diferentes espécies de plantas (**tabela 4.11.**).

Tabela 4.11. Factores de bioacumulação para a parte aérea (FBa), e para a raiz (FBr) e factor de transporte (FT) para o cobre, relativamente às diferentes espécies de plantas em estudo para a mina da Tinoca (média \pm erro padrão).

Espécie	Mistura	FBa	FBr	FT
<i>Solanum nigrum</i> L.	1	0.12 \pm 0.01	0.32 \pm 0.01	0.36 \pm 0.02
	2	0.11 \pm 0.00	0.26 \pm 0.01	0.42 \pm 0.02
	3	0.14 \pm 0.00	0.30 \pm 0.01	0.48 \pm 0.02
<i>Piptatherum miliaceum</i> (L.) Coss.	1	0.17 \pm 0.00	0.84 \pm 0.01	0.21 \pm 0.01
	2	0.16 \pm 0.00	0.78 \pm 0.00	0.21 \pm 0.00
	3	0.09 \pm 0.00	0.61 \pm 0.02	0.14 \pm 0.01
<i>Brassica juncea</i> (L.) Czern	1	0.13 \pm 0.00	1.01 \pm 0.01	0.13 \pm 0.00
	2	0.07 \pm 0.00	1.03 \pm 0.01	0.07 \pm 0.00
	3	0.05 \pm 0.00	1.15 \pm 0.02	0.05 \pm 0.00
<i>Spergularia purpurea</i> (Persoon) G. Don fil	1	0.24 \pm 0.00	1.21 \pm 0.00	0.19 \pm 0.00
	2	0.10 \pm 0.00	1.20 \pm 0.00	0.08 \pm 0.00
	3	0.09 \pm 0.00	0.91 \pm 0.00	0.10 \pm 0.00

Observando a **tabela 4.11.**, podemos verificar que tanto o FT como o FB da parte aérea, são sempre inferiores a 1 para qualquer uma das espécies em estudo. Uma das condições para a classificação de uma espécie como hiperacumuladora é apresentar um FB na parte aérea ou um factor de enriquecimento (o FB na parte aérea é muitas vezes designado por factor de enriquecimento por alguns autores) superior a 1 (Dahmani-Muller *et al.*, 2000; Wei *et al.*, 2006), e até superior a 10 (McGrath *et al.*, 2006; Wei *et al.*, 2006), resultado da saturação, em algumas espécies hiperacumuladoras, na absorção de metais e/ou no transporte raiz-parte aérea (Pence *et al.*, 2000; Wei, *et al.*, 2006). Efectivamente o valor do FBa é mais importante do que a concentração na parte aérea quando se considera o potencial de fitoextração de uma determinada espécie (Zhao *et al.*, 2003; Wei *et al.*, 2006).

É também relevante, o facto de não se terem observado concentrações de cobre superiores a 1000 mg kg⁻¹, na parte aérea de nenhuma das espécies em estudo, condição esta também necessária para a hiperacumulação deste elemento. Os valores registados para a concentração de cobre na parte aérea das plantas e para o FBa, podem resultar dos baixos teores de cobre biodisponível presente nas misturas no início do ensaio.

No que diz respeito à raiz, foram registados valores de $FBr > 1$ para as espécies *Brassica juncea* (L.) Czern e *Spergularia purpurea* (Persoon) G. Don fil., o que, mais uma vez traduz uma maior acumulação do metal na raiz destas duas plantas. As maiores concentrações do metal encontradas na raiz destas plantas ($200 \text{ mg Cu kg}^{-1}$), relativamente às outras duas espécies estudadas, justificam este resultado.

Relativamente à espécie *Solanum nigrum* L., não é conhecido na bibliografia o estudo do seu comportamento quando presente em solos contaminados com cobre, focalizando-se os estudos realizados com esta espécie, no comportamento desta quando desenvolvida em substratos com elevados teores de cádmio e zinco.

No que diz respeito à espécie *Brassica juncea* (L.) Czern, esta revelou-se em estudos publicados anteriormente (Baker & Brooks, 1989; Clemente *et al.*, 2005; Grabrielli dos Santos e Rodella, 2007), bastante promissora para a fitoextração de cobre, podendo apresentar nos tecidos da parte aérea, concentrações até 104 mg kg^{-1} com valores de FT superiores a 5.7 (Clemente *et al.*, 2005). Dos estudos publicados observou-se ainda que as concentrações de cobre na parte aérea revelaram-se mais elevadas quando as plantas se encontram em substratos com baixo valor de pH e bastante mais baixas quando as mesmas se encontram em substratos com um valor mais elevado de pH (Clemente *et al.*, 2005). Fornes *et al.* (2009) refere mesmo esta espécie, como uma das mais apropriadas para descontaminar solos multi contaminados.

De acordo com Kabata Pendias e Mukerjee (2007), os sintomas de fitotoxicidade em cobre, surgem quando a concentração do mesmo na planta é superior a 20 mg Kg^{-1} . Os resultados obtidos mostram que todas as espécies de plantas estudadas apresentaram na raiz concentrações de cobre muito superiores a 20 mg Kg^{-1} , apresentando a *Brassica juncea* (L.) Czern e a *Spergularia purpurea* (Persoon) G. Don fil, concentrações entre 200 e 300 mg Kg^{-1} , sem quaisquer sintomas visuais de fitotoxicidade. Uma redução significativa ($p < 0.05$) na concentração de cobre na raiz e parte aérea desta última espécie, foi no entanto observada, na presença de ambos os correctivos, especialmente para a mistura 3 (**Figura 4.8; Anexo VIII b**). Apesar dos baixos valores de produção de biomassa obtidos para a *Spergularia purpurea* (Persoon) G. Don fil., os maiores valores de concentração de cobre foram encontrados na parte aérea e raiz desta espécie. Assim, concentrações fitotóxicas de cobre superiores a 50 mg Kg^{-1} foram observadas para as plantas desenvolvidas na mistura apenas com adição de correctivo mineral. Este resultado pode indicar alguma tolerância por parte desta planta ao cobre, dado não terem sido visíveis quaisquer sintomas de fitotoxicidade.

A *Solanum nigrum* L. foi a planta que mostrou melhor desenvolvimento vegetativo i.e. maior produção de biomassa, sendo também a planta que apresentou nos seus tecidos menor concentração de cobre, diminuindo esta concentração na raiz para as misturas onde foram aplicados ambos os correctivos, comparativamente à mistura sem adição de correctivo orgânico. Genericamente este foi também o comportamento apresentado pela raiz e parte aérea das restantes espécies de plantas. Este facto pode estar relacionado com a presença de composto orgânico nas misturas 2 e 3, e ausência do mesmo na mistura 1.

A adsorção dos metais ao solo é um processo que determina a sua biodisponibilidade para as plantas bem como a sua mobilidade ambiental e pode envolver diferentes mecanismos: adsorção específica; troca iónica e precipitação de novas fases sólidas (Rodríguez-Rubio *et al.*, 2003; Gondar e Bernal, 2009). A interacção entre o solo e os metais depende da presença de locais para adsorção nas fases sólidas dos colóides minerais e orgânicos. Para além disso, a adsorção é afectada por um série de outros importantes factores incluindo o pH, composição iónica da solução do solo, a presença de iões competitivos e a natureza do metal (Temminghoff *et al.*, 1997, Gondar e Bernal, 2009). A elevada afinidade da matéria orgânica para o cobre (Goody *et al.*, 1995; Karlsson *et al.*, 2006, Gondar e Bernal, 2009), torna a distribuição do cobre nos solos muito dependente das práticas que alteram a quantidade e qualidade da matéria orgânica do solo. A aplicação de correctivos orgânicos a solos poluídos por metais é largamente utilizada em fitorremediação (Bernal *et al.*, 2007 Gondar e Bernal, 2009), porque estes melhoram a fertilidade e a estrutura do solo, o que facilita a re-vegetação e muitas vezes aumenta o pH do solo (Clemente *et al.*, 2006; Walker *et al.*, 2004 Gondar e Bernal, 2009). Contudo diferentes tipos de matéria orgânica fornecida ao solo por estes correctivos têm levado a efeitos contraditórios no que respeita à biodisponibilidade dos metais no solo. Enquanto a formação de complexos metal-matéria orgânica dissolvida pode aumentar a biodisponibilidade do metal e a sua potencial lixiviação (Narwal and Singh, 1998; Gondar e Bernal, 2009), a interacção do ião metálico com a fase sólida da matéria orgânica e substâncias húmicas pode conduzir à sua imobilização diminuindo o seu potencial impacto ambiental (Gondar e Bernal, 2009). A matéria orgânica dissolvida fornecida através dos correctivos orgânicos, pode reduzir a adsorção do metal ao solo quer por competir mais efectivamente para o ião metálico livre, para formar complexos orgânicos ou por serem preferencialmente absorvidas nas superfícies minerais em detrimento dos metais (Giusquiani *et al.*, 1998;

Antoniadis e Alloway, 2002; Ashworth e Alloway, 2007; Gondar e Bernal, 2009). Assim, quer os processos de adsorção da matéria orgânica dissolvida nas superfícies minerais quer a decomposição da matéria orgânica, sólida ou dissolvida, têm um papel decisivo na biodisponibilidade dos metais nos solos.

O facto de não se observar uma redução mais acentuada na concentração de metais nos tecidos das plantas, resultante da correcção do pH e da introdução de matéria orgânica, pode estar relacionado com os maiores valores de biomassa produzidos nas misturas sujeitas à adição de ambos os correctivos. Isto pode significar que a melhoria implementada no solo por correcção do pH e aumento do teor de matéria orgânica permitiu um maior desenvolvimento vegetativo das plantas estudadas, mesmo para concentrações de metais no substrato que seriam fitotóxicas para a maior parte das espécies.

Mina da Mostardeira

Relativamente a esta mina, os resultados mostraram que os menores teores de cobre na raiz foram novamente observados para a *Solanum nigrum* L., embora esta espécie tenha apresentado os maiores teores de cobre na parte aérea relativamente às restantes espécies estudadas. Da **figura 4.9 (Anexo VIII b)**), podemos verificar que os teores encontrados na parte aérea desta planta foram superiores ao dobro dos encontrados em tecidos da *Brassica juncea* (L.) Czern., embora esta última apresentasse concentrações de cobre na raiz muito superiores. Isto pode indicar alguma tolerância por parte desta planta ao cobre. A maior capacidade de translocação do cobre no interior da *Solanum nigrum* L., é também traduzida pelos maiores valores de FT, observados em ambas as minas, relativamente às restantes espécies (**Tabela 4.12**).

Os factores de bioacumulação para a parte aérea (FBa), e para a raiz (FBr) e o factor de transporte (FT) para o cobre, relativamente às diferentes espécies de plantas são apresentados na **tabela 4.12**.

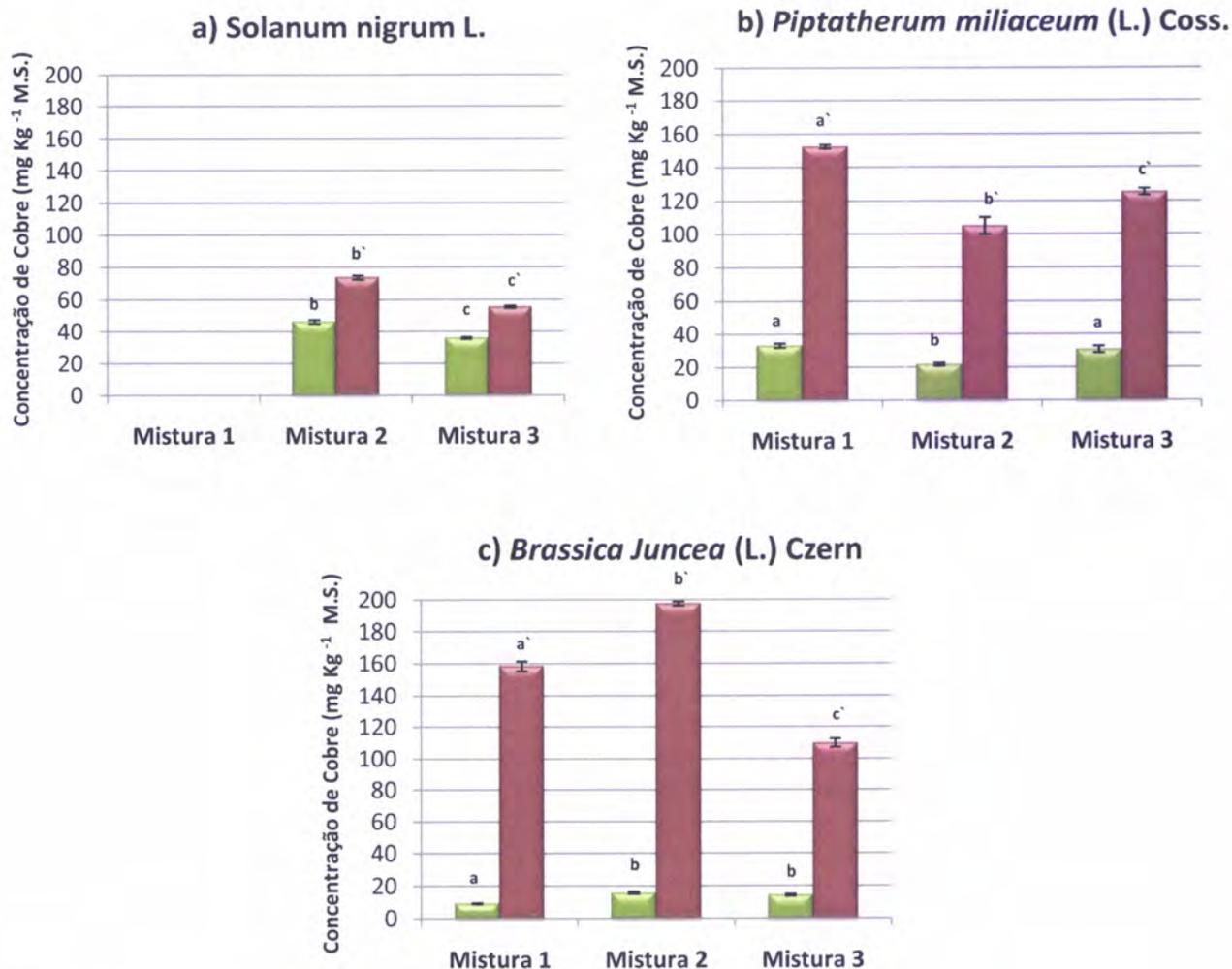


Figura 4.9. Concentração de cobre (mg Kg⁻¹ M.S.) obtida para a parte aérea (■) e raiz (■) das plantas **a) *Solanum nigrum* L., b) *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss. e c) *Brassica juncea* (L.) Czern**, 90 dias após transplante (mina da Mostardeira). Letras diferentes significam que os valores são significativamente diferentes ($p \leq 0.05$).

Mistura 1: solo: escombreira (1:1) + correctivo mineral (RIMs); **Mistura 2:** solo: escombreira (1:1) + composto + correctivo mineral (RIMs); **Mistura 3:** solo: escombreira (1:1) + composto + óxido de cálcio.
M.S. = matéria seca.

Tabela 4.12. Factores de bioacumulação para a parte aérea (FBa), e para a raiz (FBr) e o factor de transporte (FT) para o cobre, relativamente às diferentes espécies de plantas em estudo para a mina da Mostardeira (média \pm erro padrão).

Espécie	Mistura	FBa	FBr	FT
<i>Solanum nigrum</i> L.	1	-	-	-
	2	0.17 \pm 0.00	0.27 \pm 0.00	0.63 \pm 0.03
	3	0.14 \pm 0.00	0.21 \pm 0.00	0.65 \pm 0.00
<i>Piptatherum miliaceum</i> (L.) Coss.	1	0.13 \pm 0.01	0.59 \pm 0.00	0.22 \pm 0.01
	2	0.08 \pm 0.00	0.38 \pm 0.02	0.21 \pm 0.02
	3	0.12 \pm 0.01	0.47 \pm 0.01	0.25 \pm 0.02
<i>Brassica juncea</i> (L.) Czern	1	0.03 \pm 0.00	0.61 \pm 0.01	0.06 \pm 0.00
	2	0.06 \pm 0.00	0.71 \pm 0.01	0.08 \pm 0.00
	3	0.05 \pm 0.00	0.42 \pm 0.01	0.13 \pm 0.01

As espécies *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss. e *Brassica juncea* (L.) Czern, apresentaram na raiz valores de concentração de cobre entre os 100 e 200 mg Kg⁻¹, concentrações fitotóxicas para a maioria das espécies de plantas (Kabata-Pendias e Pendias, 2001). Apesar da biodisponibilidade dos metais não ter sido reduzida por adição dos correctivos (mineral e orgânico) (**figura 4.5.**), provavelmente a melhoria da estrutura e arejamento deste solo, provocados pela presença de matéria orgânica melhorou o desenvolvimento e adaptação das plantas, nalguns casos. De uma forma geral ocorreu uma diminuição nos teores de cobre das plantas, especialmente ao nível da raiz, por correcção mineral e orgânica das misturas.

Muitos factores podem afectar a biodisponibilidade dos metais para as plantas. O pH do solo tem uma importância determinante na sua solubilidade. Por exemplo Martinez e Motto, 1999, identificou os limites de pH para o zinco em 6.2 e para o cobre em 5.5, abaixo dos quais a solubilidade destes metais aumenta marcadamente. Richards *et al.*, 2000, encontrou que as concentrações de zinco em lixiviados eram maiores em solos com pH 5.0 do que 7.0, sendo no entanto, a solubilidade do cobre menos sensível ao pH do que o zinco. Outro factor importante que afecta a biodisponibilidade dos metais é a capacidade de adsorção do solo dado que a concentração do metal em solução é controlada pelo equilíbrio entre as fases aquosa e sólida (Berrow and Burrige, 1980; Oudeh e Khan, 2002). Em diferente grau, esta capacidade de adsorção é

determinada pelo conteúdo em argila e matéria orgânica (Alloway, 1995; Oudeh e Khan, 2002).

Se analisarmos quantitativamente os valores da concentração média de cobre presente na raiz de cada uma das espécies, para as diferentes misturas, é possível verificar que os valores encontrados nos tecidos vegetais, são inferiores para as plantas desenvolvidas nas misturas da mina da Mostardeira, comparativamente à mina da Tinoca, apesar de a concentração de cobre considerada como biodisponível ser mais elevada na mina da Mostardeira (**figura 4.4 e 4.5**). Uma vez que este comportamento é verificado para todas as espécies em estudo, uma possível explicação pode ser eventualmente, as características da matriz base das diferentes misturas solo:escombreira (1:1), designadamente a textura e a porosidade, que no caso da mina da Mostardeira não permitem uma absorção mais efectiva do elemento pelo sistema radicular das diferentes espécies. Outra justificação poderá ser o facto da extracção do metal pelo EDTA 0.05 M, não traduzir exactamente aquilo que está efectivamente biodisponível para a planta. Em termos de concentração total do metal nas misturas podemos verificar que a mina da Tinoca tem uma concentração de cobre de aproximadamente o dobro da encontrada nas misturas da mina da Mostardeira, o que se poderia traduzir numa maior biodisponibilidade do metal na primeira.

4.4.2.2. Zinco

Mina da Tinoca

À semelhança do cobre, também o zinco, apesar de apresentar interesse agronómico como micronutriente, pode conduzir a efeitos negativos quando presente em elevadas concentrações no solo. Assim, consideram-se solos poluídos por zinco, aqueles que se caracterizam por concentrações entre 100 – 400 mg Kg⁻¹ (Kabata-Pendias e Pendias 2001; De Varennes 2003; Kabata - Pendias e Mukerjee 2007). As concentrações deste elemento consideradas fitotóxicas são, de acordo com Varennes (2003), superiores a 150 mg Kg⁻¹, apesar de Kabata – Pendias e Pendias (2001) e Kabata e Mukerjee (2007) considerarem que os níveis tóxicos na planta variam entre 100 e 400 mg Kg⁻¹, dependendo evidentemente, do tipo de solo e espécie de planta. De acordo com a **figuras 4.10 (Anexo VIII c)**), apesar da concentração total de zinco nas misturas solo:escombreira 1:1 ser de 570 mg Kg⁻¹, a concentração média de zinco na raiz e/ou parte aérea das espécies de plantas estudadas foi de uma forma geral inferior a 100 mg Kg⁻¹ e nunca superior a 150 mg Kg⁻¹. Este facto resultou em parte, do verificado em **4.3.2.** (figura **4.4**), i.e. este elemento encontra-se biodisponível em baixas concentrações nas misturas (< 40 mg Kg⁻¹). A aplicação de correctivos minerais e orgânico reduziu a biodisponibilidade do zinco na mistura original solo:escombreira 1:1, para valores inferiores a metade do valor inicial (**figura 4.4**).

Quando captado pela planta, este elemento apresenta de acordo com alguns autores, uma mobilidade intermédia (Kabata – Pendias e Pendias, 2001; Sparks *et al.*, 2001). Analisando a **figuras 4.10.**, verificamos que o zinco se concentra preferencialmente na raiz, para as espécies *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss., *Brassica juncea* (L.) Czern e *Spergularia purpurea* (Persoon) G. Don fil., apresentando-se assim, fracamente translocado para a parte aérea (FT ≤1). A espécie *Solanum nigrum* L., apresentou, no entanto, um comportamento diferente, tendo sido observadas concentrações mais elevadas deste elemento na parte aérea em relação à raiz para esta espécie. Um comportamento semelhante foi observado por outros autores, relativamente a outras espécies de plantas como *Phragmites australis* (Wang *et al.*, 2008); *Populus trichocarpa* Torr. & Gray (Fischerová *et al.*, 2006); *Potentilla saundersiana* Royle (Dongmei e Changqun, 2008) e *Cistus ladanifer* L. (Alvarenga, 1997; Rosado, 2005).

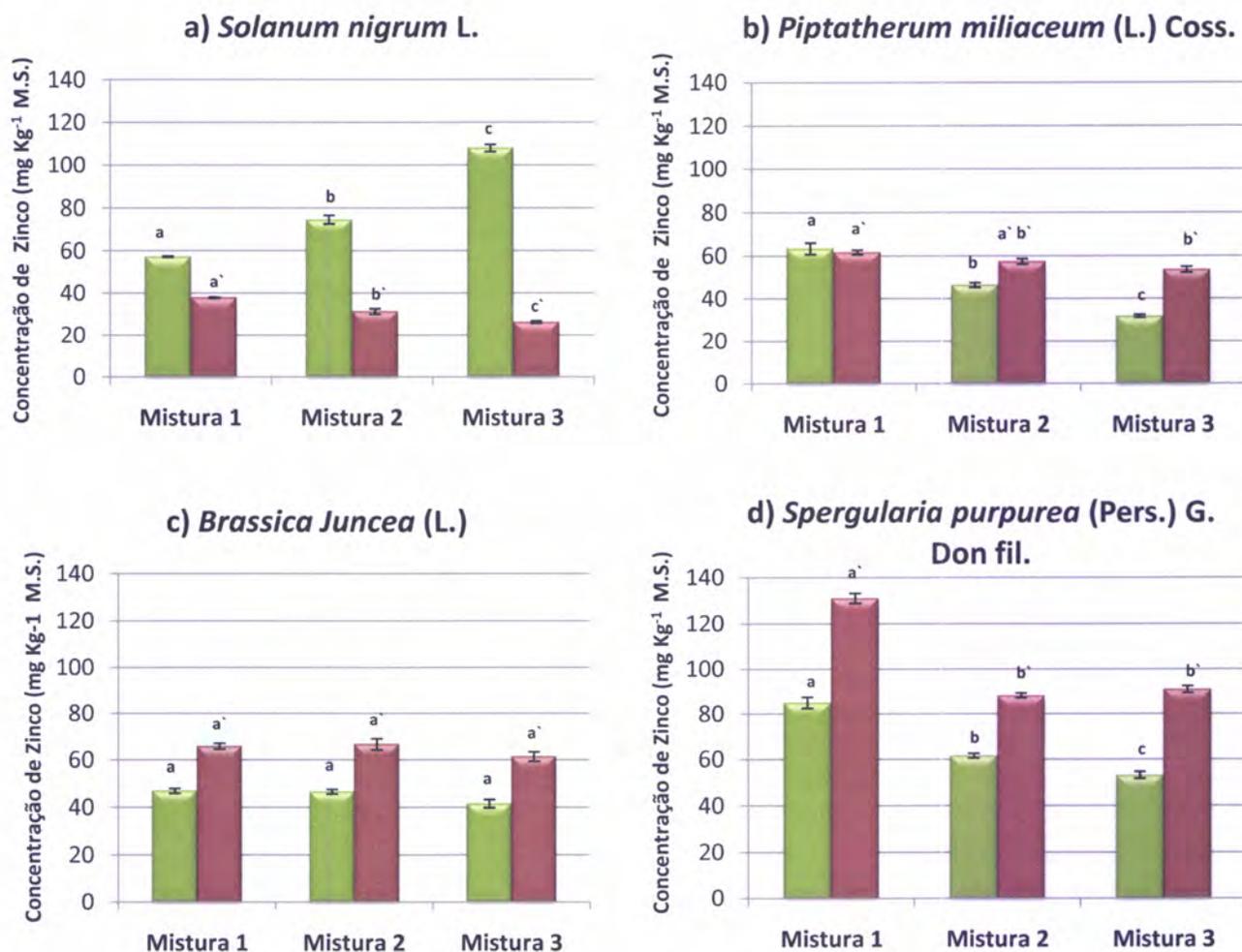


Figura 4.10. Concentração de zinco (mg Kg^{-1} MS) obtida para a parte aérea (■) e raiz (■) das plantas **a) *Solanum nigrum* L., b) *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss.; c) *Brassica juncea* (L.) Czern e d) *Spergularia purpurea* (Persoon) G. Don Fil., 90 dias após transplante. Letras diferentes significam que os valores são significativamente diferentes ($p \leq 0.05$).**

Mistura 1: solo: escombreira (1:1) + correctivo mineral (RIMs); **Mistura 2:** solo: escombreira (1:1) + composto + correctivo mineral (RIMs); **Mistura 3:** solo: escombreira (1:1) + composto + óxido de cálcio. **MS** = matéria seca.

Os factores de bioacumulação para a parte aérea (FB_a), e para a raiz (FB_r) e o factor de transporte (FT) para o zinco, relativamente às diferentes espécies de plantas são apresentados na tabela **4.13**.

Tabela 4.13. Factores de bioacumulação (FB) para a parte aérea (FBa), e para a raiz (FBr) e o factor de transporte (FT) para o zinco, relativamente às diferentes espécies de plantas em estudo para a mina da Tinoca (média \pm erro padrão).

Espécie	Mistura	FBa	FBr	FT
<i>Solanum nigrum</i> L.	1	1.97 \pm 0.01	1.30 \pm 0.01	1.51 \pm 0.01
	2	1.97 \pm 0.05	0.83 \pm 0.03	2.37 \pm 0.08
	3	3.65 \pm 0.06	0.89 \pm 0.02	4.10 \pm 0.03
<i>Piptatherum miliaceum</i> (L.) Coss.	1	2.17 \pm 0.09	2.11 \pm 0.04	1.03 \pm 0.06
	2	1.22 \pm 0.03	1.51 \pm 0.03	0.81 \pm 0.03
	3	1.08 \pm 0.02	1.81 \pm 0.05	0.59 \pm 0.02
<i>Brassica juncea</i> (L.) Czern	1	1.61 \pm 0.04	2.25 \pm 0.04	0.71 \pm 0.02
	2	1.23 \pm 0.03	1.75 \pm 0.06	0.70 \pm 0.03
	3	1.40 \pm 0.06	2.07 \pm 0.00	0.68 \pm 0.03
<i>Spergularia purpurea</i> (Persoon) G. Don fil	1	2.91 \pm 0.08	4.49 \pm 0.07	0.65 \pm 0.02
	2	1.62 \pm 0.03	2.32 \pm 0.03	0.70 \pm 0.02
	3	1.79 \pm 0.05	3.06 \pm 0.05	0.59 \pm 0.01

Da análise da **tabela 4.13.** podemos concluir que os valores de FT e FB (parte aérea e raiz) são para todas as espécies, muito superiores comparativamente ao cobre. Isto, apesar das concentrações total e biodisponível de zinco, presentes nas misturas, serem consideravelmente inferiores aos valores registados para o cobre. Estes resultados mostram que apesar do zinco se encontrar menos biodisponível do que o cobre, as espécies de plantas em estudo, extraem mais zinco do solo (maiores valores de FBa) e uma vez dentro da planta, translocam mais facilmente este elemento do que o cobre (maiores valores de FT). Valores de FT entre 1.51 \pm 0.01 e 4.10 \pm 0.03 foram observados para a *Solanum nigrum* L., enquanto os valores de FB na parte aérea variaram de 1.97 \pm 0.01 a 3.65 \pm 0.06.

Estudos realizados por Marques *et al.*, 2007, mostraram que a *Solanum nigrum* L., desenvolvida na presença de 426 mg Zn kg⁻¹, apresentou concentrações de zinco acima dos 650 mg kg⁻¹ na parte aérea (folhas e caules) e acima dos 1600 mg kg⁻¹ na raiz o que se traduziu em valores de FT < 1. Isto significa que o comportamento da *Solanum nigrum* L., em relação ao metal em estudo, pode variar com a matriz sólida e a contaminação presente e/ou a ausência de efeitos de fitotoxicidade. Estudos realizados

por Wang, 2008, mostraram também que das espécies *Cynodon dactylon*, *Humulus scandens* e *Phragmites australis*, apenas a última apresentou, após desenvolvimento em solos contaminados, valores de FT para o zinco maiores que 1. Pode ainda acrescentar-se que para o caso desta planta o valor de FT na presença de correctivo orgânico foi muito superior ao valor registado na ausência deste, o que pode indicar uma maior biodisponibilidade do elemento na presença de matéria orgânica. Resultados semelhantes foram encontrados por Santibáñez 2008, após a adição de biosólidos digeridos anaeróticamente, a solos mineiros contaminados com este metal. Estes resultados indicam que a presença de composto orgânico pode aumentar o risco de contaminação da cadeia alimentar. Este facto deve ser tido em conta através de uma taxa adequada de aplicação do correctivo aos solos contaminados.

Estudos relativos à espécie *Brassica juncea* (L.) Czern, evidenciam um aumento da concentração de zinco na planta, quando a concentração deste elemento é também maior no substrato em que a espécie está estabelecida. Esta espécie acumula de um modo geral, elevadas concentrações de zinco sem apresentar quaisquer sintomas de fitotoxicidade. Estudos realizados por Sridhar *et al.*, 2005, mostraram que esta planta pode acumular até 17 000 mg Zn kg⁻¹ sem sofrer reduções na sua produção de matéria seca. Contudo, concentrações elevadas deste elemento na espécie *Brassica juncea* (L.) Czern, podem conduzir a mudanças estruturais ao nível da raiz, hastes e folhas, assim como alteração das características fisiológicas e morfológicas das mesmas (Sridhar *et al.*, 2005; Singh e Sinha, 2005). No nosso estudo podemos verificar que as concentrações de zinco encontradas na raiz e parte aérea da *Brassica juncea* (L.) Czern foram em média 60 e 40 mg kg⁻¹, respectivamente. Valores estes muito inferiores aos registados na bibliografia para esta planta, este resultado pode dever-se à baixa biodisponibilidade do zinco nas misturas (< 40 mg Kg⁻¹).

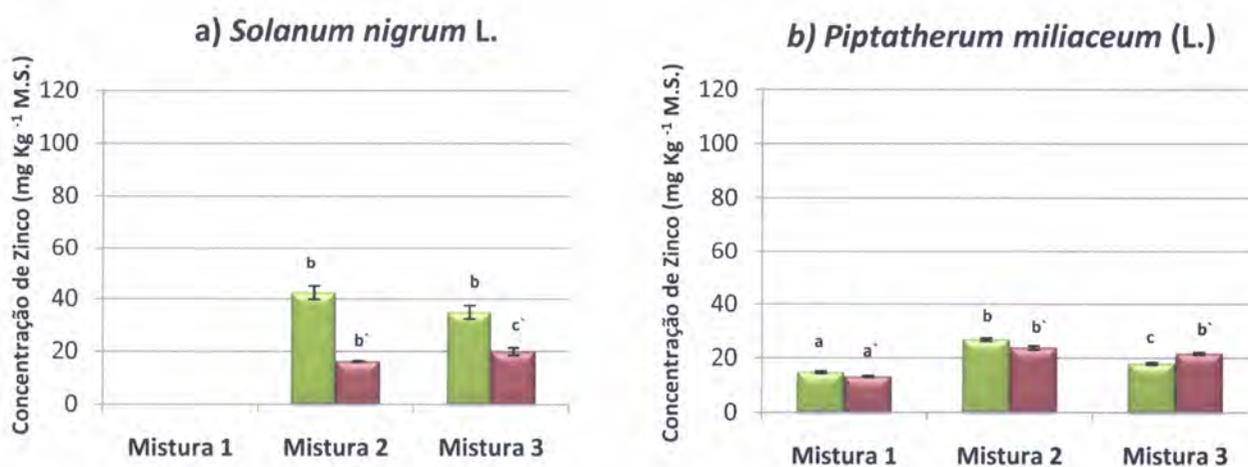
Observando a **figura 4.10.**, podemos verificar que a espécie que apresentou maior concentração de zinco na raiz foi a *Spergularia purpurea* (Persoon) G. Don fil., sendo a *Solanum nigrum* L. aquela que apresentou maiores teores na parte aérea. De uma forma geral verificou-se uma diminuição na acumulação de zinco na raiz, na presença de ambos os correctivos, relativamente à mistura 1. Este resultado pode advir de alguma imobilização do zinco pela matéria orgânica durante o decorrer do ensaio embora os resultados obtidos por extracção das misturas com EDTA não sustentem esta

hipótese. Este facto pode dever-se ao extractante utilizado não simular totalmente o que a planta tem como biodisponível nas misturas.

Mina da Mostardeira

Tal como se pode observar na **figura 4.5.**, o zinco encontra-se biodisponível em baixas concentrações ($<10 \text{ mg Kg}^{-1}$), nas várias misturas, sendo a concentração total determinada na mistura original solo:escombreira no início do ensaio de 32 mg Kg^{-1} .

Analisando os gráficos da **figura 4.11. (Anexo VIII c)** é possível verificar que as espécies que apresentam concentrações médias de zinco mais elevadas nos tecidos vegetais são a *Brassica juncea* (L.) Czern, seguida da *Solanum nigrum* L., sendo a *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss. a espécie que acumulou menores concentrações de zinco nos seus tecidos vegetais. Uma redução significativa na concentração de zinco na raiz e parte aérea da *Brassica juncea* (L.) Czern, foi observada para as misturas com ambos os correctivos, relativamente à mistura só com adição do correctivo mineral (mistura 1). Os resultados obtidos para a *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss. podem justificar-se pelo facto de em qualquer uma das misturas a concentração de zinco nos tecidos ser muito inferior ao valor considerado fitotóxico para a generalidade das plantas e o zinco ser um micronutriente vegetal.



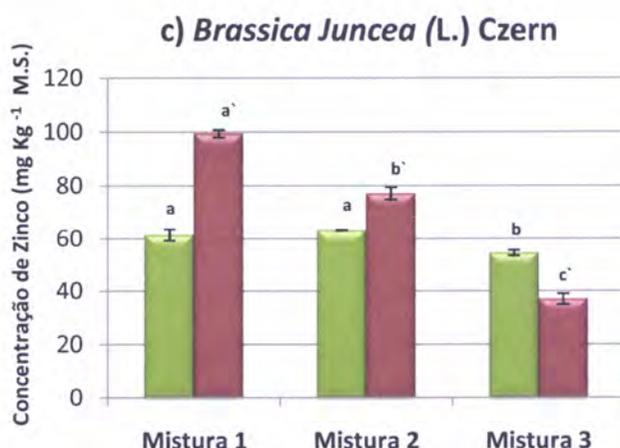


Figura 4.11. Concentração de zinco (mg Kg^{-1} M.S.) obtida para a parte aérea (■) e raiz (■) das plantas **a) *Solanum nigrum* L., b) *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss.; e c) *Brassica juncea* (L.) Czern**, 90 dias após transplante. Letras diferentes significam que os valores são significativamente diferentes ($p \leq 0.05$).

Mistura 1: solo: escombreira (1:1) + correctivo mineral (RIMs); **Mistura 2:** solo: escombreira (1:1) + composto + correctivo mineral (RIMs); **Mistura 3:** solo: escombreira (1:1) + composto + óxido de cálcio. M.S. = matéria seca.

Tabela 4.14. Factores de bioacumulação para a parte aérea (FBa), e para a raiz (FBr) e o factor de transporte (FT) para o zinco, relativamente às diferentes espécies de plantas em estudo para a mina da Mostardeira (média \pm erro padrão).

Espécie	Mistura	FBa	FBr	FT
<i>Solanum nigrum</i> L.	1	-	-	-
	2	4.16 \pm 0.24	1.60 \pm 0.03	2.61 \pm 0.15
	3	3.61 \pm 0.26	2.05 \pm 0.14	1.76 \pm 0.09
<i>Piptatherum miliaceum</i> (L.) Coss.	1	4.95 \pm 0.13	4.42 \pm 0.10	1.12 \pm 0.04
	2	2.61 \pm 0.05	2.33 \pm 0.07	1.12 \pm 0.06
	3	1.87 \pm 0.05	2.24 \pm 0.04	0.83 \pm 0.02
<i>Brassica juncea</i> (L.) Czern	1	20.49 \pm 0.71	33.12 \pm 0.47	0.62 \pm 0.02
	2	6.20 \pm 0.01	7.56 \pm 0.22	0.82 \pm 0.02
	3	5.63 \pm 0.11	3.81 \pm 0.21	1.48 \pm 0.12

A partir da análise da **tabela 4.14.**, podemos verificar que em todas as espécies foram encontrados valores de FT superiores a 1, consoante a mistura, o que indica uma elevada capacidade das plantas para a translocação deste elemento. Os valores mais

elevados deste parâmetro foram no entanto observados para a *Solanum nigrum* L. Os valores mais elevados de FBa foram obtidos para a *Brassica juncea* (L.) Czern (20.49±0.71).

Foi novamente observado para o zinco, o mesmo comportamento da *Solanum nigrum* L. em relação ao cobre, i.e. maiores concentrações de zinco foram registadas na parte aérea da planta relativamente à raiz, o que se traduziu em valores de FT de 2.61±0.15 e 1.76±0.09 para as misturas 2 e 3, respectivamente. Os valores de concentração de zinco registados para esta planta ficam, no entanto, muito aquém dos observados por outros autores nomeadamente valores superiores a 3000 mg kg⁻¹ na raiz e parte aérea (Marques *et al.*, 2006).

Dos resultados obtidos podemos dizer que as baixas concentrações de zinco na parte aérea da *Solanum nigrum* L., juntamente com a moderada capacidade de translocação do elemento no interior da planta, são bons indicativos para a utilização desta planta em fitoestabilização.

4.4.2.3. Manganês

Mina da Tinoca

O manganês é um micronutriente essencial às plantas. Contudo, à semelhança de outros elementos, quando presente em elevadas concentrações, pode revelar-se tóxico para as espécies vegetais. A concentração normal de manganês na matéria seca, pode variar entre 20 e 500 mg Kg⁻¹, embora excepcionalmente possa exceder os 1000 mg Kg⁻¹ (Reeves e Baker, 2000; De Varennes, 2003; Xue *et al.*, 2004), sendo grandemente alterada a extensão da sua fitotoxicidade, de acordo com a espécie vegetal e as características físico-químicas do solo de suporte. Contudo, Kabata – Pendias e Mukerjee, 2007 consideram entre 400 e 1000 mg Kg⁻¹, o intervalo de concentração ao longo do qual a maioria das espécies de plantas apresenta sintomas de fitotoxicidade a este elemento, salientando no entanto, que a maioria das plantas é afectada por uma concentração de manganês nos tecidos vegetais próxima dos 500 mg Kg⁻¹.

A partir da análise dos gráficos da **figura 4.12. (Anexo VIII d)** é possível verificar que este elemento apresenta um comportamento bastante variável de espécie para espécie, tanto no que diz respeito à concentração nos tecidos da parte aérea e raiz, como ao nível das diferentes misturas. Assim, enquanto a espécie *Solanum nigrum* L., apresentou concentrações mais elevadas de manganês na parte aérea (>500 mg Kg⁻¹), as restantes espécies (*Piptatherum miliaceum* (L.) Coss., *Brassica juncea* (L.) Czern e *Spergularia purpurea* (Persoon) G. Don fil) apresentaram um comportamento oposto, com concentrações mais elevadas deste elemento na raiz. Comportamento semelhante à *Solanum nigrum* L., foi também descrito por Peng *et al.*, 2008 para a espécie *Phytolacca Americana* L., a qual apresentou uma concentração média de 2198 mg Kg⁻¹ na parte aérea e 80.4 mg Kg⁻¹ na raiz.

De acordo com Kabata – Pendias e Pendias 2001, a concentração de manganês pode variar grandemente entre a parte aérea e a raiz, consoante as diferentes espécies de plantas. De acordo com alguns estudos, são verificadas concentrações mais elevadas deste elemento na parte aérea, enfatizando a elevada translocação do manganês no interior da planta (Heenan e Campbell, 1980; Godo e Reisenauer, 1980; Xue *et al.*, 2004; Branquinho *et al.*, 2007; Gabrielli dos Santos e Rodella, 2007), outros autores no entanto, salientam uma maior acumulação deste elemento na raiz (Peng *et al.*, 2008; Wang *et al.*, 2008). Ao nível celular, o excesso de manganês pode ser armazenado nos

vacúolos (González, e Lynch, 1999; Fernando, *et al.*, 2006; Dučić e Polle., 2007), parede celular (Hernández, *et al.*, 1998; Lytle *et al.*, 1996), e possivelmente, cloroplastos (Lidon e Teixeira, 2000; Ferroni *et al.*, 2004) dependendo da espécie vegetal. Estudos realizados por diferentes autores (González *et al.*, 1998; Lidon *et al.*, 2000; Kepova *et al.*, 2004) sugerem ainda que concentrações excessivas de manganês nos tecidos vegetais, podem induzir stress oxidativo, catalizando a oxidação de Fe^{2+} fisiologicamente activo para Fe^{3+} sob formas inactivas.

Da avaliação da **figura 4.12.** podemos ainda concluir que foram observadas reduções significativas ($p < 0.05$, **Anexo VIII d**)), nas concentrações de manganês da raiz e parte aérea, das plantas desenvolvidas nas mistura 2 e 3, relativamente à mistura 1, para todas as espécies em estudo. Esta diminuição pode estar relacionada com a presença de composto orgânico nas misturas 2 e 3. Estudos realizados por Gabrielli dos Santos e Rodella 2007, mostraram que a aplicação de correctivo orgânico a um solo contaminado, permitiu a redução do teor médio disponível de manganês para 50% do valor original, antes da adição de material orgânico. Este efeito não foi no entanto visível no nosso estudo (ver **figura 4.4.**), i.e. a extracção das misturas com EDTA não mostrou uma redução da biodisponibilidade do elemento com a presença do composto orgânico. Este facto conduz novamente à conclusão que a extracção do metal pelo EDTA 0.05 M, não traduz exactamente aquilo que está efectivamente biodisponível para a planta. No entanto a afinidade do manganês para a matéria orgânica é pequena, quando comparada à do zinco ou cobre, devendo ser afectada em menor extensão (McGrath *et al.*, 1988; Gabrielli dos Santos e Rodella, 2007).

Tal como já referido anteriormente, a espécie *Solanum nigrum* L. apresentou um comportamento diferente das restantes espécies, com uma concentração mais elevada deste elemento na parte aérea, em qualquer uma das misturas estudadas. Salienta-se contudo, uma redução significativa ($p < 0.05$, **Anexo VIII d**)) da concentração de manganês da mistura 1 para a mistura 3. A maior acumulação deste elemento na parte aérea desta planta traduziu-se em valores de FT > 1.5 (**tabela 4.15.**). A *Solanum nigrum* L. registou para a parte aérea (mistura 1) concentrações de 574.6 ± 2.9 g kg⁻¹, enquanto as restantes espécies registaram valores ≤ 200 mg kg⁻¹. Esta maior acumulação nos tecidos da parte aérea traduziu-se em valores de FBa de 6.42 ± 0.03 na mistura 1 (**tabela 4.15.**). Este comportamento sugere assim que esta espécie poderá ter capacidade para a fitoextracção de manganês. Estudos realizados por Xue *et al.*, 2004 mostraram valores de FBa para a hiperacumuladora *Phytolacca acinosa* Roxb. (Phytolaccaceae) muito

inferiores (0.14-0.25) aos valores registados no nosso estudo. Neste estudo a hiperacumuladora *Phytolacca acinosa* apresentou, no entanto concentrações de manganês nas folhas no intervalo de 12070 a 19300 mg kg⁻¹, quando desenvolvida em solos contendo concentrações de manganês de 79010 e 100400 mg kg⁻¹, respectivamente. Resultados similares foram também obtidos por Peng *et al.*, 2008 e Min *et al.*, 2007 com a hiperacumuladora *Phytolacca Americana L.* Assim, estudos em solos com contaminação superior neste metal serão necessários para entender se esta planta conseguirá concentrar nos seus tecidos teores de manganês superiores a 10 000 mg kg⁻¹ (concentração a partir da qual se define hiperacumulação deste metal). Deve no entanto ressaltar-se que apesar da concentração total de manganês na mistura original solo:escombreira, ser de 674 mg kg⁻¹, a biodisponibilidade deste metal na mistura 1 foi inferior a 100 mg kg⁻¹, no início do ensaio (T0).

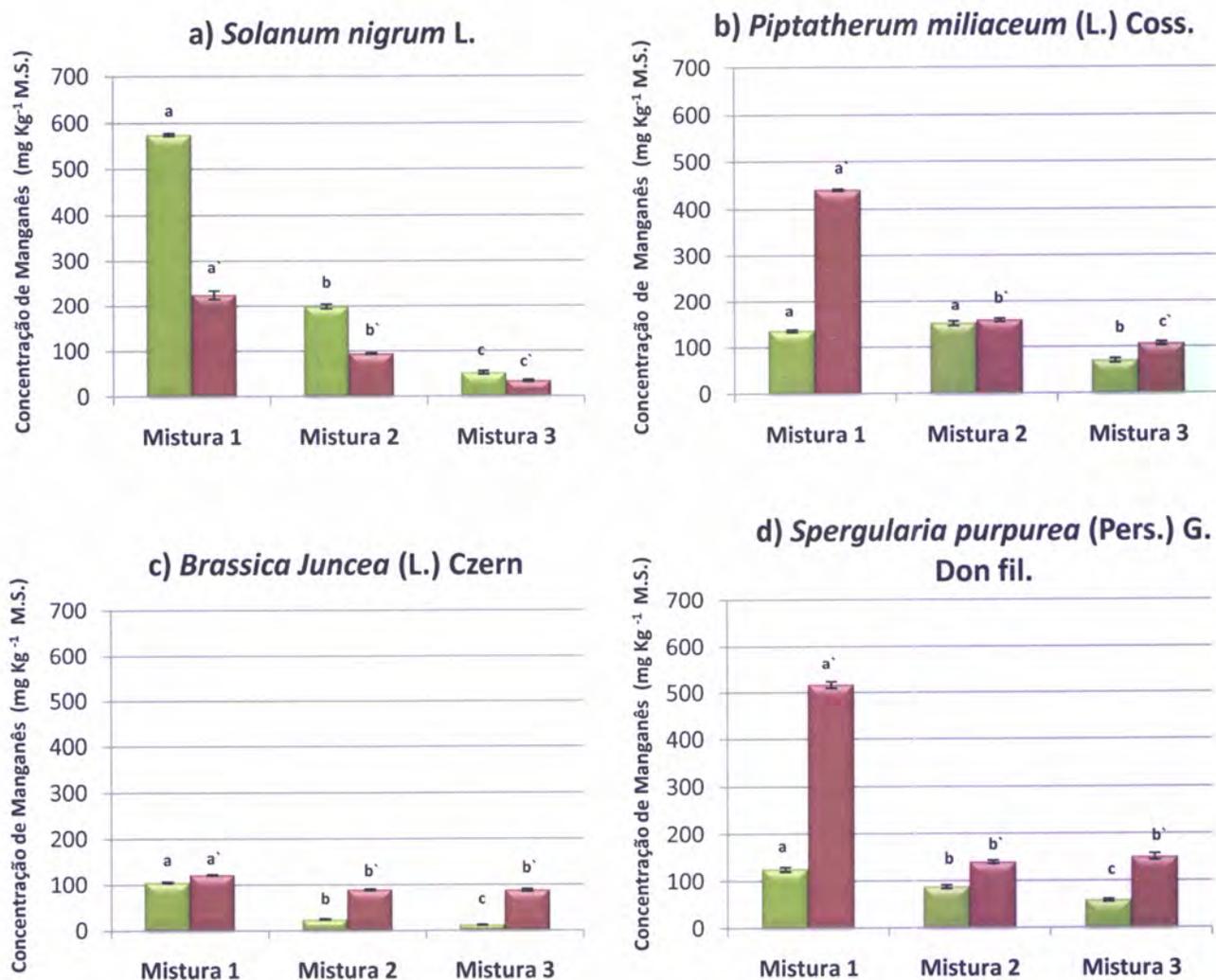


Figura 4.12. Concentração de ferro (mg Kg^{-1} MS) obtida para a parte aérea (■) e raiz (■) das plantas **a)** *Solanum nigrum* L., **b)** *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss.; **c)** *Brassica juncea* (L.) Czern e **d)** *Spergularia purpurea* (Persoon) G. Don Fil., 90 dias após transplante (mina da Tinoca). Letras diferentes significam que os valores são significativamente diferentes ($p \leq 0.05$).

Mistura 1: solo: escombreira (1:1) + correctivo mineral (RIMs); **Mistura 2:** solo: escombreira (1:1) + composto + correctivo mineral (RIMs); **Mistura 3:** solo: escombreira (1:1) + composto + óxido de cálcio. MS = matéria seca.

Tabela 4.15. Factores de bioacumulação para a parte aérea (FBa), e para a raiz (FBr) e o factor de transporte (FT) para o manganês, relativamente às diferentes espécies de plantas em estudo para a mina da Tinoca.

Espécie	Mistura	FB _a	FB _r	FT
<i>Solanum nigrum</i> L.	1	6.42±0.03	2.51±0.11	2.55±0.13
	2	1.92±0.05	0.92±0.01	2.10±0.03
	3	0.42±0.05	0.27±0.02	1.55±0.16
<i>Piptatherum miliaceum</i> (L.) Coss.	1	1.50±0.03	4.93±0.02	0.30±0.01
	2	1.45±0.05	1.52±0.04	0.95±0.02
	3	0.58±0.04	0.87±0.03	0.66±0.04
<i>Brassica juncea</i> (L.) Czern	1	1.18±0.02	1.36±0.01	0.86±0.01
	2	0.24±0.01	0.87±0.02	0.27±0.01
	3	0.10±0.00	0.72±0.02	0.14±0.01
<i>Spergularia purpurea</i> (Persoon) G. Don fil	1	1.40±0.05	5.77± 0.08	0.24±0.01
	2	0.85±0.04	1.36± 0.03	0.62±0.02
	3	0.47±0.02	1.23± 0.05	0.39±0.03

Mina da Mostardeira

Para a mina da Mostardeira, como é possível verificar através dos gráficos da **figura 4.13. (Anexo VIII d)**, os teores mais elevados de manganês foram mais uma vez observados para a espécie *Solanum nigrum* L. (parte aérea). Este facto traduziu-se novamente para esta planta em valores de $FT = 4.77 \pm 0.09$, para a mistura 3 (**tabela 4.16.**).

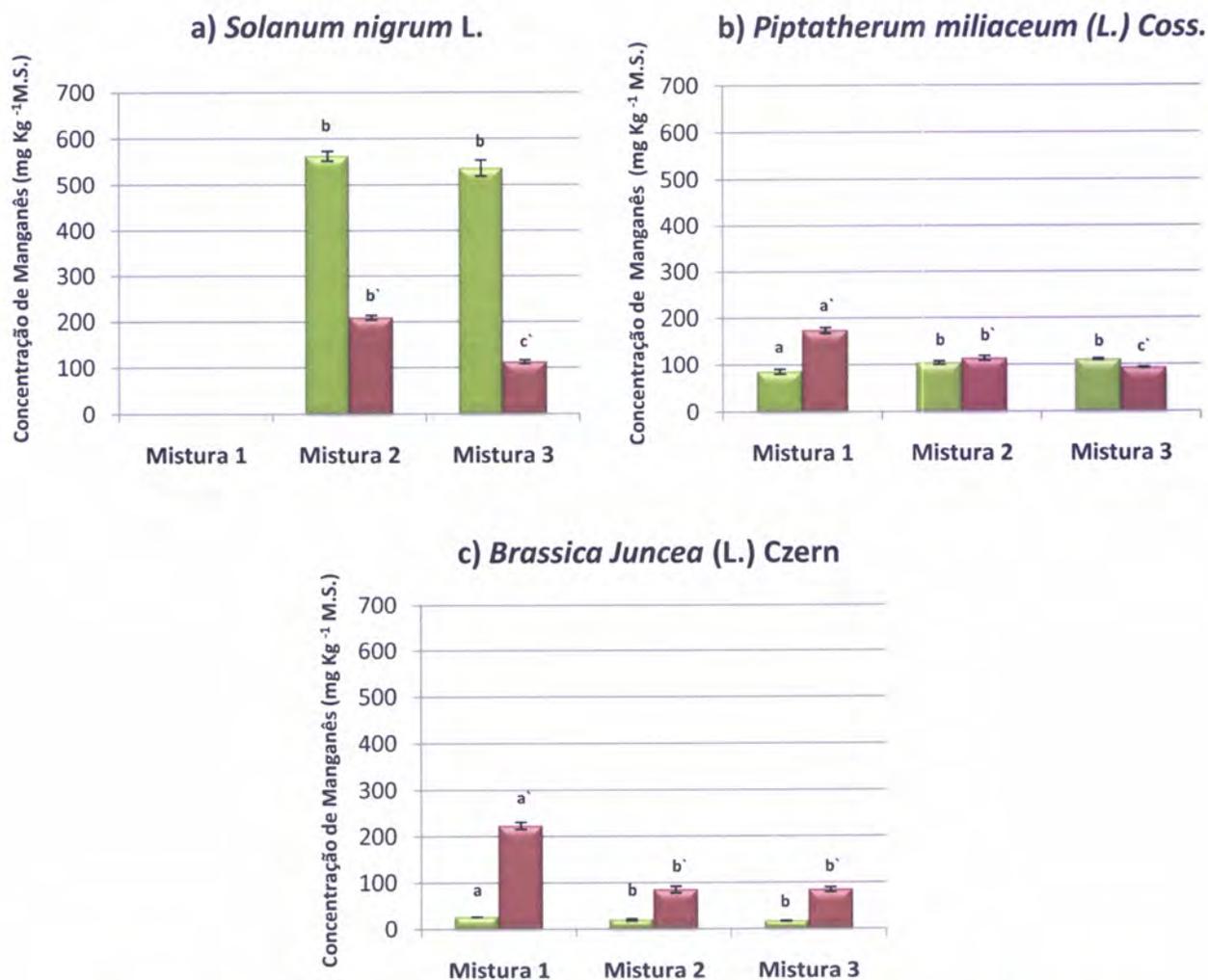


Figura 4.13. Concentração de ferro (mg Kg^{-1} M.S.) obtida para a parte aérea (■) e raiz (■) das plantas **a) *Solanum nigrum* L., b) *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss.; c) *Brassica juncea* (L.) Czern e d) *Spergularia purpurea* (Persoon) G. Don Fil., 90 dias após transplante (mina da Mostardeira). Letras diferentes significam que os valores são significativamente diferentes ($p \leq 0.05$). **Mistura 1:** solo: escombreira (1:1) + correctivo mineral (RIMs); **Mistura 2:** solo: escombreira (1:1) + composto + correctivo mineral (RIMs); **Mistura 3:** solo: escombreira (1:1) + composto + óxido de cálcio. **M.S.** = matéria seca.**

Tabela 4.16. Factores de bioacumulação para a parte aérea (FBa), e para a raiz (FBr) e o factor de transporte (FT) para o manganês, relativamente às diferentes espécies de plantas em estudo para a mina da Mostardeira (média \pm erro padrão).

Espécie	Mistura	FB _a	FB _r	FT
<i>Solanum nigrum</i> L.	1	-	-	-
	2	9.04 \pm 0.17	3.35 \pm 0.08	2.70 \pm 0.07
	3	6.05 \pm 0.19	1.27 \pm 0.05	4.77 \pm 0.09
<i>Piptatherum miliaceum</i> (L.) Coss.	1	1.71 \pm 0.10	3.50 \pm 0.14	0.49 \pm 0.02
	2	1.67 \pm 0.06	1.83 \pm 0.09	0.91 \pm 0.06
	3	1.25 \pm 0.02	1.05 \pm 0.01	1.20 \pm 0.02
<i>Brassica juncea</i> (L.) Czern	1	0.55 \pm 0.01	4,46 \pm 0.15	0.12 \pm 0.00
	2	0.33 \pm 0.04	1,37 \pm 0.11	0.24 \pm 0.02
	3	0.20 \pm 0.01	0,96 \pm 0.06	0.21 \pm 0.01

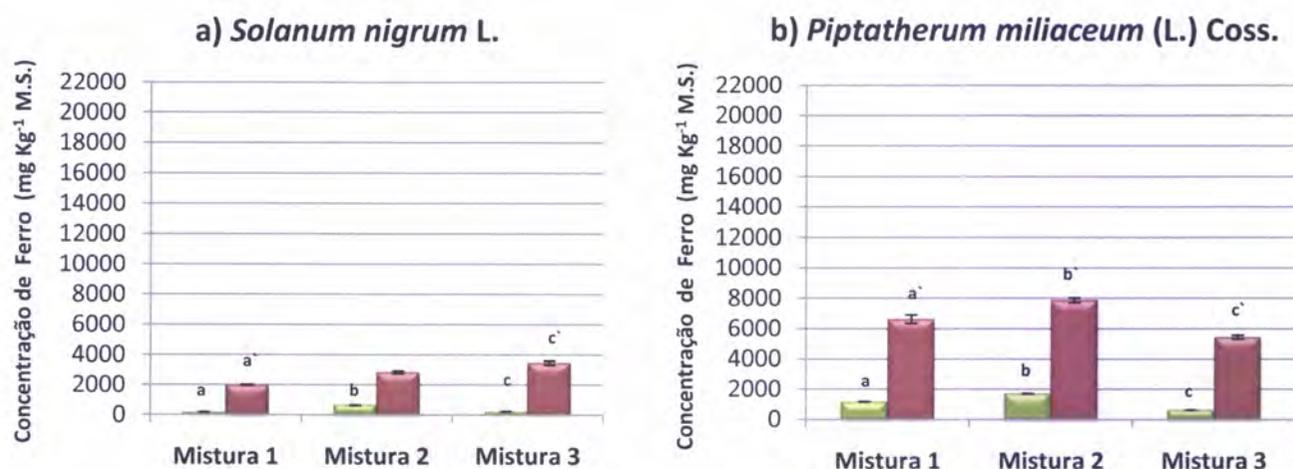
Estes resultados i.e. maior acumulação do elemento na parte aérea em relação à raiz, por parte da *Solanum nigrum* L., com teores nas folhas superiores a 500 mg kg⁻¹, para ambas as misturas, pode traduzir novamente a capacidade desta planta para a fitoextração deste metal em solos moderadamente contaminados.

Valores de FT >1 foram também observados para a *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss, na mistura 3 embora com concentrações de manganês nos tecidos da parte aérea muito inferiores aos observados para a *Solanum nigrum* L. Apesar da contaminação em manganês nesta mina (225 mg kg⁻¹) ser inferior à registada na mina da Tinoca (674 mg kg⁻¹), quer a *Solanum nigrum* L. quer a *Piptatherum miliaceum* (L.) apresentaram valores de FBa muito superiores aos registados anteriormente, em qualquer uma das misturas, mostrando a maior capacidade de captação do manganês por estas espécies nesta mina.

4.4.2.4. Ferro

Mina da Tinoca

Tal como já foi referido na **secção 4.1.**, não é muito vulgar nem problemática a presença de elevados teores de ferro nos tecidos das plantas. Contudo, de acordo com a literatura é possível as plantas apresentarem sintomas de fitotoxicidade em ferro, que diferem de acordo com a espécie e o estado vegetativo. Assim, segundo Kabata – Pendias e Pendias, 2001 e Kabata – Pendias e Mukerjee 2007, teores acima de 1000 mg Kg^{-1} (3 a 6 vezes mais elevados que o índice de ferro em plantas saudáveis), são considerados fitotóxicos para a parte aérea da maioria das espécies vegetais. Observando os gráficos da **figura 4.14. (Anexo VIII e)** verificamos que concentrações de ferro consideravelmente superiores ao valor referenciado, foram observadas para a *Spergularia purpurea* (Persoon) G. Don fil. (mistura 1) e *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss., o que evidencia a capacidade de acumulação deste metal na parte aérea destas duas espécies de plantas. Nenhuma destas plantas mostrou, no entanto ao longo do ensaio, quaisquer sintomas de fitotoxicidade em ferro. Ainda através da análise dos gráficos da **figura 4.14.**, é possível verificar que o ferro se encontra em concentrações muito mais elevadas na raiz, do que na parte aérea das diferentes espécies em estudo, evidenciando uma fraca translocação deste elemento no interior das plantas. Este facto pode ser confirmado na **tabela 4.17.**, onde são apresentados os factores de bioacumulação para a parte aérea (FBA), e para a raiz (FBR) e o factor de transporte (FT) para o ferro, relativamente às diferentes espécies de plantas.



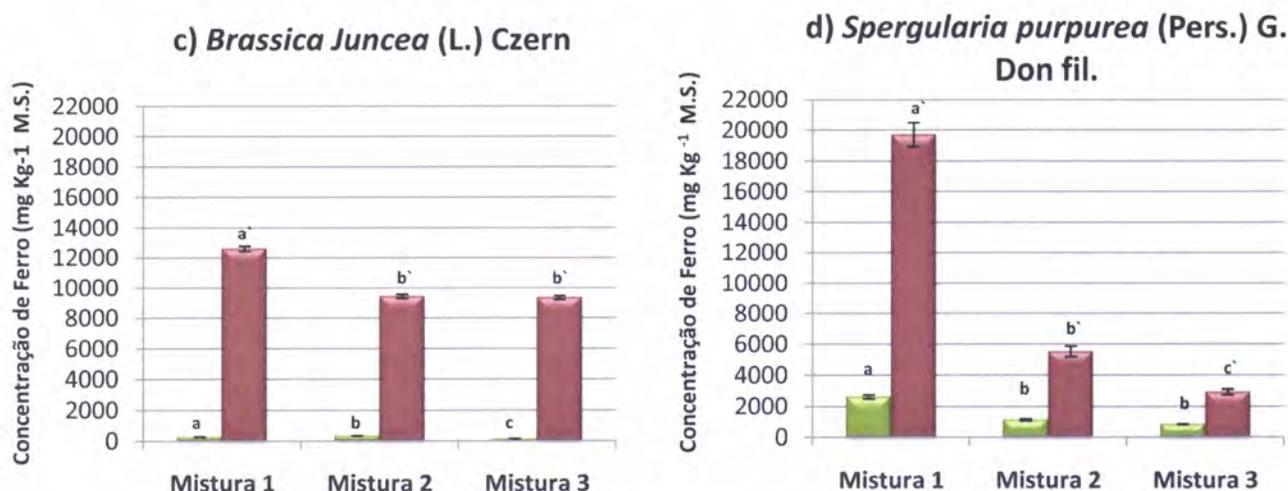


Figura 4.14. Concentração de ferro (mg Kg⁻¹ MS) obtida para a parte aérea (■) e raiz (■) das plantas a) *Solanum nigrum* L., b) *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss.; c) *Brassica juncea* (L.) Czern e d) *Spergularia purpurea* (Persoon) G. Don Fil., 90 dias após transplante (mina da Tinoca). Letras diferentes significam que os valores são significativamente diferentes ($p \leq 0.05$).

Mistura 1: solo: escombreira (1:1) + correctivo mineral (RIMs); **Mistura 2:** solo: escombreira (1:1) + composto + correctivo mineral (RIMs); **Mistura 3:** solo: escombreira (1:1) + composto + óxido de cálcio. MS = matéria seca.

Tabela 4.17. Factores de bioacumulação para a parte aérea (FBa), e para a raiz (FBr) e o factor de transporte (FT) para o ferro, relativamente às diferentes espécies de plantas em estudo para a mina da Mostardeira (média \pm erro padrão).

Espécie	Mistura	FBa	FBr	FT
<i>Solanum nigrum</i> L.	1	0.81 \pm 0.02	8.83 \pm 0.13	0.09 \pm 0.00
	2	2.39 \pm 0.08	10.47 \pm 0.34	0.23 \pm 0.02
	3	0.82 \pm 0.01	12.02 \pm 0.50	0.07 \pm 0.00
<i>Piptatherum miliaceum</i> (L.) Coss.	1	5.20 \pm 0.55	29.29 \pm 1.24	0.18 \pm 0.01
	2	6.29 \pm 0.34	29.03 \pm 0.56	0.22 \pm 0.01
	3	2.20 \pm 0.13	18.88 \pm 0.43	0.12 \pm 0.00
<i>Brassica juncea</i> (L.) Czern	1	1.20 \pm 0.05	55.65 \pm 0.79	0.02 \pm 0.00
	2	1.26 \pm 0.06	34.85 \pm 0.50	0.04 \pm 0.00
	3	0.53 \pm 0.02	32.43 \pm 0.62	0.02 \pm 0.00
<i>Spergularia purpurea</i> (Persoon) G. Don fil	1	11.64 \pm 0.56	87.09 \pm 3.48	0.13 \pm 0.00
	2	4.15 \pm 0.19	20.42 \pm 1.26	0.20 \pm 0.02
	3	2.88 \pm 0.06	10.20 \pm 0.63	0.28 \pm 0.02

A *Spergularia purpurea* (Persoon) G. Don fil. foi assim a espécie que registou os maiores valores para a concentração de ferro nos tecidos da raiz e parte aérea e consequentemente os maiores índices de FB_a e FB_r . Nesta espécie foi ainda observada uma redução significativa ($p < 0.05$, **Anexo VIII e**) na concentração de ferro da raiz e parte aérea das plantas, desenvolvidas nas misturas 2 e 3 relativamente à mistura 1 (**figura 4.13.**). Resultados similares foram também obtidos para a *Brassica juncea* (L.) Czern. Este resultado pode dever-se à presença do correctivo orgânico nas misturas 2 e 3, cuja adição provocou de uma forma geral um aumento na produção de biomassa de ambas as espécies. De facto, a adição de matéria orgânica ao solo sob diversas formas (ex. lamas residuais urbanas, resíduos orgânicos compostados), pode aumentar a taxa de desenvolvimento e consequentemente a produção de biomassa das plantas (Pietz *et al.*, 1989; Pichtel *et al.*, 1994; Stoltz e Greger, 2002; Forsberg e Ledin, 2006; Forsberg *et al.*, 2009).

A bibliografia revela que a aplicação por exemplo, de matéria orgânica sob a forma de lamas residuais urbanas em resíduos provenientes da extracção mineira tem vindo a aumentar, dado que a disposição final deste tipo de resíduos orgânicos representa um grave problema ambiental enquanto as áreas utilizadas para a deposição de resíduos mineiros provenientes de minas abandonadas também aumenta. No entanto, o efeito da aplicação de resíduos orgânicos, na mobilidade e biodisponibilidade dos metais para as plantas presentes no solo ou nos resíduos mineiros, é um assunto muito importante sob o ponto de vista ambiental (Forsberg *et al.*, 2009). Embora se saiba que a adição de matéria orgânica sólida (ex. lamas residuais urbanas, resíduos orgânicos compostados) pode conduzir à imobilização dos metais (Bahaminyakamwe *et al.*, 2006; Forsberg *et al.*, 2009), vários estudos têm demonstrado que existe um risco no aumento da solubilidade e absorção dos metais pelas plantas, devido à formação de complexos solúveis entre o metal e a matéria orgânica dissolvida presente no material orgânico adicionado (Minnich *et al.*, 1987; McBride, 1989; Ahumada *et al.*, 2001; Parker *et al.*, 2001; Inaba e Takenaka, 2005; Schwab *et al.*, 2006; Ashworth e Alloway, 2007; Forsberg *et al.*, 2009).

A afinidade dos metais pela fracção solúvel ou sólida dos resíduos orgânicos adicionados depende do pH e da presença de outros iões, os quais podem alterar a competição para os locais reactivos das moléculas orgânicas e/ou ajustar a sua carga efectiva (Temminghoff *et al.*, 1994; Jordan *et al.*, 1997; Impellitterri *et al.*, 2002; Ashworth e Alloway, 2007; Forsberg *et al.*, 2009). Aniões orgânicos como o citrato e o

malato são potenciais complexantes de ferro no solo e podem induzir a dissolução de oxi-hidróxidos de ferro previamente indisponíveis (Inaba *et al.*, 2005). Assim, a diminuição observada na concentração de ferro nos tecidos vegetais em especial da *Spergularia purpurea* (Persoon) G. Don fil. na presença de composto orgânico, poderá ser resultante quer do maior desenvolvimento vegetativo obtido nas misturas 2 e 3 quer de alguma imobilização deste micronutriente na fase sólida da matéria orgânica adicionada.

Uma menor absorção de ferro pelo sorgo, desenvolvido em solução hidropónica na presença de matéria orgânica, foi também observada por Pinto *et al.*, 2004.

A *Solanum nigrum* L. foi a espécie que apresentou menor capacidade de absorção para o ferro ao contrário da *Brassica juncea* (L.) Czern e da *Spergularia purpurea* (Persoon) G. Don fil., que acumularam na matéria seca da raiz $12600 \pm 179 \text{ mg kg}^{-1}$ e $19717 \pm 786 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente, quando desenvolvidas apenas na presença de correctivo mineral alcalinizante (RIMs). Embora não esteja estabelecido nenhum limite para a hiperacumulação de ferro pelas plantas é de registar que estes valores são muito superiores aos encontrados por outros autores em estudos onde se avaliou a capacidade de acumulação de ferro da espécie *Plantago almogravensis*. Os nossos resultados indicam assim, que quer a *Brassica juncea* (L.) Czern quer a *Spergularia purpurea* (Persoon) G. Don fil., são espécies capazes de se desenvolver e estabilizar áreas cobertas com crostas superficiais de sesquióxidos que podem gerar grandes quantidades de ferro biodisponível.

Peng *et al.*, 2008 observaram uma correlação significativa entre a concentração de ferro e a concentração de manganês na parte aérea da espécie *Phytolacca Americana* L., verificando que em situações em que a espécie vegetal apresentava elevadas concentrações de manganês ($>500 \text{ mg Kg}^{-1}$), as concentrações de ferro estavam dentro do intervalo normal descrito por Reeves e Baker, 2000 ($60\text{-}600 \text{ mg Kg}^{-1}$) sendo a razão das concentrações Fe/Mn nas folhas inferior a 0.8. De acordo com Kabata Pendias e Pendias 1992, a razão Fe/Mn nos tecidos vegetais deve estar entre 1.5 e 2.5. A baixa razão Fe/Mn na espécie *Phytolacca Americana* L., mostrou que estas plantas possuem uma capacidade elevada para a captação selectiva de manganês do solo. A avaliação dos nossos resultados permitiu, no entanto concluir que na maioria dos casos a razão das concentrações Fe/Mn, na parte aérea das plantas, foi superior a 1.5 (com um valor máximo de 21.0), demonstrando assim que nenhuma das espécies estudadas apresentou um potencial elevado para a absorção selectiva do manganês a partir das misturas.

Mina da Mostardeira

As espécies que apresentaram nesta mina maiores concentrações de ferro na raiz foram a *Brassica juncea* (L.) Czern e a *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss., dado que nesta mina não se estudou a *Spergularia purpurea* (Persoon) G. Don fil (**figura 4.15, Anexo VIII e**). A *Solanum nigrum* L., foi a espécie que apresentou menor acumulação de ferro nos tecidos da raiz e parte aérea com concentrações inferiores a 2000 mg Kg⁻¹, ao contrário das outras duas espécies que apresentaram valores de concentração de ferro na raiz até 8000 mg Kg⁻¹ (**figura 4.15.**). Os maiores teores de ferro foram sempre encontrados na raiz o que se traduziu em valores de FT inferiores a 1 (**tabela 4.18.**).

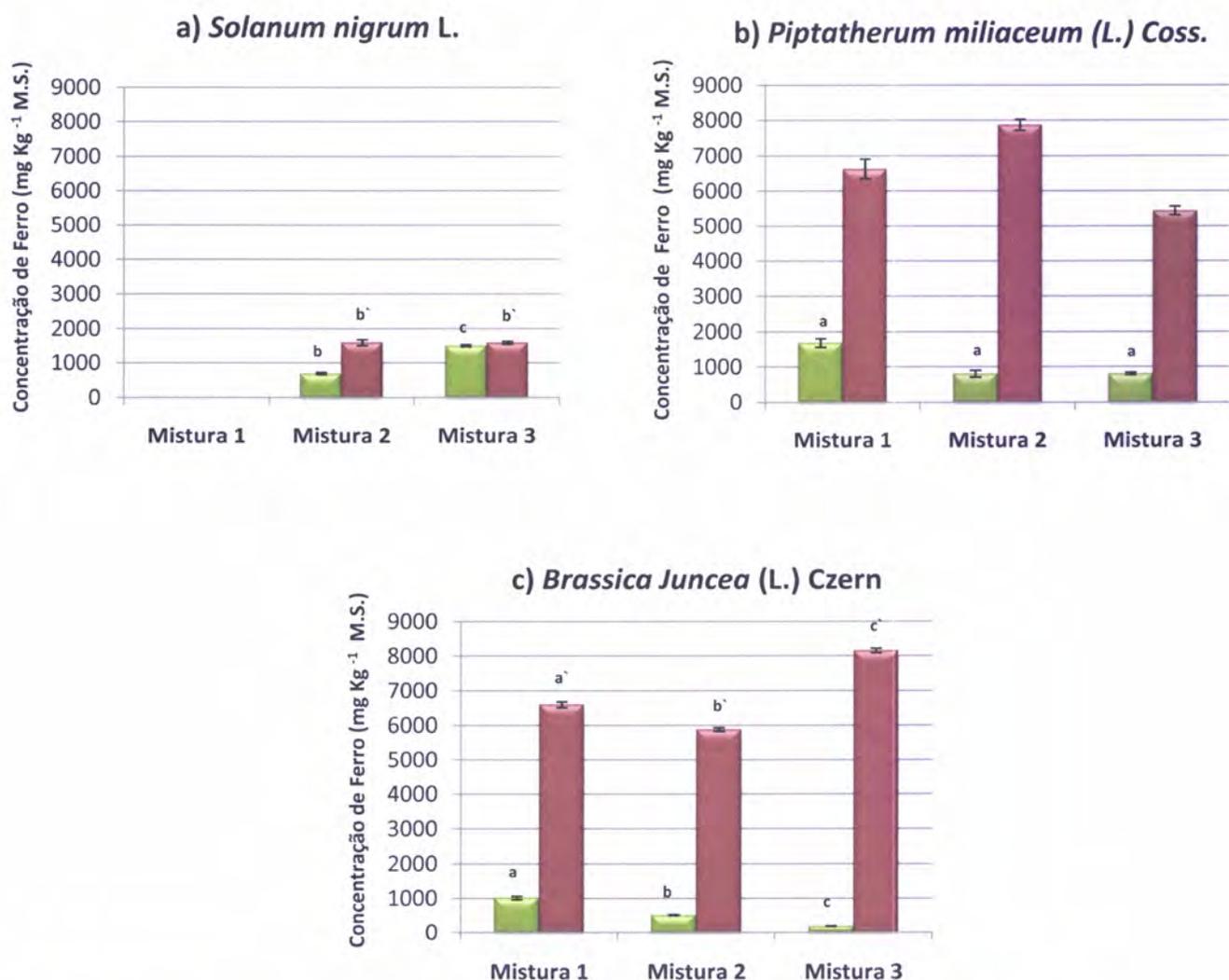


Figura 4.15. Concentração de ferro (mg Kg⁻¹ M.S.) obtida para a parte aérea (■) e raiz (■) das plantas **a) *Solanum nigrum* L., b) *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss. e c) *Brassica juncea* (L.) Czern.**, 90 dias após transplante (mina da Mostardeira). Letras diferentes significam que os valores são significativamente diferentes ($p \leq 0.05$).

Mistura 1: solo: escombreira (1:1) + correctivo mineral (RIMs); **Mistura 2:** solo: escombreira (1:1) + composto + correctivo mineral (RIMs); **Mistura 3:** solo: escombreira (1:1) + composto + óxido de cálcio.
M.S. = matéria seca.

Tabela 4.18. Factores de bioacumulação para a parte aérea (FB_a), e para a raiz (FB_r) e o factor de transporte (FT) para o ferro, relativamente às diferentes espécies de plantas em estudo para a mina da Mostardeira (média \pm erro padrão).

Espécie	Mistura	FB_a	FB_r	FT
<i>Solanum nigrum</i> L.	1	-	-	-
	2	0.20 \pm 0.01	0.46 \pm 0.03	0.44 \pm 0.01
	3	0.41 \pm 0.01	0.44 \pm 0.01	0.95 \pm 0.04
<i>Piptatherum miliaceum</i> (L.) Coss.	1	0.61 \pm 0.01	2.32 \pm 0.05	0.26 \pm 0.01
	2	0.23 \pm 0.00	1.08 \pm 0.01	0.21 \pm 0.01
	3	0.22 \pm 0.01	1.25 \pm 0.02	0.18 \pm 0.01
<i>Brassica juncea</i> (L.) Czern	1	0.37 \pm 0.02	2.40 \pm 0.03	0.15 \pm 0.01
	2	0.15 \pm 0.00	1.68 \pm 0.01	0.09 \pm 0.00
	3	0.05 \pm 0.00	2.24 \pm 0.02	0.02 \pm 0.00

Comparando os resultados obtidos para as duas minas podemos concluir que todas as plantas desenvolvidas na mina da Mostardeira apresentaram menores teores de ferro na raiz e parte aérea comparativamente aos valores obtidos para as plantas que cresceram nas misturas provenientes da mina da Tinoca.

A avaliação dos resultados permitiu ainda concluir que a razão das concentrações Fe/Mn na parte aérea das plantas, foi sempre superior a 1.5 (com um valor máximo de 37.5), demonstrando assim que nenhuma das espécies estudadas apresentou também nesta mina, um potencial elevado para a absorção selectiva do manganês a partir das misturas.



5. CONCLUSÃO

5. CONCLUSÃO

As escombreyras são um dos principais problemas ambientais em minas abandonadas e a sua remoção é quase sempre complicada devido à sua quantidade e ao seu elevado teor em metais pesados. Assim, o uso de plantas para uma fitoestabilização *in situ* pode ser interessante e uma opção com baixos custos. Para além disso, existem algumas espécies de plantas que estão adaptadas a estas condições e estão normalmente presentes nestes locais contaminados. Os resultados obtidos neste trabalho permitiram concluir que a correcção mineral e orgânica de misturas solo:escombreyra (1:1), caracterizadas por baixos valores de pH e elevadas concentrações de metais tóxicos, foi suficiente para melhorar as condições de desenvolvimento de várias espécies de plantas seleccionadas conduzindo à maior produção de biomassa, particularmente da parte aérea. É de referir que o desenvolvimento das plantas antes desta correcção (mineral e/ou orgânica) se mostrou inviável, o que nos permite concluir que medidas de atenuação e/ou diluição podem não ser suficientes para o desenvolvimento de espécies vegetais (mesmo autóctones) em zonas mineiras e respectivas envolventes, com as características das zonas em estudo.

As medidas de atenuação e a correcção mineral e orgânica permitiram um melhor desenvolvimento das plantas na Mina da Tinoca relativamente à Mina da Mostardeira. Para este resultado terão contribuído características físicas e químicas menos favoráveis ao desenvolvimento das plantas nesta última mina bem como os elevados teores de arsénio encontrados nas misturas.

Das espécies estudadas aquela que apresentou maior produção de biomassa vegetal foi a *Solanum nigrum* L., desenvolvida nas misturas da Mina da Tinoca, após a correcção da mistura solo:escombreyra (1:1) com os resíduos da indústria do mármore e composto orgânico.

Nenhuma das espécies vegetais estudadas cumpriu todos os critérios de hiperacumulação exigidos, para qualquer dos metais estudados. No entanto elevada tolerância e acumulação foi observada de uma forma geral para todas as espécies vegetais estudadas e todos os metais. As espécies de plantas estudadas embora não apresentem características de hiperacumulação e por isso não demonstrem potencial para aplicação em estratégias de fitoextração, forneceram uma boa ferramenta para o efeito de estabilização da superfície das zonas contaminadas com reduzido risco de

afectar a cadeia alimentar. O melhoramento da vegetação existente pode resultar numa opção de baixo custo para reduzir a erosão provocada pelo vento e pela água para além de poder reduzir a infiltração e lixiviação dos metais e melhorar a vertente paisagística do local.

A adição de matéria orgânica bem como o aumento do valor do pH das misturas solo:escombreira, influenciaram a solubilidade e biodisponibilidade dos metais presentes, condicionando a acumulação dos vários metais pelas diversas espécies de plantas. Para a maioria dos metais estudados a maior acumulação pelas plantas foi observada na raiz, sendo apenas uma pequena parte translocada para a parte aérea. Este facto traduziu-se em factores de transferência (FT) inferiores a 1, para a maioria dos metais e diferentes plantas. Os baixos valores de FT registados indicam um elevado potencial das espécies vegetais estudadas para fitoestabilizar zonas mineiras porque podem prevenir a entrada dos metais nos ecossistemas através da cadeia alimentar.

De acordo com a Agência de Protecção Ambiental dos Estados Unidos, os processos envolvidos na atenuação natural de solos contaminados incluem biodegradação, dispersão, diluição, estabilização química ou biológica, transformação e destruição do contaminante, entre outras. Embora os processos naturais de atenuação não possam substituir as tecnologias de remediação activa, estes podem ser uma opção importante para alguns locais dependendo de circunstâncias específicas. A destruição e forte imobilização são processos que visam o objectivo real de conter o contaminante relativamente perto da sua fonte, minimizando assim os riscos de exposição. A atenuação natural é usada principalmente para impedir os processos de contaminação natural, mas a implementação de processos envolvidos na remediação natural como a adição de matéria orgânica e/ou correctivos alcalinizantes pode ser um método de limpeza efectivo. Os resultados positivos obtidos neste trabalho, resultantes da aplicação de resíduos a misturas contaminadas, nomeadamente subprodutos da indústria do mármore e composto orgânico proveniente da compostagem de resíduos domésticos orgânicos, abre a possibilidade de atenuação de problemas ambientais associados à problemática das minas abandonadas “reciclando” resíduos. Os resíduos provenientes da indústria do processamento de mármore representam, em particular na região do Alentejo onde nos integramos, um problema ambiental sério que urge de soluções adequadas sob o ponto de vista ambiental. A aplicação deste tipo de resíduos com carácter alcalinizante na recuperação de zonas mineiras altamente poluídas é uma

solução sob o ponto de vista ambiental muito positiva. Por outro lado a valorização de compostados provenientes de resíduos domésticos é também uma opção muito fácil de implementar e economicamente viável.

Podemos assim concluir que os principais parâmetros chave no sucesso da implementação de um programa de remediação de solos impactados por actividade mineira, serão a selecção de espécies vegetais tolerantes ao metais presentes, estas deverão ser escolhidas preferencialmente de entre as espécies autóctones que ocorrem na envolvente da zona a remediar, bem como a selecção de correctivos minerais e orgânicos adequados, os quais poderão melhorar as condições do solo, permitindo a sobrevivência e o crescimento adequado das plantas e a fitoestabilização das zonas contaminadas.

Mais do que encontrar soluções para a recuperação das zonas referenciadas, foi ambição deste estudo, encontrar novas formas e métodos para recuperar áreas contaminadas pela actividade mineira, ou áreas poluídas com o mesmo tipo de contaminantes, designadamente metais. No entanto para validar os resultados obtidos será necessário a aplicação das estratégias de remediação aqui apresentadas, em ensaios de longo prazo em condições de campo.



6. BIBLIOGRAFIA

6. BIBLIOGRAFIA

Accioly, A.M.A; Siqueira, J.O. Contaminação química e biorremediação do solo. In: Novaes, R.F.; Alvarez, V.H.V., Schaefer, C.E.G.R. (Ed.) Tópicos em Ciência do Solo. Viçosa, M.G: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2000.p. 299-352.

Accioly, A.M.A; Siqueira, J.O.; Curi, N. e Moreira, F. M. S. (2004). SEÇÃO IX – Poluição do solo e qualidade ambiental. Amenização do calcário na toxidez de zinco e cádmio para mudas de *Eucalyptus camaldulensis* cultivadas em solo contaminado. R. Bras. Ci. Solo, 28:775-783.

Antoniadis, V. Alloway, B.J.(2002). Leaching of cadmium, nickel, and zinc down the profile of sewage sludge-treated soil. *Commum Soil Sci Plant Anal.* 33:273-86.

Ashworth, D.J.; Alloway, B.J. (2007). Complexation of copper by sewage sludge-derived dissolved organic matter: effects on soil sorption behaviour and plant uptake. *Water Air Soil Pollution*, Dordrecht, v.182, n.1, p.187-196.

Aguilar, J. P.; Bouza, C.; Dorronsoro, E.; Fernández, J.; Fernández, I.; García. F.; Simón, M. (2004). Application of remediation techniques for immobilization of metals in soils contaminated by a pyrite tailing spill in Spain. *Soil use and management* 20. 451-453.

Alloway, B. J. (1995) *Heavy Metals in Soils*. Blackie Academic & Professional, London, 368 p.

Álvarez-Rogel, J., Ramos Aparicio, M.J., Delgado Iniesta, M.J. y Arnaldos Lozano, R.(2004). Metals in soils and above-ground biomass of plants from a salt marsh polluted by mine wastes in the coast of the Mar Menor lagoon, SE Spain. *Fresenius Environmental Bulletin*, 13:274-278.

Alverenga, P.M., Araujo, M.F., Silva, J.A.L., 2004. Elemental uptake and root-leaves transfer in *Cistus ladanifer* L. growing in a contaminated pyrite mining areas (Aljustrel-Portugal). *Water Air Soil Pollut.* 152, 81–96.

Ariza, J. L. G.; Giráldez, I.; Sánchez-Rodas, D. e Morales, E. (2000a). Metal sequential extraction procedure optimized for heavily polluted and iron oxide rich sediments. *Analytica Chimica Acta*. 414: 151-164.

Ariza, J. L. G.; Giráldez, I.; Sánchez-Rodas, D. e Morales, E. (2000b). Comparison of the feasibility of three extraction procedures for trace metal partitioning in sediments from south-west Spain. *The Science of The Total Environment*. 246 (2-3): 271-283.

Ahumada, I.; Mendoza, J.; Escudero, P.; Ascar, L. (2001). Effect of acetate, citrate and lactate incorporation on distribution of cadmium and copper chemical forms in soil. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 2001, 32, 771–785.

Badora, A.; Furrer, G.; Grunwald, A. & Schulin, R. (1998) Immobilization of zinc and cadmium in polluted soils by polynuclear Al₁₃ and Al-Montmorillonite. *J. Soil Contam.*, 7:573-588.

Barrutia, O.; Epelde, L.; García-Plazaola, J. I.; Garbisu, C. e Becerril, J. M. (2009). Phytoextraction potential of two *Rumex acetosa* L. accessions collected from metalliferous and non-metalliferous sites: Effect of fertilization. *Chemosphere*. 74: 259–264.

Basta N.T e Gradwohl. (1998). Remediation of Heavy Metal-Contaminated Soil Using Rock Phosphate. *Better Crops*. No. 4/Vol 82.

Basta, N.T., Ryan, J.A., Chaney, R.L. (2005). Trace element chemistry in residual-treated soil: Key concepts and metal bioavailability. *Journal of Environmental Quality* 34, 49-63.

Batista, M. J.; Brito, M. G.; Abreu, M. M.; Sousa, A. J.; Quental, L. e Vairinho, M. (2003). Avaliação por modelação em SIG da contaminação mineira por drenagem ácida em S. Domingos (Faixa Piritosa, Alentejo. *Em: Ciências da Terra (UNL)*, Lisboa, nº esp. V, pp. M6-M10.

Baker, A.J.M., Brooks, R.R. (1989). Terrestrial higher plants which hyperaccumulate metallic elements—a review of their distribution, ecology and phytochemistry. *Biorecovery* 1. 81–126.

Baker A.J.M, Walker P.L., (1990): in *Heavy Metal Tolerance in Plants: Evolutionary Aspects.* (ed Shaw AJ). – Boca Raton: CRC Press.; pp 155–177.

Baker, A.J.M., McGrath, S.P., Sidoli, C.M.D. and Reeves, R.D. (2000): The possibility of in situ heavy metal decontamination of polluted soils using crops of metal-accumulating plants. – *Resour. Conserv. Recycl.* 11; 41-49.

Brandão, J. M. & Matos, J. X. (2001). Recuperação e valorização de uma área mineira abandonada: a mina de cobre da Herdade da Mostardeira (Estremoz). Proposta de criação de um Parque Arque-Industrial. *Em: Actas do II Seminário Recursos Geológicos; Ambiente e Ordenamento do Território*, UTAD: V.Real, CO-125-134pp.

Branquinho, C. Serrano, H.C, Pinto, M.J, Martins-Loução, M.A. (2007). Revisiting the plant hyperaccumulation criteria to rare plants and earth abundant elements. *Environmental Pollution* 146.437-443.

Brown, S. et al. (2005). An Inter-laboratory study to teste the ability of amendments to reduce the availability of Cd, Pb and Zn in situ. *Environmental Pollution.* 138. 34 e 45.

Brun, L.A., Maillet, J., Richarte, J., Herrmann, P., Remy, J. C. (1998). Relationships between extractable copper, soil properties and copper uptake by wild plants in vineyard soils. *Environmental Pollution* 102, 151-161.

Brun, L.A., Maillet, J., Hinsinger, P., and Pépin, M. (2001). Evaluations of copper bioavailability to plants in copper-contaminated vineyard soils, *Environ. Pollut.*, Vol. 111, pp. 293-302.

- Berghof (2005a). *Microwave Digestion System with Built-in, Non-Contact Temperature Measurement*, User Manual V. 5.1.
- Berghof (2005b). *Application Report Microwave Pressure Digestion Speedwave MWS-2 Technology*, V. 5.
- Berrow M. L. & Mitchell, R. L. (1980). Location of trace elements in soil profiles: total and extractable contents of individual horizons. *Trans. of Royal Society of Edinburgh: Earth Science*. 71: 103-121.
- Boruvka, L. & Drabek, O. (2004). Heavy metal distribution between fractions of humic substances in heavily polluted soils. *Plant, Soil and Environment*. 50: 339-345.
- Brown, S.; Christensen, B.; Lombi, E.; McLaughlin, M.; McGrath, S.; Colpaert, J.; e Vangronsveld, J. (2005). An inter-laboratory study to test the ability of amendments to reduce the availability of Cd, Pb, and Zn in situ. *Environmental Pollution* 138. 34 - 45.
- Burgos, P.; Madejón, E.; Pérez-de-Mora, A.; Cabrera, F. (2006). Spatial variability of the chemical characteristics of a trace-element-contaminated soil before and after remediation. *Geoderma* 130. 157–175.
- Camargo, O. A.; Alleoni, L. R. F. e Casagrande, J. C. (2001). Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos do solo. *Em: Ferreira, M. E.; Cruz, M. C. P.; Raij, B. V. and Abreu, C. A. (Org.). Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura. Jaboticabal, CNPQ; FAPESP; POTAFOS, 2001. 599p.*
- Cao, X., Ma, L.Q., and Shiralipour, A. 2003. Effects of compost and phosphate amendments on arsenic mobility in soils and arsenic uptake by the hyper accumulator, *Pteris vittata* L. *Environ.Pollut.* 126, 157–167.
- Cappuyns, V.; Swennen, R. e Nicolaes, M. (2007). Application of the BCR sequential extraction scheme to dredged pond sediments contaminated by Pb-Zn mining: A combined geochemical and mineralogical approach. *Journal of Geochemical Exploration*. 93: 78-90.

Castaldi, P., Santona, L., Melis, P., 2005. Heavy metal immobilization by chemical amendments in a polluted soil and influence on white lupin growth. *Chemosphere* 60, 365–371.

Chaignon, V., Hinsinger, P. (2003). A biotest for evaluating copper bioavailability to plants in a contaminated soils. *Journal of Environmental Quality* 32, 824-833.

Chamon, A.S et al. (2005) Influence of Soil Amendments on Heavy Metal Accumulation in Crops on Polluted Soils of Bangladesh. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 36: 907–924.

Chaney, R.L., (1989). Toxic element accumulation in soils and crops: protecting soil fertility and agricultural food-chains. In: Bar-Yosef, B., Barrow, N.J., Goldshmid, J. (Eds.), *Inorganic Contaminants in the Vadose Zone*. Springer-Verlag, Berlin, pp. 140e158.

Cheng, H.; Hu, Y.; Luo, J.; Xu, B. e Zhao, J. (2009). Review: Geochemical processes controlling fate and transport of arsenic in acid mine drainage (AMD) and natural systems. *Journal of Hazardous Materials*. 165: 13–26.

Ciceri, E.; Giussani, B.; Pozzi, A.; Dossi, C. e Recchia, S. (2008). Problems in the application of the three-step BCR sequential extraction to low amounts of sediments: An alternative validated route. *Talanta*. 76: 621-626.

Ciccu, R e al; “Heavy metal immobilization in the mining-contaminated soils using various industrial wastes”; *Minerals Engineering* 16 (2003) 187–192.

Clemente, R., Walker, D.J., Roig, A., and Bernal, P. (2003). Heavy metal bioavailability in a soil affected by mineral sulphides contamination following the mine spillage at Aznalcóllar (Spain). *Biodegradation* 14, 199–205.

Clemente, R., Escolar, Á.; Bernal, M.P. (2006). Heavy metals fractionation and organic matter mineralization in contaminated calcareous soil amended with organic materials. *Bioresource Technology* 97. 1894–1901.

- Clemente, R., Paredes, C., Bernal, M.P., 2007. A field experiment investigating the effects of olive husk and cow manure on heavy metal availability in a contaminated calcareous soil from Murcia (Spain). *Agr. Ecosyst. Environ.* 118, 319–326.
- Conesa, H. M.; Faz, A. e Arnaldos, R. (2007). Initial studies for the phytostabilization of a mine tailing from the Cartagena-La Union Mining District (SE Spain). *Chemosphere*. 66 (1): 38-44.
- Conesa, H. M.; Robinson, B. H.; Schulin, R. e Nowack, B. (2008). Metal extractability in acidic and neutral mine tailings from the Cartagena-La Unión Mining District (SE Spain). *Applied Geochemistry*. 23 (5): 1232-1240.
- Conner, J. (1990). *Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Waste*, Van Nostrand Reinhold, New York.
- Cunningham, S.D., Berti, W.R., Huang, J.W. (1996). Phytoremediation of contaminated soils. *Trends Biotechnol.* 13:393-7.
- Davidson, C. M.; Thomas, R. P.; McVey, S. E.; Perala, R.; Littlejohn, D. e Ure, A. M (1994). Evaluation of a sequential extraction procedure for the speciation of heavy metals in sediments. *Analytica Chimica Acta*. 291: 277–286.
- Davidson, C. M.; Duncan, A. L.; Littlejohn, D.; Ure, A. M. e Garden, L. M. (1998). A critical evaluation of the three-stage BCR sequential extraction procedure to assess the potential mobility and toxicity of heavy metals in industriallycontaminated land. *Analytica Chimica Acta*. 363: 45-55.
- De Varennes, A. (2003). *Produtividade dos Solos e Ambiente*. Escolar Editora, Lisboa, 490 pp.
- Del Río-Celestino, M.; Font, R.; Moreno-Rojas, R. De Haro-Bailón, A. (2006). Uptake of lead and zinc by wild plants growing on contaminated soils. *Industrial Crops and Products* 24. 230–237.

Ducic T, Polle A. (2007). Transport and detoxification of manganese and copper in plants. *Braz. J. Plant Physiol.* 17: 103-112.

Elliott, H.A., Shastri, L. (1999). Extractive decontamination of metal-polluted soils using oxalate, *Water Air Soil Pollut.* 110. 335–346.

Feio. (1993). Recuperação biofísica de áreas sujeitas a exploração mineira - Mina da Tinoca. Trabalho de Fim de Curso. Universidade de Évora. Évora. 109pp.

Fellet, G.; Marchiol, L.; Perisab, D. e Zerbina, G. (2007). The application of phytoremediation technology in a soil contaminated by pyrite cinders. *Ecological Engineering.* 31: 207–214.

Feng, M.H.; Shan, X.Q; Zhang, S.; Wen, B. (2005). A comparison of the rhizosphere-based method with DTPA, EDTA, CaCl₂, and NaNO₃ extraction methods for prediction of bioavailability of metals in soil to barley. *Environmental Pollution.* 137: 231-240.

Fernández, E.; Jiménez, R.; Lallena, A. M. e Aguilar, J. (2004). Evaluation of the BCR sequential extraction procedure applied for two unpolluted Spanish soils. *Environmental Pollution.* 131 (3): 355-364.

Fernando, D. R., Batianoff, G.N., Baker, A.J., Woodrow, I.E. (2006). In vivo localization of manganese in the hyperaccumulator *Gossia bidwillii* (Benth.) N. Snow & Guymer (Myrtaceae) by cryo-SEM/EDAX, *Plant Cell Environ.* 29. 1012-1020.

Ferro, A. M., Sims, R. C., and B. Bugsbee. (1994). Hycrest Crested Wheatgrass Accelerates the Degradation of Pentachlorophenol in Soil, *J. Environ. Qual.*, **23**:272-281.

Fischerová, Z., Tlustos, P., Száková, J., Sichorová, K. (2005). A comparison of phytoremediation capability of selected plant species for given trace elements. *Environmental Pollution* xx. 1-8.

Fischerova, Z.; Tlustos, P.; Száková, J.; Sochorova, K. (2006). A comparison of phytoremediation capability of selected plant species for given trace elements. *Environmental Pollution*. Xx: 1- 8.

Fitz, W.J., Wenzel, W.W. (2002). As transformations in the soil-rhizosphere- plant system: fundamentals and potential application to phytoremediation. *J. Biotechnol.* 99. 259–278.

Forsberg, L.S.; Kleja, D.B.; Greger, M.; Lein, S. (2009). Effects of sewage sludge on solution chemistry and plant uptake of Cu in sulphide mine tailings at different weathering stages. *Applied Geochemistry*. 24. 475–482.

Fornes, F. et al (2009). "Alperujo" compost amendment of contaminated calcareous and acidic soils: Effects on growth and trace element uptake by five Brassica species. *Bioresource Technology* 100. 3982-3990.

Franchi, J.G., SÍngolo, J.B., Lima, J.R. (2003). Turfa utilizada na recuperação ambiental de áreas mineiras: metodologia para avaliação laboratorial. *Revista Brasileira de Geociências*. 33 (3):255-262.

Freitas, H.; Prasad, M. N. V. e Pratas, J. (2004). Plant community tolerant to trace elements growing on the degraded soils of São Domingos mine in the south east of Portugal: environmental implications. *Environment International*. 30: 65– 72.

Gadepalle, V. P.; Ouki , S.K.; Herwijnen, R.V.; Hutchings, T. (2007). Immobilization of Heavy Metals in Soil Using Natural and Waste Materials for Vegetation Establishment on Contaminated Sites. *Soil & Sediment Contamination*. 16. 233–251.

Garbisu, C; Alkorta, I. (2001). Phytoextraction: a cost effective plant-based technology for the removal of metals from the environment. *Bioresouce Technology*. Essex. V.77.p.229-236.

García, G., Faz, Á., Cunha, M. (2004) Performance of *Piptatherum miliaceum* (Smilo grass) in edaphic Pb and Zn phytoremediation over a short growth period. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 54. 245 – 250.

Ghosh, M. e Singh, S.P. (2005). A Review on Phytoremediation of Heavy Metals and Utilization of its Byproducts; *Applied Ecology and Environmental Research*. 3 (1); 1-18.

Giusquiani, P. L. *et al.* (1998) Fate of pig sludge liquid fraction in calcareous soil: agricultural and environmental implications. *Journal of Environmental Quality*, Madison, v. 27, p.364-371.

Godo, G. H. and Reisenauer, H. M. (1980). Plant effects on soil manganese availability, *Soil Sci. Soc. Am.J.*, 44, 993.

Gondar, D.; Gondar, M.P.B.D.; Bernal, M.P. (2009). Copper binding by olive mill solid waste and its organic matter fractions. *Geoderma* 149. 272–279.

González, R. C. & González-Chávez, M. C. A. (2006). Metal accumulation in wild plants surrounding mining wastes. *Environmental Pollution*. 144: 84–92.

Gorman J M, Sencindiver J C, Horvath D J, Singh R N and Keefer R F (2000). Erodibility of fly ash used as a topsoil substitute in mineland reclamation. *J. Environ. Qual.* 29, 805–811.

Grabrielli dos Santos, G.C e Rodella, A.A. Efeito da adição de Fontes de matéria Orgânica como Amenizantes do Efeito tóxico de B, Zn, Cu, Mn e Pb no cultivo de *Brassica juncea*. (2007). Secção IX – Poluição do solo e qualidade ambiental; *R.Bras.Ci.Solo* 31.793-804.

Grupta, S.K., Aten. (1993). Comparison and evaluation of extraction media and their suitability in a simple model to predict the biological relevance of heavy metal concentration in contaminated soil. *Intein.J. Environ. Anal. Chem.*v51.p25-46.

Gupta, A. K. & Sinha, S. (2007). Assessment of single extraction methods for the prediction of bioavailability of metals to *Brassica juncea* L. Czern. (var. Vaibhav) grown on tannery waste contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials*. 149: 144-150.

Henriques, F.S. (2002). Heavy metal content of spoil heaps an abandoned iron and copper mine and metal accumulation in *Armeria linkiana* Nieto Feliner. *Bull. Environ.Contam.Toxicol.* 68 (4). 555-556.

Heenan, D. P. and Campbell, L. C.,(1980). Transport and distribution of manganese in two cultivars of soybean, *Aust. J. Agric. Res.*, 31, 943.

Higueras, P. e Oyarzun, R. (2003). Curso de Minería y Medio Ambiente”, Textos de Estudio, Biblioteca Virtual, Universidad Complertense Madrid. (www.ucm.es/info/crismine/Textos_Monografias.htm)

Impellitteri, C. A.; Allen, H. E.; Yin, Y.; You, S. J.; Saxe, J. K. (2002). Soil properties controlling metal partitioning. **In:** SELIM, H. M.; SPARKS, D. L. (ed.). Heavy metals release in soils. Boca Raton: Lewis Publishers, p. 149 – 165, 2001.

Imperato, M.; Adamo, P.; Naimo, D.; Arienzo, M.; Stanzione, D. e Violante P. (2003). Spatial distribution of heavy metals in urban soils of Naples city (Italy). *Environmental Pollution*. 124 (2): 247-256.

Inaba, S., Takenaka, C., (2005). Effects of dissolved organic matter on toxicity and bioavailability of copper for lettuce sprouts. *Environ. Int.* 31, 603–608.

Jiménez, E.M.; Penãlosa, J.M.; Manzano, R.; Carpena-Ruiz, R.O.; Roberto Gamarra, R.; Esteban, E. (2009). Heavy metals distribution in soils surrounding an abandoned mine in NW Madrid (Spain) and their transference to wild flora. *Journal of Hazardous Materials* 162. 854–859.

Kabata-Pendias, A. & Pendias, H. (2001). *Trace Elements in Soils and Plants*. 3rd ed. CRC Press, Boca Raton, USA.

Kabata-Pendias, A. & Mukerjee, A. B. (2007). *Trace elements from soil to human*. Springer.

Kepova K, L Simova-Stoilova, Z Stoyanova, R Halzer, U Feller. (2004). Biochemical changes in barely plants after excessive supply with Cu and Mn. *Env Exp Bot*, 52: 253-366.

Krishnamurti, G.S.R., Huang, P.M., van Rees, K.C.J., Kozak, L.M. and Rostad, H.P.W. (1995). Speciation of particulate-bound cadmium of soils and its bioavailability. *Analyst* 120, 659-665.

Kuo, S.; Lai, M.S.; Lin, C.W. (2006). Influence of solution acidity and CaCl₂ concentration on the removal of heavy metals from metal-contaminated rice soils. *Environmental Pollution* 144. 918 – 925.

Larner, B. L.; Palmer, A. S.; Seen, A. J. e Townsend, A. T. (2008). A comparison of an optimised sequential extraction procedure and dilute acid leaching of elements in anoxic sediments, including the effects of oxidation on sediment metal partitioning. *Analytica Chimica Acta*. 608: 147–157.

Larocque, A. C. L. & Rasmussen, P. E. (1998), An overview of trace metals in the environment, from mobilization to remediation. *Environmental Geology*. 33 (2/3): 85-91.

Lasat, M. M. (2000). Phytoextraction of Metals from Contaminated Soil: a Review of Plant/Soil/Metal interaction and assessment of pertinent Acronomic Issues. *Journal of Hazardous Substance Research*. 2: 1-25.

Lasat, M.M. (2009). Phytoextraction of toxic metals: a review of biological mechanisms. **Journal of Environmental Quality**, v.31, p.109-120.

Li, Z.B e L.M. Shuman (1996) Redistribution of forms of zinc, cadmium and nickel in soils treated with EDTA. *Sci. Total Environ*. 191. 95–107.

Liang, Hong-Ming; Lin, Ting-Hsiang; Chiou, Jeng-Min, Yeh, Kuo-Chen. (2009). Model evaluation of the phytoextraction potential of heavy metal hyperaccumulators and non hyperaccumulators *Environmental Pollution* 157. 1945–1952

Lindsay, W.L., Norvell, W.A., 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42, 421–428.

Lombi, E., Zhao, F., J., Zhang, G., Sun, B., Fitz, W., Zhang, H., McGrath, S.P.(2002). In situ fixation of metals in soil using bauxite residue: chemical assessment. *Environ. Pollut.* 118, 435–443.

Lytle, C.M., Smith, B.N., and Mckinnon, C.Z. (1996). Manganese accumulation along Utah roadways: a possible indication of motor vehicle exhaust pollution. *Sci. Total Environ.* 162(2–3), 105– 109.

MA, C. & KINGSCOTT, J. (1997). [17Epa] Recent Developments for In Situ Treatment of Metal Contaminated Soils, EPA, March, 1997, EPA 542R97004, 104 pp. CARL MA & JOHN KINGSCOTT (1997) - [17Epa] Recent Developments for In Situ Treatment of Metal Contaminated Soils, EPA, March, 1997, EPA 542R97004, 104 pp.

Ma, Y. B. & Uren N. C. (1998). Transformations of heavy metals added to soil — application of a new sequential extraction procedure. *Geoderma.* 84 (1-3): 157-168.

Ma, L.Q, Komar, K.M. Tu C, Zhang W. (2001). A fern that hyperaccumulates arsenic. *Nature.* 409:579.

Madejón, E.; Pérez de Mora; A.; Felipe, E.; Burgos, P.; Cabrera, F. (2006). Soil amendments reduce trace element solubility in a contaminated soil and allow regrowth of natural vegetation. *Environmental Pollution* 139. 40 – 52.

Marques, A.P.G.C.; Oliveira, R.S.; Rangel, A.O.S.S. Castro, P.M.L. (2006). Zinc accumulation in *Solanum nigrum* is enhanced by different arbuscular mycorrhizal fungi. *Chemosphere* 65 .1256–1263.

Marques, A. P.G.C.; R. S. Oliveira, R. S.; Samardjieva, K.A.; Pissarra, J.; Rangel, A.O.S.S.; C. P. M.L. Castro. (2007). *Solanum nigrum* grown in contaminated soil: Effect of arbuscular mycorrhizal fungi on zinc accumulation and histolocalisation. *Environmental Pollution* 145. 691- 699.

Marques, A.P.G.C.; Oliveira, R.S., Rangel, A.O.S.S., Castro, P.M.L. (2008). Application of manure and compost to contaminated soils and its effect on zinc accumulation by *Solanum nigrum* inoculated with arbuscular mycorrhizal fungi. *Environmental Pollution* 151. 608- 620.

Martinez, C. E. & Motto, H. L. (1999): Solubility of lead, zinc and copper added to mineral soils. *Environmental Pollution* 107: 153-158.

Martínez, M *et al.* (2006) An engineered plant that accumulates higher levels of heavy metals than *Thlaspi caerulescens*, with yields of 100 times more biomass in mine soils. *Chemosphere* 64. 478–485.

Mattina, M.I., Lannucci-Berger, W., Musante, C., White, J.C. (2003). Concurrent plant uptake of heavy metals and persistent organic pollutants from soil. *Environ. Pollut.* 124. 375–378.

McBride, M.B., Evans, L.J. (1989). Trace metal extractability in soils and uptake by bromegrass 20 years after sewage sludge application. *Canadian Journal of Soil Science* 82, 323-333.

McGrath, S.P., Lombi, E., Gray, C.W., Caille, N., Dunham, S.J., Zhao, F.J.. (2006). Field evaluation of Cd and Zn phytoextraction potential by the hyperaccumulators *Thlaspi caerulescens* and *Arabidopsis halleri*. *Environ. Pollut.* 141, 115–125.

Meers, E.; Samson, R.; Tack, F. M. G.; Ruttens, A.; Vandegheuchte, M.; Vangronsveld, J. e Verloo, M. G. (2007). Phytoavailability assessment of heavy metals in soils by single extractions and accumulation by *Phaseolus vulgaris*. *Environmental and Experimental Botany*. 60 (3): 385-396.

Meers, E., Qadir, M., Caritat, P., Tack, F.M.G., Du Laing, G., Zia, M.H. (2009). EDTA-assisted Pb phytoextraction. *Chemosphere* 74. 1279-1291.

Menzies, N.W.; Donn, M.J. e Kopittke, P.M. (2007). Evaluation of extractants for estimation of the phytoavailable trace metals in soils. *Environmental Pollution* 145. 121-130.

Melendo, M., Benítez, E., Nogales, R., (2002). Assessment of the feasibility of endogenous Mediterranean species for phytoremediation of Pb-contaminated areas. *Fresenius Environmental Bulletin* 11, 1105e1109.

Miller, R. R. (1996). Phytoremediation. Disponível em <http://www.gwrtac.org>.

Minnich, R.A. (1987). Fire behavior in southern California chaparral before fire control: the Mount Wilson burns at the turn of the century. *Annals of the Association of American Geographers* 77:599-618.

Morais, C. (2006). *Caracterização biogeoquímica da antiga Mina de cobre da Tinoca*. Tese de Licenciatura em Química, Universidade de Évora, Évora.

Moreno-Jiménez, E.; Peñalosa, J.M.; Manzano, R.; Carpela-Ruiz, R.O.; Gamarra, R. e Esteban, E. (2009). Heavy metals distribution in soils surrounding an abandoned mine in NW Madrid (Spain) and their transference to wild flora. *Journal of Hazardous Materials*. 162:854-859.

Moscardini, E.; Giuliano, V. e Toro, L. (2004). Sequential Extraction of heavy metals in river sediments of an abandoned pyrite mining area: pollution detection and affinity series. *Environmental pollution*. 132: 189-201.

Mulligan, C. N.; Yong, R. N. e Gibbs, B. F. (2001a). Remediation Technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. *Engineering Geology*. 60: 193-270.

Mulligan, C. N.; Yong, R. N. e Gibbs, B. F. (2001b). An evaluation of technologies for the heavy metal remediation of dredged sediments. *Journal of Hazardous Materials*. 85: 145-163.

Murakami, M., e Ae, N. (2009). Potential for phytoextraction of copper, lead, and zinc by rice (*Oryza sativa* L.), soybean (*Glycine max* [L.] Merr.), and maize (*Zea mays* L.). *Journal of Hazardous Materials* 162.1185–1192.

Narwal R.P., Singh B.R. (1998): Effect of organic materials on partitioning, extractability and plant uptake of metals in an alum shale soil. *Water, Air and Soil Pollution*, 103: 405–421.

Nascimento, C. W. A. & Xing, B. (2006). Phytoextraction: a review on enhanced metal availability and plant accumulation. *Sci. agric. (Piracicaba, Braz.)*. 63 (3): 299-311.

Newman, L.A. et al. (1998). Phytoremediation of organic contaminants: a review of phytoremediation research at the university of Washington. *J. Soil Contamin*, v.7, p. 531-542, 1998.

Novozamsky, I., Lexmond, T.T., Houba, V.J.G., (1993); “A single extraction procedure of soil for evaluation of uptake of some heavy metals by plants”, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 51, 47-58.

Nunes, R.A.; Shulgin, A.I.; Brocchi, E.A. & Faller, M.C.K. (2004) Humic substances applied to the purification of the wastewater from INGA Brazilian zinc company. In: INTERNATIONAL MEETING OF IHSS, 12., São Pedro. Proceedings. São Paulo, Embrapa, 2004. 788p.

Oliveira, J. M. S. (1997). Algumas Reflexões com Enfoque na Problemática dos Riscos Ambientais Associados à Actividade Mineira. *Estudos, Notas e Trabalhos*, Instituto Geológico e Mineiro, Tomo 39.

Oliveira, J.M. S.; Farinha, J. J.X Matos, P. Ávila, C. Rosa, M.J. Canto Machado, F.S Daniel, L. Martins, M.R.M. Leite, (2002). Diagnóstico Ambiental das Principais áreas Mineiras Degradadas do País. *Boletim de Minas. Publ. Instituto Geológico e Mineiro*. 39 (2). 67 – 85.

Ottenhof, C.J.M.; Faz Cano, A.; Arocena, J.M., Nierop, K.G.J; Verstraten, J.M.; van Mourik, J.M. (2007). Soil organic matter from pioneer species and its implications to phytostabilization of mined sites in the Sierra de Cartagena (Spain). *Chemosphere* 69. 1341–1350.

Oudeh, M.; Khan, M.; Scullion, J. (2002). Plant accumulation of potentially toxic elements in sewage sludge as affected by soil organic matter level and mycorrhizal fungi. *Environmental Pollution* 116. 293–300.

Oyarzún, J. (2001). Algunos metales y metaloides con propiedades tóxicas o carcinogénicas: distribución natural y riesgos por contaminación en Chile. *Revista Chilena de Salud Pública*. 5. 96-101.

Papassiopi, N.; Tambouris, S. e Kontopoulos, A. (1999). Removal of heavy metals from calcareous contaminated soils by EDTA leaching. *Water Air Soil Pollution*. 109: 1–15.

Parker, W.C. *et al.* 2001. *For. Chron.* (in press).

Pedron, F.; Petruzzelli, G.; Barbaferi, M.; Tassi, E. (2009). Strategies to use phytoextraction in very acidic soil contaminated by heavy metals. *Chemosphere* 75. 808–814.

Pence, N.S., Larsen P.B, Ebbs S.D., Letham D.L.D., Lasat, M.M., Garm, D. F., Eide, D. (2000). The molecular physiology of heavy metal transport in the Zn/Cd hyperaccumulator *Thadpi caerulescens*. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 97. 4956-4960.

Peng, K.; Luo, C.; You, W.; Lian, C.; Li, X.; Shen, Z. (2008). Manganese uptake and interactions with cadmium in the hyperaccumulator—*Phytolacca Americana L.* *Journal of Hazardous Materials* 154 . 674–681.

Perkovich, B.S.; Anderson, T.A.; Kruger, E.L.; Coats ,J.R. (1996). Enhanced mineralization of [14C] atrazine in *Kochia scoparia* rhizospheric soil from a pesticidecontaminated site. **Pesticide Science**, London, v.46, p.391-396.

Pérez – de – Mora, A.; Madejón, E.; Burgos, P.; Cabrera, F. (2006a). Trace element availability and plant growth in a mine-spill contaminated soil under assisted natural remediation I. Soils. *Science of the Total Environment* 363. 28–37.

Pérez – de – Mora, A., Madejón, E., Burgos, P., Cabrera, F. (2006b). Trace element availability and plant growth in a mine-spill-contaminated soil under assisted natural remediation II. Plants. *Science of the Total Environment* 363. 38–45.

Pérez-de-Mora, A.; Madrid, F.; Cabrera, F.; e Madejón, E. (2007). Amendments and plant cover influence on trace element pools in a contaminated soil. *Geoderma* 139. 1–10.

Pérez-López, R.; Álvarez-Valero, A. M.; Nieto, J. M.; Sáez, R. e Matos, J. X. (2008). Use of sequential extraction procedure for assessing the environmental impact at regional scale of the São Domingos Mine (Iberian Pyrite Belt). *Applied Geochemistry*. 23: 3452–3463.

Pérez-Sirvent, C., García-Lorenzo, M.L.; Martínez-Sánchez, M.J., M.C. Navarro, M.C., Marimón, J. e Bech, J. (2006). Metal-contaminated soil remediation by using sludges of the marble industry: Toxicological evaluation. *Environment International* 33. 502–504.

Perkin Elmer (1982). *Manual do espectrómetro de absorção atômica com chama*, modelo 3100.

Petruzzelli, G., (1998). Soil sorption of heavy metals. In: Cheremisinoff, P.N. (Ed.), *Ecological Issues and Environmental Impact Assessment*. Gulf Publishing Company Houston, London, pp. 145–174.

Prasad, M. N. V. & Freitas, H. M. O. (2003). Metal hyperaccumulation in plants - Biodiversity prospecting for phytoremediation technology. *Electronic Journal of Biotechnology*. 6 (3): 285-321.

Pichtel, J., Kuroiwa, K. Sawyerr H. T. (1994) Distribution of Pb, Cd and Ba in soils and plants of two contaminated sites. *Environ Pollut*; 110:171-8.

Pietz, R.I., C.R. Carlson, Jr., J.R. Peterson, D.R. Zenz and C. Lue-Hing. (1989). Application of sewage sludge and other amendments to coal refuse material: I. Effects on Chemical Composition. *J. Environ. Qual.* 18:164-169.

Pinto, A.P. Mota, A.M., De Varennes, A., Pinto, F.C. (2004). Influence of organic matter on the uptake of cadmium, zinc, copper and iron by sorghum plants. *Science of the Total Environment* 326. 239-247.

Pires, F.R., Souza, C.M, Silva, A.A., Procopio, S.O e Ferreira, L.R. (2003). Fitorremediação de Solos Contaminados com Herbicidas. *Planta Daninha, Viçosa*, v.21, n.2, p.335-341.

Pueyo, M.; López-Sánchez, J. F. e Rauret, G. (2004). Assessment of CaCl_2 , NaNO_3 and NH_4NO_3 extraction procedures for the study of Cd, Cu, Pb and Zn extractability in contaminated soils. *Analytica Chimica Acta.* 504: 217-226.

Pueyo, M.; Mateu, J.; Rigol, A.; Vidal, M.; López-Sánchez, J.F. e Rauret, G. (2008). Use of the modified BCR three-step sequential extraction procedure for the study of trace element dynamics in contaminated soils. *Environmental Pollution.* 152: 330-341.

Quelhas dos Santos, J. (2001) "Fertilização e ambiente. Reciclagem agro-florestal de resíduos e efluentes" Publicações Europa-América.

Quevauviller, Ph.; Rauret, G.; Muntau, H.; Ure, A.; Rubio, R.; López-Sánchez, H. D.; Filder, H. D. e Griepinket, B. (1994). Evaluation of a sequential extraction procedure for the determination of extractable trace metal contents in sediments. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry.* 349: 808-814.

Quevauviller, P., Rauret, R., Rubio, G., Lopez Sanchez, J.F., Ure, A.M., Bacon, J.R., Muntau, H., (1997), "Certified reference materials for the quality control of EDTA- and acetic acid-extractable contents of trace elements in sewage sludge amended soils (CRMs 483 and 484)", *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 357, 611-618.

Reeves, R.D. e Baker, A.J., Metal-accumulating plants, in: I. Raskin, B.D. Ensley (Eds.). (2000). *Phytoremediation of Toxic Metals: Using Plants to Clean up the Environment*, John Wiley & Sons, New York. pp. 193– 229.

Ribeiro-Filho, M.R.; Siqueira, J.O.; Curi, N.; Simão, J.B.P. (2001). Fracionamento e biodisponibilidade de metais pesados em solo contaminado, incubado com materiais orgânicos e inorgânicos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v.25, n.2, p. 495-507.

Rodríguez, L.; Ruiz, E.; Alonso-Azcárate, J. e Rincón, J. (2009). Heavy metal distribution and chemical speciation in tailings and soils around a Pb–Zn mine in Spain. *Journal of Environmental Management*. 90: 1106 –1116.

Rosado, L.; Candeias, A.E. e Nogueira, P. (2004). Caracterização biogeoquímica da antiga mina de cobre da Herdade da Mostardeira (Alto Alentejo). em *Proceedings da 8ª Conferência Nacional de Ambiente*. Lisboa.

Rosado, L. (2005). Caracterização biogeoquímica das envolventes das minas abandonadas de Santa Eulália e da Mostardeira. Tese de licenciatura em Química, Universidade de Évora, Évora.

Ross, S.M, (1994). Sources and forms of potentially toxic metals in soil-plant systems” em *Toxic metals in soil-plant systems*, S.M. Ross (Ed.), John Wiley & Sons: New-York, 3-25.

Rosselli, W., Keller, C., Boschi, K. (2003). Phytoextraction capacity of trees growing on a metal contaminated soil. *Plant Soil* 256, 65-272.

Salomons, W. (1995). Environmental impact of metals derived from mining activities: Processes, predictions, prevention. *Journal of Geochemical Exploration*. 52: 5-23.

Salt DE, Blaylock M, Nanda-Kumar PBA, Dushenkov V, Ensley BD, Raskin I (1995). Phytoremediation: a novel strategy for the removal of toxic metals from the environment using plants. *Biotech*. 13: 468– 474.

- Sainz, A.; Grande, J. A. e de la Torre, M. L. (2004). Characterisation of heavy metal discharge into the Ria of Huelva. *Environment International*. 30: 557–566.
- Sarret G, Vangronsveld J, Manceau A, Musso M, D'Haen J, Menthonnex JJ, Hazemann JL (2002) Accumulation forms of Zn and Pb in *Phaseolus vulgaris* in the presence and absence of EDTA. *Environ Sci Technol* 35: 2854-2859
- Sauerbeck, D.R.; Styperek, P. Evaluation of methods for assessing the Cd and Zn availability from different soils and sources. In: LESCHBER, R.; DAVIES, R. D.; L.HERMITE, P. (Ed.) Chemical methods for assessing bioavailability metal in sludge and soils. London: Elsevier, 1985. p. 49- 66.
- Schwab P, Banks MK, Kyle WA (2006). Heritability of phytoremediation potential for the alfalfa cultivar Riley in petroleum contaminated soil. *Water Air Soil Pollut.* 177:239-249.
- SIMÃO, J.B.P. Mitigação da fitotoxidez de metais pesados no solo, através do uso de materiais orgânicos e inorgânicos. Lavras: UFLA, 1999. 135p. (Tese – Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas).
- Sparks, D.L., Page, A.L., Helmke, P.A., Loeppert, R.H., Soltanpour, P.N., Tabatabai, M.A., Johnston, C.T., Sumner, M.E., 1996. *Methods of Soil Analysis. Part 3. Chemical Methods*. Soil Science Society of America, Inc, Madison. WI.
- Soares dos Santos, F. et al. (2005). Fitorremediação por *Brachia humidicola* de área de disposição de um resíduo perigoso. *Floresta e Ambiente* V.12, nº1. P.22-29.
- Sheoran, V.; Sheoran, A.S.; Poonia, P. (2009). Phytomining: A review. *Minerals Engineering* xxx. xxx–xxx.
- Shuman, L.M. (1979). Zinc, manganese and copper in soil fractions. *Soil Science* 127, 10-17.

Shuman, A.W., Sumner, M.E. (1998). Plant nutrient availability from mixtures of fly ashes and biosolids. *J. Environ. Qual.* 28, 1651-1657.

Sodré, F.; Lenzi, E. (2001). Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. *Química Nova.* 24. 324-320.

Sterckeman, T., Douay, F., Proix, N. & Fourrier, H. 2004. Vertical distribution of Cd, Pb and Zn in soils near smelters in the North of France. *Environmental Pollution*, 107, 377-389.

Stoltz, E., Greger, M. (2002). Accumulation proprieties of As, Cd, Cu, Pb and Zn by four wetland plant species growing on submerged mine tailing. *Environ Exp.Bot.*47:271-280.

Sun, Y.; Zhiu, Q. e Diao, C. (2008). Effects of cadmium and arsenic on growth and metal accumulation of Cd-hyperaccumulator *Solanum nigrum* L. *Bioresource Technology.* 99 (5): 1103-110.

Szaková, J.; Tlustoš, P.; Balík, J.; Pavlíková, D. e Balíková, M. (2000). Efficiency of extractants to release As, Cd and Zn from main soil compartments. *Analisis.* 28: 808–812.

Tandy S, Healey JR, Nason MA, Williamson JC, Jones DL (2009) Remediation of metal polluted mine soil with compost: cocomposting versus incorporation. *Environ Pollut* 157:690–697.

Temminghoff, E. J. M.; Van der Zee, S. E. A. T. M.; De Haan, F. A. M. (1994). *Environ. Sci. Technol.* 31. 1109-1115.

Tessier, A.; Campbell, P. G. C. e Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry.* 51: 844-851.

Thomas RP, Ure AM, Davidson CM, Littlejohn D (1994) Three –stage sequential extraction procedure for the determination of metals in river sediments. *Analytica Chimica Acta* 286, 423-429

Tokaloğlu, Ş.; Kartal, Ş. e Birol, G. (2003). Comparison of three sequential extraction for partitioning heavy metals in car park dusts. *Journal of Environmental Monitoring*. 5: 468–476.

Vangronsveld J., Cunningham, S.D. (1998). Introduction to the concepts. In: Vangronsveld J, Cunningham S.D, editors. *Metal-contaminated Soils: In situ Inactivation and Phytoremediation*. Berlin: Springer-Verlag; p.1-12.

Van Herwijnen, René et al; (2007). Remediation of metal contaminated soil with mineral-amended composts. *Environmental Pollution* xx, (2007), 1-8.

Vilar, T. B. (2002). Efeito da turfa na descontaminação de solos com cádmio recorrendo a plantações de sorgo. Lisboa: IST, 2002. 54f. Monografia (Licenciatura em Engenharia do Ambiente) - Instituto Superior Técnico, Lisboa.

Vig K., Megharaj M., Sethunathan N., Naidu R. (2003): Bioavailability and toxicity of cadmium to microorganisms and their activities in soil: a review. *Adv. Environ. Res.*, 8: 121–135.

Walker, D. J., Clemente, R., Bernal, M.P.(2004). Contrasting effects of manure and compost on soil pH, heavy metal availability and growth of manure and compost on soil pH, heavy metal availability and growth of *Chenopodium album* L. in a soil contaminated by pyritic mine waste. *Chemosphere* 57, 215-224.

Wang, X.; Liu, Y.; Zeng, G.; Chai, L.; Xiao, X.; Song, X.; Min, Z. (2008). Pedological characteristics of Mn mine tailings and metal accumulation by native plants. *Chemosphere* 72 .1260–1266.

Whitten, M.G., Ritchie, G.S.P., (1991). Calcium chloride extractable cadmium as an estimative of cadmium uptake in subterranean clover. *Australian Journal of Soil Research* 29, 215-221.

Wei, S.; Zhou, Q.; Koval, P.V. (2006). Flowering stage characteristics of cadmium hyperaccumulator *Solanum nigrum* L. and their significance to phytoremediation. *Science of the Total Environment* 369. 441–446.

Xia, W et al (2008). Application of EDTA decontamination on soils affected by mining activities and impact of treatment on the geochemical partition of metal contaminants. *Journal of Hazardous Materials* xxx.xxx-xxx.

Xia, W.; Gao, H.; Wang, X.; Zhou, C.; Liu, Y.; Fan, T. e Wang, X. (2009). Application of EDTA decontamination on soils affected by mining activities and impact of treatment on the geochemical partition of metal contaminants. *Journal of Hazardous Materials*. 164: 936-940.

Xue, S.G., Chen, Y.X., Reeves, R., Baker, A., Lin, Q. (2004). Manganese uptake and accumulation by the hyperaccumulator plant *Phytolacca acinosa* Roxb. (Phytolaccaceae). *Environmental Pollution* 131. 393e399.

Yanqun, Zu et al; (2005). Hyperaccumulation of Pb, Zn and Cd in herbaceous grown on lead-zinc mining area in Yunnan, China. *Environment International* 31 (2005) 755 – 762.

Yang, L.; Donahoe, R. J. e Redwine, J. C. (2007). In situ chemical fixation of arsenic contaminated soils: An experimental study. *Science of The Total Environment*. 387: 28-41.

Yoon, J.; Cao, X.; Zhou, Q; Ma, L.Q. (2006). Accumulation of Pb, Cu, and Zn in native plants growing on a contaminated Florida site. *Science of the Total Environment*. 368: 456-464.

Zemberyová, M.; Barteková, J. e Hagarová, I. (2006). The utilization of modified BCR three-step sequential extraction procedure for the fractionation of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in soil reference materials of different origins. *Talanta*. 70 (5): 973-978.

Zemberyová, M.; Barteková, J.; Zavadská, M. e Šišoláko, M. (2007). Determination of bioavailable fractions of Zn, Cu, Ni, Pb and Cd in soils and sludges by atomic absorption spectrometry. *Talanta*. 71 (4): 1661-1668.

Zhao, F. J.; Lombi, E. e McGrath, S. P. (2003). Assessing the potential for zinc and cadmium phytoremediation with the hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens*. *Plant Soil*. 249: 37–43.

Zhipei, Z.; Junlu, Y.; Zenghui, W. & Piya, C. (1984). A preliminary study of the removal of Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} e Cr^{2+} from wastewaters with several chinese peats. In: INTERNATIONAL PEAT CONGRESS, 7., Dublin. Proceedings. p.147-152.

Zhou, L.X, Wong, J.W.C. (2009). Effect of dissolved organic matter from sludge and sludge compost on soil copper sorption. *J. Environ Qual*. 30:878-83.

Zhuang, H., Zhao, F.J., Sun, B., Davison, W., McGrath, S.P. (2000). A new method to measure effective soil solution concentration predicts copper availability to plants. *Environmental Science and Technology* 35, 2602-2607.

ANEXOS

Conteúdo

ANEXO I: CONDIÇÕES ANALÍTICAS DA ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÓMICA COM CHAMA

ANEXO II: PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO NUTRITIVA DE *HOAGLAND*

ANEXO III: DIFRACTOGRAMAS DE RAIOS X

ANEXO IV: EXTRACÇÕES SIMPLES

ANEXO V: ENSAIOS DE INCUBAÇÃO PARA A DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DE CORRECTIVOS ALCALINIZANTES A APLICAR

ANEXO VI: CORRECTIVO ORGÂNICO UTILIZADO NOS ENSAIOS

ANEXO VII: RESULTADOS DE pH

ANEXO VIII: TRATAMENTO ESTATÍSTICO

ANEXO IX: PUBLICAÇÕES



ANEXO I

CONDIÇÕES ANALÍTICAS DA ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO
ATÔMICA COM CHAMA

Na **tabela A.I.1.**, encontram-se descritos os parâmetros usados nas diferentes determinações analíticas efectuadas por EAA.

Tabela A.I.1. Parâmetros usados para a análise por EAA dos elementos estudados [Manual do espectrofotómetro Perkin Elmer, (1982)].

Metal	Corrente da lâmpada (mA)	Comprimento de onda (nm)	Largura de fenda (nm)	Tempo de integração (s)
Cádmio	4	228.8	0.7	3
Chumbo	10	283.3	0.7	3
Cobre	15	324.8	0.7	3
Ferro	30	248.3	0.2	3
Manganês	30	279.5	0.2	3
Zinco	15	213.9	0.7	3

Com a finalidade de calibrar o aparelho, foram preparadas soluções de branco e soluções padrão para cada um dos elementos a analisar. As soluções padrão foram preparadas em concentrações tais, que as respectivas absorvâncias se situassem na região linear da curva de calibração para cada um dos elementos. Foram também preparadas soluções de concentração característica para cada um dos elementos a dosear para que durante a calibração do aparelho, se procedesse à optimização dos parâmetros operacionais da chama.

Primeiramente foi feita a aspiração da solução de branco, de modo a calibrar o zero de absorvância do aparelho e, em seguida, fez-se a calibração das concentrações por leitura de cada uma das soluções padrão preparadas. As soluções padrão e as soluções de branco foram sempre acidificadas a pH~2, com ácido nítrico concentrado.

Posteriormente, foram feitas as leituras das amostras, tendo o cuidado de intercalar essas leituras com leituras de branco e de um padrão de concentração conhecida, de modo a assegurar a estabilidade da linha de base e da leitura de concentração. Para todas as análises foram feitas três leituras independentes por interpolação da curva de calibração, tendo sido realizadas de forma sistemática, réplicas para algumas amostras, de modo a confirmar os resultados obtidos. Todas as amostras

foram quantificadas utilizando rectas de calibração numa gama apropriada e utilizando para o efeito pelo menos cinco padrões (incluindo o zero de absorvância).

Algumas amostras apresentaram teores muito elevados dos elementos a dosear, pelo que foi necessário efectuar diluições das mesmas, de modo a obter uma concentração dentro da gama de linearidade usada na respectiva recta de calibração.

As leituras para o elemento ferro e manganês, podem ser influenciadas por interferentes, ocorrendo redução na sensibilidade destas, quando estão presentes outros elementos como cobalto, cobre e níquel. Estas interferências dependem fortemente das condições da chama, podendo ser controladas usando uma chama muito quente (óxido nítrico - acetileno). De modo a eliminar este tipo de interferências, nomeadamente a diminuição do sinal provocado pela presença de silício [Manual do espectrofotómetro Perkin Elmer, (1982), Greenberg, A. (1992)] procedeu-se à adição de uma solução de cálcio, tanto nas amostras em análise, como no branco e nas soluções padrão.

Bibliografia:

Manual do espectrofotómetro Perkin Elmer, 1982.

Greenberg, A.E.; Clesceri, L.S.; Eaton, A.D. (1992). Standard Methods For the Examination of water and wastewater. 18 th Ed.



ANEXO II

PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO NUTRITIVA DE *HOAGLAND*

Na **tabela A.II.1.** apresentam-se as concentrações e volumes das várias soluções mãe, necessários para a preparação da solução nutritiva de *Hoagland*.

Tabela A.II.1. Concentrações e volumes das soluções mãe necessárias para a preparação da solução nutritiva de *Hoagland*.

Solução mãe		Concentração na Solução <i>Hoagland</i>	1 L	2 L	5 L
Nitrato de Cálcio	60 mM	3 mM	50 mL	100 mL	250 mL
Nitrato de Potássio	60mM	3 mM	50 mL	100 mL	250 mL
Sulfato de Magnésio	25 mM	1,25 mM	50 mL	100 mL	250 mL
Fosfato de Potássio	10 mM	0,5 mM	50 mL	100 mL	250 mL
Ácido Bórico	100 mM	50 μ M	500 μ M	1 mL	2,5 mL
Sulfato de Cobre	100 μ M	0,05 μ M	500 μ M	1 mL	2,5 mL
Sulfato de Manganês	100 mM	50 μ M	500 μ M	1 mL	2,5 mL
Sulfato de Zinco	30 mM	15 μ M	500 μ M	1 mL	2,5 mL
Molibdato de Sódio	1 mM	0,5 μ M	500 μ M	1 mL	2,5 mL
FeNaEDTA	750 μ M	37,5 μ M	50 mL	100 mL	250 mL



ANEXO III

DIFRACTOGRAMAS DE RAIOS X

Nas **figuras A.III.1. e A.III.2.** apresenta-se os difractogramas de raios X obtidos para as mistura Tinoca (solo: escombreira 1:1) e mistura Mostardeira (solo: escombreira 1:1), respectivamente.

Nas figuras **A.III.3. e A.III.4.** encontram-se os difractogramas de raios x obtidos para os correctivos minerais usados, resíduos da indústria do mármore (RIMs) e óxido de cálcio (CaO), respectivamente.

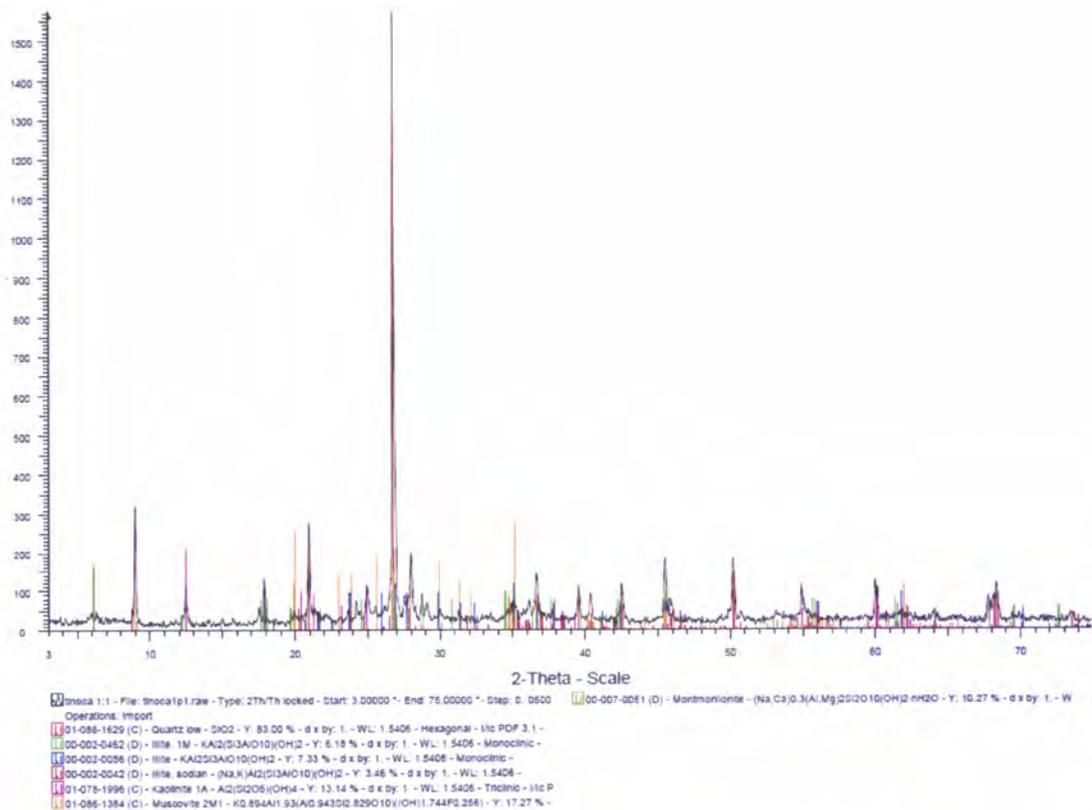


Figura. A.III.1. Difractograma de raios X da mistura Tinoca (solo: escombreira 1:1).

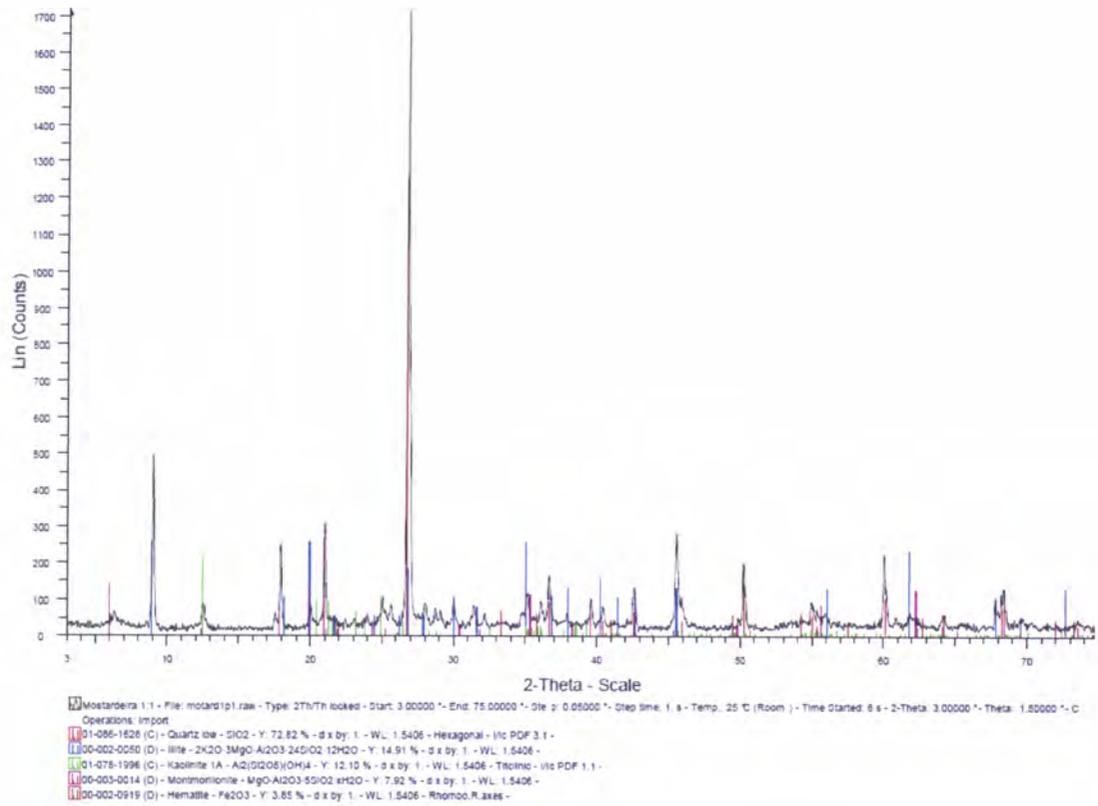


Figura. A.III.2. Difractograma de raios X da mistura Mostardeira (solo: escombreira 1:1).

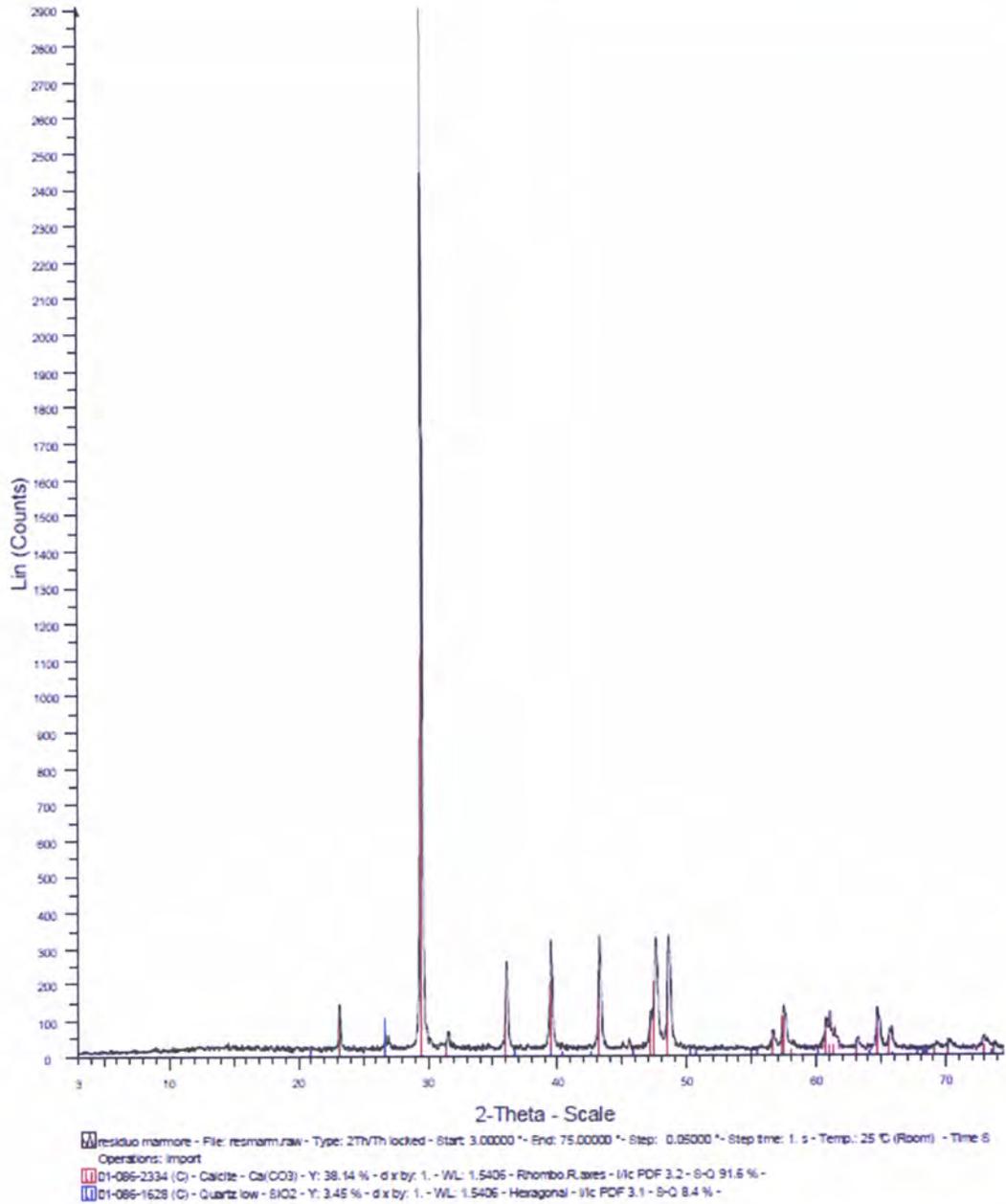


Figura. A.III.3. Difractograma de raios X dos resíduos da indústria do mármore (RIMs).

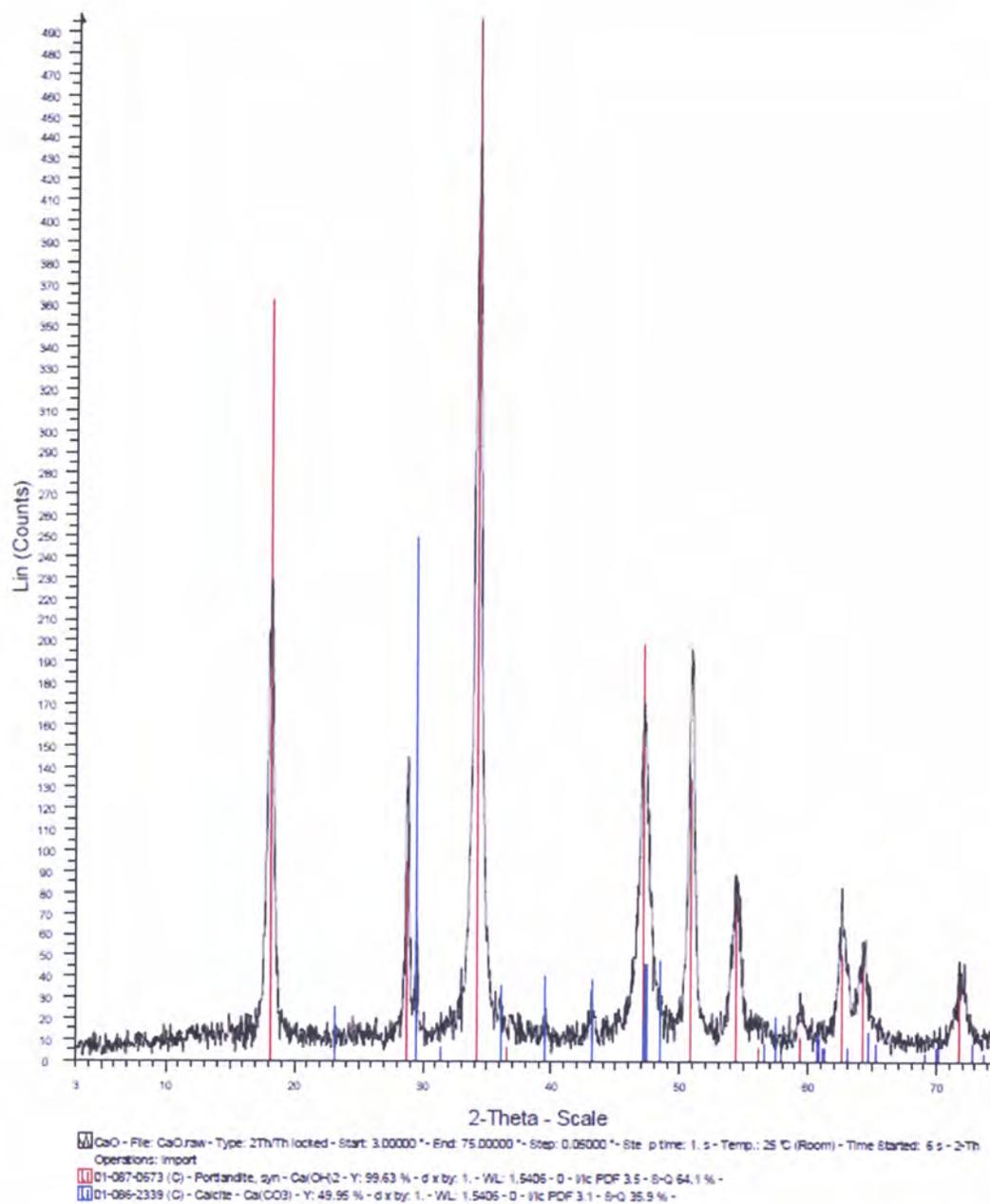
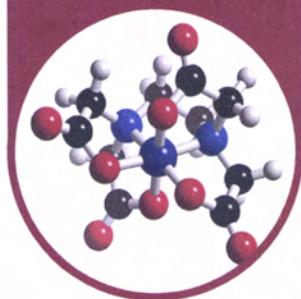


Figura. A.III.4. Difractograma de raios X do óxido de cálcio (CaO).



ANEXO IV

EXTRACÇÕES SIMPLES

Tabela A.IV.1. Extracções simples efectuadas às misturas solo:escombreira (1:1) Tinoca e solo:escombreira (1:1) Mostardeira.

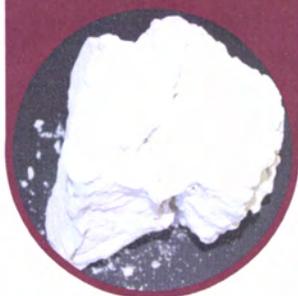
Mistura	Extracção	Concentração (mg Kg ⁻¹)					
		Cádmio	Cobre	Chumbo	Ferro	Manganês	Zinco
Solo:escombreira (1:1) Tinoca	EDTA (0.05 M)		491	3.03	300	255	118
	NaNO ₃ (0.1 M)		0.27		1.97	1.41	0.17
	CaCl ₂ (0.1 M)	n.d.*	0.58	n.d.**	2.89	2.56	0.41
	CaCl ₂ (0.01 M)		0.59		2.58	2.19	0.54
	CH ₃ COOH (0.11 M)		272		237	202	103
	EDTA (0.05 M)		313		3 698	64	8.15
Solo:escombreira (1:1) Mostardeira	NaNO ₃ 0.1 M		0.71		0.89	0.22	0.05
	CaCl ₂ 0.1 M	n.d.*	1.01	n.d.**	1.89	1.19	0.25
	CaCl ₂ 0.01 M		1.09		1.19	0.66	0.27
	CH ₃ COOH 0.11 M		115		3 004	52	20
	EDTA (0.05 M)						

n.d.: não detectado/abaixo do limite de detecção * <0.028 mg Kg⁻¹ ** <0.19 mg Kg⁻¹

Tabela A.IV.2. Concentrações (mg Kg^{-1}) obtida após extracção com EDTA, para os diferentes elementos presentes nas distintas misturas antes da adição de correctivos (Ti), no momento de transplante das espécies em estudo para as diferentes misturas (T_0) e quinzenalmente durante os 90 dias em que decorreu o ensaio (T_{15} - T_{90}), para as minas em estudo (Tinoca e Mostardeira).

Mina	Elemento	Mistura	Concentração (mg Kg^{-1})							
			Ti	T0	T15	T30	T45	T60	T90	
Tinoca	Cobre	1	506,859	241,400	265,148	255,355	252,928	257,330	193,429	
		2	465,796	247,200	251,879	247,402	222,150	235,823	199,585	
		3	449,631	235,200	256,353	236,376	197,355	200,259	213,231	
	Chumbo	1	3,406	2,000	2,400	2,480	2,390	2,242	2,248	
		2	3,340	2,400	2,350	2,390	2,300	2,279	2,279	
		3	2,331	1,600	1,450	1,450	1,360	1,123	1,116	
	Ferro	1	298,23	226,40	232,51	247,36	225,56	261,75	273,80	
		2	300,43	271,20	259,15	272,85	290,46	295,16	257,64	
		3	312,43	288,70	290,49	291,93	304,90	308,93	314,55	
	Manganês	1	265,880	89,500	92,050	92,110	84,210	96,280	86,240	
		2	241,200	103,200	109,060	107,410	104,740	113,020	108,250	
		3	258,670	122,400	134,420	143,020	134,070	142,050	135,870	
	Zinco	1	115,510	29,200	24,500	24,986	25,200	24,755	26,763	
		2	111,320	38,000	33,700	36,653	38,080	39,429	31,166	
		3	126,870	29,700	35,600	36,179	33,950	28,089	29,735	
	Mostardeira	Cobre	1	265,424	259,900	246,432	274,279	252,172	272,503	273,069
			2	270,510	278,500	250,880	272,255	252,298	261,347	297,038
			3	260,461	264,300	263,049	264,145	267,385	269,632	278,876
Chumbo		1				n.d.**				
		2				n.d.**				
		3				n.d.**				
Ferro		1	2865,21	2751,00	2509,46	2478,29	2589,79	2544,81	2734,36	
		2	3510,43	3506,00	3730,60	3843,56	3885,91	3490,06	3447,71	
		3	3700,32	3640,00	3651,49	3473,4	3521,75	3535,65	3547,09	
Manganês		1	57,590	49,900	57,490	58,060	52,230	58,290	41,060	
		2	66,050	62,300	64,990	63,170	62,650	62,710	65,630	
		3	89,420	88,800	87,550	86,410	84,010	79,380	86,320	
Zinco		1	3,060	3,000	3,200	3,793	3,190	3,189	3,196	
		2	10,300	10,200	9,800	10,083	9,400	9,228	10,098	
		3	9,700	9,690	8,400	9,394	9,690	8,445	9,977	

n.d.: não detectado/abaixo do limite de detecção ** 0.19 mg Kg^{-1}



ANEXO V

ENSAIOS DE INCUBAÇÃO PARA A DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DE CORRECTIVOS ALCALINIZANTES A APLICAR

Foram preparadas misturas solo:escombreira 1:1 (m/m), usando 100 g de solo e 100 g de escombreira, respectivamente. Em seguida, foram adicionados óxido de cálcio comercial (CaO) e resíduos da indústria do mármore (RIMs) nas quantidades especificadas na **tabela A.V.I.** e determinado o pH para cada uma das misturas resultantes.

Uma vez que o pH pretendido é entre 5.5 e 6,0 (indicado como aconselhável para o desenvolvimentos de plantas em solos, de acordo com De Varennes (2003) e Kabata-Pendias e Pendias (2001)). De acordo com os resultados apresentados na **tabela A.V.I.**, aplicou-se 1.20 g de CaO, à mistura solo:escombreira (1:1), o equivalente a 2.14 g de resíduos de mármore (RIMs), de acordo com os cálculos*, o que permitiu a obtenção de um valor de pH de 5.8. Assim, foram aplicadas 10.7 g de CaO e 6 g de resíduos de mármore (RIMs) por cada Kg de mistura solo:escombreira (1:1).

Tabela A.V.I. Quantidade (g) de correctivo mineral aplicado e respectivo valor de pH obtido para a mistura resultante.

Quantidade de correctivo mineral alcalinizante (g)		pH mistura resultante
CaO	0.50	4.41
	1.00	5.49
	1.50	6.47
	2.00	8.50
	20.00	12.5
	56.00	12.6
RIMs	0.90	4.31
	1.78	6.22
	2.68	7.18
	3.60	7.84
	35.70	8.32
	100.00	8.70

$$* M \text{ CaCO}_3 = m \text{ CaO} \times M \text{ CaCO}_3 / M \text{ CaO}$$

Sendo; M = massa molar (g/mol) e m = massa (g)

Bibliografia:

De Varennes, A. (2003). *Produtividade dos Solos e Ambiente*. Escolar Editora. Lisboa.

Kabata-Pendias, A. & Pendias, H. (2001). *Trace Elements in Soils and Plants*. 3rd ed. CRC Press, Boca Raton, USA.



ANEXO VI

CORRECTIVO ORGÂNICO UTILIZADO NOS ENSAIOS

O correctivo orgânico (composto) utilizado nos ensaios, é produzido na Estação de Tratamento e Valorização Orgânica (ETVO) da VALORSUL. Esta estação, está preparada para receber os resíduos orgânicos separados pelos grandes produtores (restaurantes, cantinas, mercados, entre outros) dos concelhos de Amadora, Loures, Lisboa, Odivelas e Vila Franca de Xira, e tem capacidade para processar 40 000 Mg de matéria orgânica anualmente. Através do tratamento da matéria orgânica por digestão anaeróbia (tratamento em ambiente fechado e ausência de oxigénio) associado ao processo de compostagem, é possível produzir um composto orgânico de elevada qualidade (sem aditivos químicos), que pode ser utilizado como fertilizante na agricultura, e gerar energia eléctrica a partir do biogás que os resíduos produzem, exportando-a posteriormente para a Rede Eléctrica Nacional como "energia verde" (www.valorsul.pt).

O composto orgânico produzido, tem capacidade para fornecer matéria orgânica e regular a acidez de solos agrícolas em determinadas culturas, favorecendo o desenvolvimento das mesmas. A opção pela recolha selectiva na origem, como base para a produção do composto, tem como finalidade a obtenção de uma melhor qualidade por parte do mesmo. As origens dos resíduos orgânicos a processar distribuem-se de acordo com descrito na **tabela A.VI.1.**

Tabela A.VI.1. Sectores de proveniência e respectiva percentagem dos resíduos orgânicos processados na Estação de Tratamento e Valorização Orgânica (ETVO).

Sectores	Resíduos orgânicos processados na ETVO (%)
Restaurantes (a)	35 – 50
Mercados (b)	30 – 45
Cantinas (c)	10 – 20
Jardins/Cemitérios/Parques	0 – 10

(a) Restaurantes e afins, centros comerciais, hotéis.

(b) Mercado Abastecedor da Região de Lisboa.

(c) Cantinas de empresas, universidades, hospitais, estabelecimentos prisionais, estabelecimentos militares.

Processo de Tratamento dos resíduos orgânicos seleccionados

Os resíduos orgânicos recolhidos selectivamente nos sectores da restauração, hotelaria, mercados abastecedores e retalhistas, limpeza de jardins, entre outros; são entregues na Central da ETVO e depositados numa área de recepção e descarga,

confinada e dotada de portas de isolamento adequadas ao acesso de viaturas. Segue-se um pré-tratamento dos resíduos, com a finalidade de remoção de materiais indesejáveis (vidros, pedras, plásticos, etc.). Posteriormente, são submetidos a um processo de digestão anaeróbia, seguido de um pós-Tratamento aeróbio em área fechada. O biogás produzido é armazenado num reservatório, e o produto digerido e desidratado, passa a uma fase de pré-compostagem fechada, com arejamento forçado, seguindo-se uma pós-compostagem aberta. O período total de retenção é de 13 semanas. Para todo este processo, a ETVO compreende uma unidade de recepção e preparação dos resíduos, uma unidade de hidrólise e metanização, uma unidade de estabilização e afinação do composto e uma unidade de afinação do biogás (www.valorsul.pt).

Bibliografia:

www.valorsul.pt



ANEXO VII

RESULTADOS DE pH

Tabela A.VII.1. Valores de pH para a mistura solo;escombreira (1:1), para a mistura solo;escombreira (1:1) + composto e para as diferentes misturas efectuadas aquando a montagem dos ensaios e respectivo período de incubação, para a mina da Tinoca. **Ti:** Montagem dos ensaios; **1- 15:** dias de incubação.

Período de incubação (dias)	Mistura 1	Mistura 2	Mistura 3	Solo: escombreira (1:1)	Solo: escombreira (1:1) + composto
Ti	6,2	6,3	6,1	3,1	4,3
1	6,6	7,1	6,9	3,6	4,8
2	6,9	7,1	6,1	3,6	4,8
3	6,6	7,2	6,4	3,6	5,4
4	6,0	7,5	6,3	3,5	4,6
5	6,7	7,1	6,3	3,5	5,5
6	6,6	7,1	6,3	3,6	5,2
7	6,5	7,1	6,3	3,4	5,3
8	5,9	7,2	6,5	3,5	4,9
9	6,0	7,5	6,5	3,4	4,8
10	6,7	7,2	6,5	3,5	5,0
11	6,3	7,4	6,2	3,1	4,8
12	6,4	7,0	6,6	3,5	5,2
13	5,8	6,7	6,6	3,4	5,2
14	6,8	6,9	6,2	3,5	4,8
15	7,0	7,3	6,4	3,5	4,8

Tabela A.VII.2. Valores de pH para a mistura solo;escombreira (1:1), para a mistura solo;escombreira (1:1) + composto e para as diferentes misturas efectuadas aquando a montagem dos ensaios e respectivo período de incubação, para a mina da Mostardeira. **Ti:** Montagem dos ensaios; **1 - 15:** Período de incubação.

Período de incubação (dias)	Mistura 1	Mistura 2	Mistura 3	Solo: escombreira (1:1)	Solo: escombreira (1:1) + composto
Ti	6,7	7,0	6,7	3,4	6,3
1	6,9	7,3	7,4	3,5	6,5
2	7,3	7,3	7,6	3,6	6,5
3	7,4	7,6	7,8	3,6	6,3
4	7,1	7,5	7,7	3,7	6,3
5	7,2	7,7	7,6	3,7	5,7
6	7,4	7,5	7,6	3,7	6,3
7	7,3	7,3	7,6	3,6	5,6
8	7,5	7,4	7,4	3,6	5,6
9	7,4	7,4	7,6	3,6	6,0
10	7,4	7,6	7,2	3,7	5,5
11	7,3	7,4	7,0	3,7	5,8
12	7,1	7,5	7,1	3,3	5,7
13	6,8	7,2	7,3	3,6	5,5
14	7,0	7,6	7,3	3,7	6,1
15	7,1	7,2	7,5	3,6	5,7



ANEXO VIII

TRATAMIENTO ESTADÍSTICO

a) Biomassa

Tabela A.VIII.1. ANOVA da produção de biomassa na parte aérea da *Solanum nigrum* L para a mina da Tinoca.

ANOVA

Biomassa P.A					
	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	86,458	2	43,229	1202,153	,000
Within Groups	,216	6	,036		
Total	86,674	8			

Tabela A.VIII.2. e A.VIII.3. Comparação múltipla (teste de Tukey) entre a produção de biomassa das diferentes misturas, na parte aérea da *Solanum nigrum* L. com $p < 0,05$, para a mina da Tinoca.

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Biomassa P.A

	(I) Mistura	(J) Mistura	Mean Difference (I-J)	Sig.	95% Confidence Interval	
					Upper Bound	Lower Bound
Tukey HSD	Mistura 1	Mistura 2	-7,248(*)	,000	-7,72	-6,77
		Mistura 3	-5,580(*)	,000	-6,06	-5,10
	Mistura 2	Mistura 1	7,248(*)	,000	6,77	7,72
		Mistura 3	1,668(*)	,000	1,19	2,14
	Mistura 3	Mistura 1	5,580(*)	,000	5,10	6,06
		Mistura 2	-1,668(*)	,000	-2,14	-1,19

* The mean difference is significant at the .05 level.

Biomassa P.A

	Mistura	N	Subset for alpha = .05		
			1	2	3
Tukey HSD(a)	Mistura 1	3	2,96		
	Mistura 3	3		8,54	
	Mistura 2	3			10,21
	Sig.		1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Tabela A.VIII.4. ANOVA da produção de biomassa na raiz da *Solanum nigrum* L. para a mina da Tinoca.**ANOVA**

Biomassa Raiz					
	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	41,917	2	20,958	944,200	,000
Within Groups	,133	6	,022		
Total	42,050	8			

Tabela A.VIII.5. e A.VIII.6. Comparação múltipla (teste de Tukey) entre a produção de biomassa das diferentes misturas, na raiz da *Solanum nigrum* L. com $p < 0,05$, para a mina da Tinoca.**Multiple Comparisons**

Dependent Variable: Biomassa Raiz

	(I) Mistura	(J) Mistura	Mean Difference (I-J)	Sig.	95% Confidence Interval	
					Upper Bound	Lower Bound
					Tukey HSD	Mistura 1
		Mistura 3	-2,857(*)	,000	-3,23	-2,48
	Mistura 2	Mistura 1	5,280(*)	,000	4,91	5,65
		Mistura 3	2,424(*)	,000	2,05	2,80
	Mistura 3	Mistura 1	2,857(*)	,000	2,48	3,23
		Mistura 2	-2,424(*)	,000	-2,80	-2,05

* The mean difference is significant at the .05 level.

Biomassa Raiz

	Mistura	N	Subset for alpha = .05		
			1	2	3
Tukey HSD(a)	Mistura 1	3	1,88		
	Mistura 3	3		4,73	
	Mistura 2	3			7,16
	Sig.		1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Tabela A.VIII.7. ANOVA da produção de biomassa na parte aérea da *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss. para a mina da Tinoca.

ANOVA

Biomassa P.A					
	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	25,977	2	12,989	55,151	,000
Within Groups	1,413	6	,236		
Total	27,390	8			

Tabela A.VIII.8. e A.VIII.9. Comparação múltipla (teste de Tukey) entre a produção de biomassa das diferentes misturas, na parte aérea da *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss. com $p < 0,05$, para a mina da Tinoca.

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Biomassa P.A

	(I) Mistura	(J) Mistura	Mean Difference (I-J)	Sig.	95% Confidence Interval	
					Upper Bound	Lower Bound
Tukey HSD	Mistura 1	Mistura 2	-3,730(*)	,000	-4,95	-2,51
		Mistura 3	-3,463(*)	,000	-4,68	-2,25
	Mistura 2	Mistura 1	3,730(*)	,000	2,51	4,95
		Mistura 3	,268	,786	-,95	1,48
	Mistura 3	Mistura 1	3,463(*)	,000	2,25	4,68
		Mistura 2	-,268	,786	-1,48	,95

* The mean difference is significant at the .05 level.

Biomassa P.A

	Mistura	N	Subset for alpha = .05	
			1	2
Tukey HSD(a)	Mistura 1	3	1,26	
	Mistura 3	3		4,72
	Mistura 2	3		4,99
	Sig.		1,000	,786

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Tabela A.VIII.10. ANOVA da produção de biomassa na raiz da *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss. para a mina da Tinoca.

ANOVA

Biomassa Raiz

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	2,872	2	1,436	13,846	,006
Within Groups	,622	6	,104		
Total	3,495	8			

Tabela A.VIII.11. e A.VIII.12. Comparação múltipla (teste de Tukey) entre a produção de biomassa das diferentes misturas, na raiz da *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss. com $p < 0,05$, para a mina da Tinoca.

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Biomassa Raiz

	(I) Mistura	(J) Mistura	Mean Difference (I-J)	Sig.	95% Confidence Interval	
					Upper Bound	Lower Bound
Tukey HSD	Mistura 1	Mistura 2	-1,272(*)	,007	-2,08	-,46
		Mistura 3	-,163	,814	-,97	,64
	Mistura 2	Mistura 1	1,272(*)	,007	,46	2,08
		Mistura 3	1,108(*)	,013	,30	1,92
	Mistura 3	Mistura 1	,163	,814	-,64	,97
		Mistura 2	-1,108(*)	,013	-1,92	-,30

* The mean difference is significant at the .05 level.

Biomassa Raiz

	Mistura	N	Subset for alpha = .05	
			1	2
Tukey HSD(a)	Mistura 1	3	1,12	
	Mistura 3	3	1,28	
	Mistura 2	3		2,39
	Sig.		,814	1,000
	Sig.		,829	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Tabela A.VIII.13. ANOVA da produção de biomassa na parte aérea da *Brassica juncea* (L.) Czern para a mina da Tinoca.

ANOVA

Biomassa P.A					
	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	24,299	2	12,150	39,321	,000
Within Groups	1,854	6	,309		
Total	26,153	8			

Tabela A.VIII.14. e A.VIII.15. Comparação múltipla (teste de Tukey) entre a produção de biomassa das diferentes misturas, na parte aérea da *Brassica juncea* (L.) Czern com $p < 0,05$, para a mina da Tinoca.

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Biomassa P.A

	(I) Mistura	(J) Mistura	Mean Difference (I-J)	Sig.	95% Confidence Interval	
					Upper Bound	Lower Bound
Tukey HSD	Mistura 1	Mistura 2	-2,505(*)	,004	-3,90	-1,11
		Mistura 3	-3,981(*)	,000	-5,37	-2,59
	Mistura 2	Mistura 1	2,505(*)	,004	1,11	3,90
		Mistura 3	-1,475(*)	,040	-2,87	-,08
	Mistura 3	Mistura 1	3,981(*)	,000	2,59	5,37
		Mistura 2	1,475(*)	,040	,08	2,87

* The mean difference is significant at the .05 level.

Biomassa P.A

	Mistura	N	Subset for alpha = .05		
			1	2	3
Tukey HSD(a)	Mistura 1	3	4,50		
	Mistura 2	3		7,00	
	Mistura 3	3			8,48
	Sig.		1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Tabela A.VIII.16. ANOVA da produção de biomassa na raiz da *Brassica juncea* (L.) Czern para a mina da Tinoca.

ANOVA

Biomassa Raiz					
	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	7,733	2	3,867	35,170	,000
Within Groups	,660	6	,110		
Total	8,393	8			

Tabela A.VIII.17. e A.VIII.18. Comparação múltipla (teste de Tukey) entre a produção de biomassa das diferentes misturas, na raiz da *Brassica juncea* (L.) Czern com $p < 0,05$, para a mina da Tinoca.

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Biomassa Raiz

	(I) Mistura	(J) Mistura	Mean Difference (I-J)	Sig.	95% Confidence Interval	
					Upper Bound	Lower Bound
Tukey HSD	Mistura 1	Mistura 2	-1,599(*)	,003	-2,43	-,77
		Mistura 3	-2,196(*)	,000	-3,03	-1,37
	Mistura 2	Mistura 1	1,599(*)	,003	,77	2,43
		Mistura 3	-,597	,149	-1,43	,23
	Mistura 3	Mistura 1	2,196(*)	,000	1,37	3,03
		Mistura 2	,597	,149	-,23	1,43

* The mean difference is significant at the .05 level.

Biomassa Raiz

	Mistura	N	Subset for alpha = .05	
			1	2
Tukey HSD(a)	Mistura 1	3	1,09	
	Mistura 2	3		2,69
	Mistura 3	3		3,29
	Sig.		1,000	,149

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Tabela A.VIII.19. ANOVA da produção de biomassa na parte aérea *Spergularia purpurea* (Persoon) G. Don fil. para a mina da Tinoca.

ANOVA

Biomassa P.A					
	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	6,871	2	3,435	54,686	,000
Within Groups	,377	6	,063		
Total	7,248	8			

Tabela A.VIII.20. e A.VIII.21. Comparação múltipla (teste de Tukey) entre a produção de biomassa das diferentes misturas, na parte aérea da *Spergularia purpurea* (Persoon) G. Don fil. com $p < 0,05$, para a mina da Tinoca.

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Biomassa P.A

	(I) Mistura	(J) Mistura	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig.	95% Confidence Interval	
						Upper Bound	Lower Bound
Tukey HSD	Mistura 1	Mistura 2	-1,454(*)	,205	,001	-2,08	-,83
		Mistura 3	-2,087(*)	,205	,000	-2,71	-1,46
	Mistura 2	Mistura 1	1,454(*)	,205	,001	,83	2,08
		Mistura 3	-,633(*)	,205	,049	-1,26	,00
	Mistura 3	Mistura 1	2,087(*)	,205	,000	1,46	2,71
		Mistura 2	,633(*)	,205	,049	,00	1,26

* The mean difference is significant at the .05 level.

Biomassa P.A

	Mistura	N	Subset for alpha = .05		
			1	2	3
Tukey HSD(a)	Mistura 1	3	,98		
	Mistura 2	3		2,43	
	Mistura 3	3			3,07
	Sig.			1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Tabela A.VIII.22. ANOVA da produção de biomassa na parte aérea *Spergularia purpurea* (Persoon) G. Don fil. para a mina da Tinoca.

ANOVA

Biomassa Raiz					
	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	,100	2	,050	20,210	,002
Within Groups	,015	6	,002		
Total	,114	8			

Tabela A.VIII.23. e A.VIII.24. Comparação múltipla (teste de Tukey) entre a produção de biomassa das diferentes misturas, na parte aérea da *Spergularia purpurea* (Persoon) G. Don fil. com $p < 0,05$, para a mina da Tinoca.

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Biomassa Raiz

	(I) Mistura	(J) Mistura	Mean Difference (I-J)	Sig.	95% Confidence Interval	
					Upper Bound	Lower Bound
Tukey HSD	Mistura 1	Mistura 2	-,257(*)	,002	-,38	-,13
		Mistura 3	-,146(*)	,027	-,27	-,02
	Mistura 2	Mistura 1	,257(*)	,002	,13	,38
		Mistura 3	,111	,075	-,01	,24
	Mistura 3	Mistura 1	,146(*)	,027	,02	,27
		Mistura 2	-,111	,075	-,24	,01

* The mean difference is significant at the .05 level.

Biomassa Raiz

	Mistura	N	Subset for alpha = .05	
			1	2
Tukey HSD(a)	Mistura 1	3	,33	
	Mistura 3	3		,48
	Mistura 2	3		,59
	Sig.		1,000	,075

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Tabela A.VIII.25. ANOVA da produção de biomassa na parte aérea da *Solanum nigrum* L, para a mina da Mostardeira.

ANOVA

Biomassa P.A

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	3,542	2	1,771	10,808	,010
Within Groups	,983	6	,164		
Total	4,526	8			

Tabela A.VIII.26. e A.VIII.27. Comparação múltipla (teste de Tukey) entre a produção de biomassa das diferentes misturas, na parte aérea da *Solanum nigrum* L com $p < 0,05$, para a mina da Mostardeira.

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Biomassa P.A

	(I) Mistura	(J) Mistura	Mean Difference (I-J)	Sig.	95% Confidence Interval	
					Upper Bound	Lower Bound
					Tukey HSD	Mistura 1
		Mistura 3	-1,448(*)	,011	-2,46	-,43
	Mistura 2	Mistura 1	1,170(*)	,028	,16	2,18
		Mistura 3	-,278	,693	-1,29	,74
	Mistura 3	Mistura 1	1,448(*)	,011	,43	2,46
		Mistura 2	,278	,693	-,74	1,29

* The mean difference is significant at the .05 level.

Biomassa P.A

	Mistura	N	Subset for alpha = .05	
			1	2
Tukey HSD(a)	Mistura 1	3	,00	
	Mistura 2	3		1,17
	Mistura 3	3		1,45
	Sig.		1,000	,693

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Tabela A.VIII.28. ANOVA da produção de biomassa na raiz da *Solanum nigrum* L, para a mina da Mostardeira.

ANOVA

Biomassa Raiz

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	,023	1	,023	,197	,680
Within Groups	,468	4	,117		
Total	,491	5			

Tabela A.VIII.29. e A.VIII.30. Comparação múltipla (teste de Tukey) entre a produção de biomassa das diferentes misturas, na raiz da *Solanum nigrum* L com $p < 0,05$, para a mina da Mostardeira.

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Biomassa Raiz

	(I) Mistura	(J) Mistura	Mean Difference (I-J)	Sig.	95% Confidence Interval	
					Upper Bound	Lower Bound
Tukey HSD	Mistura 1	Mistura 2	-,827(*)	,026	-1,53	-,13
		Mistura 3	-,951(*)	,014	-1,65	-,25
	Mistura 2	Mistura 1	,827(*)	,026	,13	1,53
		Mistura 3	-,124	,853	-,82	,58
	Mistura 3	Mistura 1	,951(*)	,014	,25	1,65
		Mistura 2	,124	,853	-,58	,82

* The mean difference is significant at the .05 level.

Biomassa Raiz

	Mistura	N	Subset for alpha = .05	
			1	2
Tukey	Mistura 1	3	,00	
HSD(a)	Mistura 2	3		,83
	Mistura 3	3		,95
Sig.			1,000	,853

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Tabela A.VIII.31. ANOVA da produção de biomassa na parte aérea da *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss., para a mina da Mostardeira.

ANOVA

Biomassa P.A					
	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	,731	2	,365	23,477	,001
Within Groups	,093	6	,016		
Total	,824	8			

Tabela A.VIII.32. e A.VIII.33. Comparação múltipla (teste de Tukey) entre a produção de biomassa das diferentes misturas, na parte aérea da *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss. com $p < 0,05$, para a mina da Mostardeira.

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Biomassa P.A

	(I) Mistura	(J) Mistura	Mean Difference (I-J)	Sig.	95% Confidence Interval	
					Upper Bound	Lower Bound
Tukey HSD	Mistura 1	Mistura 2	-,126	,478	-,44	,19
		Mistura 3	,532(*)	,005	,22	,84
	Mistura 2	Mistura 1	,126	,478	-,19	,44
		Mistura 3	,657(*)	,002	,34	,97
	Mistura 3	Mistura 1	-,532(*)	,005	-,84	-,22
		Mistura 2	-,657(*)	,002	-,97	-,34

*The mean difference is significant at the .05 level.

Biomassa P.A

	Mistura	N	Subset for alpha = .05	
			1	2
Tukey HSD(a)	Mistura 3	3	,92	
	Mistura 1	3		1,45
	Mistura 2	3		1,57
	Sig.		1,000	,478

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Tabela A.VIII.34. ANOVA da produção de biomassa na raiz da *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss., para a mina da Mostardeira.

ANOVA

Biomassa Raiz					
	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	,786	2	,393	24,549	,001
Within Groups	,096	6	,016		
Total	,882	8			

Tabela A.VIII.35. e A.VIII.36. Comparação múltipla (teste de Tukey) entre a produção de biomassa nas diferentes misturas, na raiz da *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss. com $p < 0,05$, para a mina da Mostardeira.

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Biomassa Raiz

	(I) Mistura	(J) Mistura	Mean Difference (I-J)	Sig.	95% Confidence Interval	
					Upper Bound	Lower Bound
Tukey HSD	Mistura 1	Mistura 2	-,617(*)	,002	-,93	-,30
		Mistura 3	,020	,980	-,30	,34
	Mistura 2	Mistura 1	,617(*)	,002	,30	,93
		Mistura 3	,636(*)	,002	,32	,95
	Mistura 3	Mistura 1	-,020	,980	-,34	,30
		Mistura 2	-,636(*)	,002	-,95	-,32

* The mean difference is significant at the .05 level.

Biomassa Raiz

	Mistura	N	Subset for alpha = .05	
			1	2
Tukey HSD(a)	Mistura 3	3	,83	
	Mistura 1	3	,85	
	Mistura 2	3		1,46
	Sig.		,980	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Tabela A.VIII.37. ANOVA da produção de biomassa na parte aérea da *Brassica juncea* (L.) Czern, para a mina da Mostardeira.

ANOVA

Biomassa P.A					
	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	6,253	2	3,127	32,783	,001
Within Groups	,572	6	,095		
Total	6,826	8			

Tabela A.VIII.38. e A.VIII.39. Comparação múltipla (teste de Tukey) entre a produção de biomassa nas diferentes misturas, na parte aérea da *Brassica juncea* (L.) Czern com $p < 0,05$, para a mina da Mostardeira.

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Biomassa P.A

	(I) Mistura	(J) Mistura	Mean Difference (I-J)	Sig.	95% Confidence Interval	
					Upper Bound	Lower Bound
Tukey HSD	Mistura 1	Mistura 2	-1,151(*)	,009	-1,93	-,38
		Mistura 3	,885(*)	,029	,11	1,66
	Mistura 2	Mistura 1	1,151(*)	,009	,38	1,93
		Mistura 3	2,036(*)	,000	1,26	2,81
	Mistura 3	Mistura 1	-,885(*)	,029	-1,66	-,11
		Mistura 2	-2,036(*)	,000	-2,81	-1,26

*The mean difference is significant at the .05 level.

Biomassa P.A

	Mistura	N	Subset for alpha = .05		
			1	2	3
Tukey HSD(a)	Mistura 3	3	,71		
	Mistura 1	3		1,59	
	Mistura 2	3			2,74
	Sig.			1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.
a Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Tabela A.VIII.40. ANOVA da produção de biomassa na raiz da *Brassica juncea* (L.) Czern, para a mina da Mostardeira.

ANOVA

Biomassa Raiz

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	,238	2	,119	,845	,475
Within Groups	,846	6	,141		
Total	1,084	8			

Tabela A.VIII.41. e A.VIII.42. Comparação múltipla (teste de Tukey) entre a produção de biomassa nas diferentes misturas, na raiz da *Brassica juncea* (L.) Czern com $p < 0,05$, para a mina da Mostardeira.

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Biomassa Raiz

	(I) Mistura	(J) Mistura	Mean Difference (I-J)	Sig.	95% Confidence Interval	
					Upper Bound	Lower Bound
Tukey HSD	Mistura 1	Mistura 2	-,375	,484	-1,32	,57
		Mistura 3	-,070	,972	-1,01	,87
	Mistura 2	Mistura 1	,375	,484	-,57	1,32
		Mistura 3	,305	,606	-,64	1,25
	Mistura 3	Mistura 1	,070	,972	-,87	1,01
		Mistura 2	-,305	,606	-1,25	,64

Biomassa Raiz

	Mistura	N	Subset for alpha = .05
			1
Tukey HSD(a)	Mistura 1	3	,39
	Mistura 3	3	,46
	Mistura 2	3	,77
	Sig.		,484

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.
a Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

b) Cobre

Tabela A.VIII.43. ANOVA das concentrações de cobre na parte aérea da *Solanum nigrum* L para a mina da Tinoca.

ANOVA

Concentração de Cu (mg/Kg M.S.)

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	75,488	2	37,744	7,181	,026
Within Groups	31,535	6	5,256		
Total	107,023	8			

Tabela A.VIII.44. e A.VIII.45. Comparação múltipla (teste de Tukey) entre a concentração média de cobre nas diferentes misturas, na parte aérea da *Solanum nigrum* L com $p < 0,05$, para a mina da Tinoca.

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Concentração de Cu (mg/Kg M.S.)

	(I) Mistura	(J) Mistura	Mean Difference (I-J)	Sig.	95% Confidence Interval	
					Upper Bound	Lower Bound
Tukey HSD	Mistura 1	Mistura 2	1,05733	,843	-4,6861	6,8007
		Mistura 3	-5,54633	,057	-11,2897	,1971
	Mistura 2	Mistura 1	-1,05733	,843	-6,8007	4,6861
		Mistura 3	-6,60367(*)	,029	-12,3471	-,8603
	Mistura 3	Mistura 1	5,54633	,057	-,1971	11,2897
		Mistura 2	6,60367(*)	,029	,8603	12,3471

* The mean difference is significant at the .05 level.

Concentração de Cu (mg/Kg M.S.)

	Mistura	N	Subset for alpha = .05	
			1	2
Tukey HSD(a)	Mistura 2	3	26,8623	
	Mistura 1	3	27,9197	27,9197
	Mistura 3	3		33,4660
	Sig.			,843

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.
a Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Tabela A.VIII.46. ANOVA das concentrações de cobre na raiz da *Solanum nigrum* L para a mina da Tinoca.

ANOVA

Concentração de cobre (mg/Kg M.S.)

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	252,656	2	126,328	16,474	,004
Within Groups	46,011	6	7,669		
Total	298,668	8			

Tabela A.VIII.47. e A.VIII.48. Comparação múltipla (teste de Tukey) entre a concentração média de cobre nas diferentes misturas, na raiz da *Solanum nigrum* L com $p < 0,05$, para a mina da Tinoca.

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Concentração de cobre (mg/Kg M.S.)

	(I) Mistura	(J) Mistura	Mean Difference (I-J)	Sig.	95% Confidence Interval	
					Upper Bound	Lower Bound
Tukey HSD	Mistura 1	Mistura 2	12,96233(*)	,003	6,0248	19,8999
		Mistura 3	7,03933(*)	,047	,1018	13,9769
	Mistura 2	Mistura 1	-12,96233(*)	,003	-19,8999	-6,0248
		Mistura 3	-5,92300	,088	-12,8605	1,0145
	Mistura 3	Mistura 1	-7,03933(*)	,047	-13,9769	-,1018
		Mistura 2	5,92300	,088	-1,0145	12,8605

* The mean difference is significant at the .05 level.

Concentração de cobre (mg/Kg M.S.)

	Mistura	N	Subset for alpha = .05	
			1	2
Tukey HSD(a)	Mistura 2	3	63,5490	
	Mistura 3	3	69,4720	
	Mistura 1	3		76,5113
	Sig.		,088	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Tabela A.VIII.49. ANOVA das concentrações de cobre na parte aérea da *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss. para a mina da Tinoca.

ANOVA

Concentração de cobre (mg/Kg M.S.)					
	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	843,064	2	421,532	247,271	,000
Within Groups	10,228	6	1,705		
Total	853,293	8			

Tabela A.VIII.50. e A.VIII.51. Comparação múltipla (teste de Tukey) entre a concentração média de cobre nas diferentes misturas, na parte aérea da *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss. com $p < 0,05$, para a mina da Tinoca.

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Concentração de cobre (mg/Kg M.S.)

	(I) Mistura	(J) Mistura	Mean Difference (I-J)	Sig.	95% Confidence Interval	
					Upper Bound	Lower Bound
Tukey HSD	Mistura 1	Mistura 2	1,27933	,495	-1,9916	4,5503
		Mistura 3	21,14100(*)	,000	17,8700	24,4120
	Mistura 2	Mistura 1	-1,27933	,495	-4,5503	1,9916
		Mistura 3	19,86167(*)	,000	16,5907	23,1326
	Mistura 3	Mistura 1	-21,14100(*)	,000	-24,4120	-17,8700
		Mistura 2	-19,86167(*)	,000	-23,1326	-16,5907

* The mean difference is significant at the .05 level.

Concentração de cobre (mg/Kg M.S.)

	Mistura	N	Subset for alpha = .05	
			1	2
Tukey HSD(a)	Mistura 3	3	20,6530	
	Mistura 2	3		40,5147
	Mistura 1	3		41,7940
	Sig.		1,000	,495

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Tabela A.VIII.52. ANOVA das concentrações de cobre na raiz da *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss. para a mina da Tinoca.

ANOVA

Concentração de cobre (mg/Kg M.S.)

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	6179,185	2	3089,593	92,626	,000
Within Groups	200,134	6	33,356		
Total	6379,319	8			

Tabela A.VIII.53. e A.VIII.54. Comparação múltipla (teste de Tukey) entre a concentração média de cobre nas diferentes misturas, na raiz da *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss. com $p < 0,05$, para a mina da Tinoca.

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Concentração de cobre (mg/Kg M.S.)

	(I) Mistura	(J) Mistura	Mean Difference (I-J)	Sig.	95% Confidence Interval	
					Upper Bound	Lower Bound
Tukey HSD	Mistura 1	Mistura 2	8,81533	,227	-5,6535	23,2842
		Mistura 3	59,46500(*)	,000	44,9962	73,9338
	Mistura 2	Mistura 1	-8,81533	,227	-23,2842	5,6535
		Mistura 3	50,64967(*)	,000	36,1808	65,1185
	Mistura 3	Mistura 1	-59,46500(*)	,000	-73,9338	-44,9962
		Mistura 2	-50,64967(*)	,000	-65,1185	-36,1808

* The mean difference is significant at the .05 level.

Concentração de cobre (mg/Kg M.S.)

	Mistura	N	Subset for alpha = .05	
			1	2
Tukey HSD(a)	Mistura 3	3	143,0840	
	Mistura 2	3		193,7337
	Mistura 1	3		202,5490
	Sig.		1,000	,227

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Tabela A.VIII.55. ANOVA das concentrações de cobre na parte aérea da *Brassica juncea* (L.) Czern para a mina da Tinoca.

ANOVA

Concentração de cobre (mg/Kg M.S.)

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	523,752	2	261,876	288,432	,000
Within Groups	5,448	6	,908		
Total	529,199	8			

Tabela A.VIII.56. e A.VIII.57. Comparação múltipla (teste de Tukey) entre a concentração média de cobre nas diferentes misturas, na parte aérea da *Brassica juncea* (L.) Czern, com $p < 0,05$, para a mina da Tinoca.

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Concentração de cobre (mg/Kg M.S.)

	(I) Mistura	(J) Mistura	Mean Difference (I-J)	Sig.	95% Confidence Interval	
					Upper Bound	Lower Bound
Tukey HSD	Mistura 1	Mistura 2	12,86800(*)	,000	10,4809	15,2551
		Mistura 3	18,16800(*)	,000	15,7809	20,5551
	Mistura 2	Mistura 1	-12,86800(*)	,000	-15,2551	-10,4809
		Mistura 3	5,30000(*)	,001	2,9129	7,6871
	Mistura 3	Mistura 1	-18,16800(*)	,000	-20,5551	-15,7809
		Mistura 2	-5,30000(*)	,001	-7,6871	-2,9129

* The mean difference is significant at the .05 level.

Concentração de cobre (mg/Kg M.S.)

	Mistura	N	Subset for alpha = .05		
			1	2	3
Tukey HSD(a)	Mistura 3	3	12,5763		
	Mistura 2	3		17,8763	
	Mistura 1	3			30,7443
	Sig.		1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Tabela A.VIII.58. ANOVA das concentrações de cobre na raiz da *Brassica juncea* (L.) Czern para a mina da Tinoca.

ANOVA

Concentração de cobre (mg/Kg M.S.)

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	979,460	2	489,730	3,170	,115
Within Groups	926,917	6	154,486		
Total	1906,377	8			

Tabela A.VIII.59. e A.VIII.60. Comparação múltipla (teste de Tukey) entre a concentração média de cobre nas diferentes misturas, na raiz da *Brassica juncea* (L.) Czern, com $p < 0,05$, para a mina da Tinoca.

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Concentração de cobre (mg/Kg M.S.)

	(I) Mistura	(J) Mistura	Mean Difference (I-J)	Sig.	95% Confidence Interval	
					Upper Bound	Lower Bound
Tukey HSD	Mistura 1	Mistura 2	-10,246000	,598	-41,38419	20,89219
		Mistura 3	-25,396000	,102	-56,53419	5,74219
	Mistura 2	Mistura 1	10,246000	,598	-20,89219	41,38419
		Mistura 3	-15,150000	,358	-46,28819	15,98819
	Mistura 3	Mistura 1	25,396000	,102	-5,74219	56,53419
		Mistura 2	15,150000	,358	-15,98819	46,28819

* The mean difference is significant at the .05 level.

Concentração de cobre (mg/Kg M.S.)

	Mistura	N	Subset for alpha = .05
		1	1
Tukey HSD(a)	Mistura1	3	243,83100
	Mistura2	3	254,07700
	Mistura3	3	269,22700
	Sig.		,102

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Tabela A.VIII.61. ANOVA das concentrações de cobre na parte aérea da *Spergularia purpurea* (Persoon) G. Don fil para a mina da Tinoca.

ANOVA

Concentração de cobre (mg/Kg M.S.)

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	2252,403	2	1126,202	4278,714	,000
Within Groups	1,579	6	,263		
Total	2253,983	8			

Tabela A.VIII.62. e A.VIII.63. Comparação múltipla (teste de Tukey) entre a concentração média de cobre nas diferentes misturas, na parte aérea da *Spergularia purpurea* (Persoon) G. Don fil, com $p < 0,05$, para a mina da Tinoca.

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Concentração de cobre (mg/Kg M.S.)

	(I) Mistura	(J) Mistura	Mean Difference (I-J)	Sig.	95% Confidence Interval	
					Upper Bound	Lower Bound
Tukey HSD	Mistura 1	Mistura 2	32,49567(*)	,000	31,2104	33,7810
		Mistura 3	34,52967(*)	,000	33,2444	35,8150
	Mistura 2	Mistura 1	-32,49567(*)	,000	-33,7810	-31,2104
		Mistura 3	2,03400(*)	,007	,7487	3,3193
	Mistura 3	Mistura 1	-34,52967(*)	,000	-35,8150	-33,2444
		Mistura 2	-2,03400(*)	,007	-3,3193	-,7487

* The mean difference is significant at the .05 level.

Concentração de cobre (mg/Kg M.S.)

	Mistura	N	Subset for alpha = .05		
			1	2	3
Tukey HSD(a)	Mistura 3	3	22,2897		
	Mistura 2	3		24,3237	
	Mistura 1	3			56,8193
	Sig.		1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Tabela A.VIII.64. ANOVA das concentrações de cobre na raiz da *Spergularia purpurea* (Persoon) G. Don fil para a mina da Tinoca.

ANOVA

Concentração de cobre (mg/Kg M.S.)

	Sum of Squares	Df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	13191,268	2	6595,634	1171,949	,000
Within Groups	33,768	6	5,628		
Total	13225,036	8			

Tabela A.VIII.65. e A.VIII.66. Comparação múltipla (teste de Tukey) entre a concentração média de cobre nas diferentes misturas, na raiz da *Spergularia purpurea* (Persoon) G. Don fil, com $p < 0,05$, para a mina da Tinoca.

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Concentração de cobre (mg/Kg M.S.)

	(I) Mistura	(J) Mistura	Mean Difference (I-J)	Sig.	95% Confidence Interval	
					Upper Bound	Lower Bound
Tukey HSD	Mistura 1	Mistura 2	-2,61200	,422	-8,5552	3,3312
		Mistura 3	79,87600(*)	,000	73,9328	85,8192
	Mistura 2	Mistura 1	2,61200	,422	-3,3312	8,5552
		Mistura 3	82,48800(*)	,000	76,5448	88,4312
	Mistura 3	Mistura 1	-79,87600(*)	,000	-85,8192	-73,9328
		Mistura 2	-82,48800(*)	,000	-88,4312	-76,5448

* The mean difference is significant at the .05 level.

Concentração de cobre (mg/Kg M.S.)

	Mistura	N	Subset for alpha = .05	
			1	2
Tukey HSD(a)	Mistura 3	3	213,4107	
	Mistura 1	3		293,2867
	Mistura 2	3		295,8987
	Sig.		1,000	,422

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Tabela A.VIII.67. ANOVA das concentrações de cobre na parte aérea da *Solanum nigrum* L para a mina da Mostardeira.

ANOVA

Concentração de cobre (mg/Kg M.S.)

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	3557,721	2	1778,860	829,716	,000
Within Groups	12,864	6	2,144		
Total	3570,584	8			

Tabela A.VIII.68. e A.VIII.69. Comparação múltipla (teste de Tukey) entre a concentração média de cobre nas diferentes misturas, na parte aérea da *Solanum nigrum* L, com $p < 0,05$, para a mina da Mostardeira.

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Concentração de cobre (mg/Kg M.S.)

	(I) Mistura	(J) Mistura	Mean Difference (I-J)	Sig.	95% Confidence Interval	
					Upper Bound	Lower Bound
Tukey HSD	Mistura 1	Mistura 2	-46,40333(*)	,000	-50,0715	-42,7351
		Mistura 3	-36,00433(*)	,000	-39,6725	-32,3361
	Mistura 2	Mistura 1	46,40333(*)	,000	42,7351	50,0715
		Mistura 3	10,39900(*)	,000	6,7308	14,0672
	Mistura 3	Mistura 1	36,00433(*)	,000	32,3361	39,6725
		Mistura 2	-10,39900(*)	,000	-14,0672	-6,7308

* The mean difference is significant at the .05 level.

Concentração de cobre (mg/Kg M.S.)

	Mistura	N	Subset for alpha = .05		
			1	2	3
Tukey HSD(a)	Mistura 1	3	,0000		
	Mistura 3	3		36,0043	
	Mistura 2	3			46,4033
	Sig.		1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Tabela A.VIII.70. ANOVA das concentrações de cobre na raiz da *Solanum nigrum* L para a mina da Mostardeira.

ANOVA

Concentração de cobre (mg/Kg M.S.)

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	8891,878	2	4445,939	2205,991	,000
Within Groups	12,092	6	2,015		
Total	8903,971	8			

Tabela A.VIII.71. e A.VIII.72. Comparação múltipla (teste de Tukey) entre a concentração média de cobre nas diferentes misturas, na raiz da *Solanum nigrum* L, com $p < 0,05$, para a mina da Mostardeira.

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Concentração de cobre (mg/Kg M.S.)

	(I) Mistura	(J) Mistura	Mean Difference (I-J)	Sig.	95% Confidence Interval	
					Upper Bound	Lower Bound
Tukey HSD	Mistura 1	Mistura 2	-73,87100(*)	,000	-77,4275	-70,3145
		Mistura 3	-55,73033(*)	,000	-59,2869	-52,1738
	Mistura 2	Mistura 1	73,87100(*)	,000	70,3145	77,4275
		Mistura 3	18,14067(*)	,000	14,5841	21,6972
	Mistura 3	Mistura 1	55,73033(*)	,000	52,1738	59,2869
		Mistura 2	-18,14067(*)	,000	-21,6972	-14,5841

* The mean difference is significant at the .05 level.

Concentração de cobre (mg/Kg M.S.)

	Mistura	N	Subset for alpha = .05		
			1	2	3
Tukey HSD(a)	Mistura 1	3	,0000		
	Mistura 3	3		55,7303	
	Mistura 2	3			73,8710
	Sig.		1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Tabela A.VIII.73. ANOVA das concentrações de cobre na parte aérea da *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss. para a mina da Mostardeira.

ANOVA

Concentração de cobre (mg/Kg M.S.)

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	219,428	2	109,714	16,796	,003
Within Groups	39,192	6	6,532		
Total	258,620	8			

Tabela A.VIII.74. e A.VIII.75. Comparação múltipla (teste de Tukey) entre a concentração média de cobre nas diferentes misturas, na parte aérea da *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss., com $p < 0,05$, para a mina da Mostardeira.

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Concentração de cobre (mg/Kg M.S.)

	(I) Mistura	(J) Mistura	Mean Difference (I-J)	Sig.	95% Confidence Interval	
					Upper Bound	Lower Bound
Tukey HSD	Mistura 1	Mistura 2	11,47533(*)	,004	5,0725	17,8782
		Mistura 3	2,42833	,514	-3,9745	8,8312
	Mistura 2	Mistura 1	-11,47533(*)	,004	-17,8782	-5,0725
		Mistura 3	-9,04700(*)	,012	-15,4498	-2,6442
	Mistura 3	Mistura 1	-2,42833	,514	-8,8312	3,9745
		Mistura 2	9,04700(*)	,012	2,6442	15,4498

* The mean difference is significant at the .05 level.

Concentração de cobre (mg/Kg M.S.)

	Mistura	N	Subset for alpha = .05	
			1	2
Tukey HSD(a)	Mistura 2	3	21,8513	
	Mistura 3	3		30,8983
	Mistura 1	3		33,3267
	Sig.		1,000	,514

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Tabela A.VIII.76. ANOVA das concentrações de cobre na raiz da *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss. para a mina da Mostardeira.

ANOVA

Concentração de cobre (mg/Kg M.S.)

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	3392,290	2	1696,145	53,507	,000
Within Groups	190,198	6	31,700		
Total	3582,489	8			

Tabela A.VIII.77. e A.VIII.78. Comparação múltipla (teste de Tukey) entre a concentração média de cobre nas diferentes misturas, na raiz da *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss., com $p < 0,05$, para a mina da Mostardeira.

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Concentração de cobre (mg/Kg M.S.)

	(I) Mistura	(J) Mistura	Mean Difference (I-J)	Sig.	95% Confidence Interval	
					Upper Bound	Lower Bound
Tukey HSD	Mistura 1	Mistura 2	47,39233(*)	,000	33,2872	61,4974
		Mistura 3	27,10500(*)	,003	12,9999	41,2101
	Mistura 2	Mistura 1	-47,39233(*)	,000	-61,4974	-33,2872
		Mistura 3	-20,28733(*)	,011	-34,3924	-6,1822
	Mistura 3	Mistura 1	-27,10500(*)	,003	-41,2101	-12,9999
		Mistura 2	20,28733(*)	,011	6,1822	34,3924

* The mean difference is significant at the .05 level.

Concentração de cobre (mg/Kg M.S.)

	Mistura	N	Subset for alpha = .05		
			1	2	3
Tukey HSD(a)	Mistura 2	3	105,1377		
	Mistura 3	3		125,4250	
	Mistura 1	3			152,5300
	Sig.		1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Tabela A.VIII.79. ANOVA das concentrações de cobre na parte aérea da *Brassica juncea* (L.) Czern para a mina da Mostardeira.

ANOVA

Concentração de cobre (mg/Kg M.S.)					
	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	73,564	2	36,782	34,941	,000
Within Groups	6,316	6	1,053		
Total	79,880	8			

Tabela A.VIII.80. e A.VIII.81. Comparação múltipla (teste de Tukey) entre a concentração média de cobre nas diferentes misturas, na parte aérea da *Brassica juncea* (L.) Czern., com $p < 0,05$, para a mina da Mostardeira.

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Concentração de cobre (mg/Kg M.S.)

	(I) Mistura	(J) Mistura	Mean Difference (I-J)	Sig.	95% Confidence Interval	
					Upper Bound	Lower Bound
Tukey HSD	Mistura 1	Mistura 2	-6,63533(*)	,001	-9,2057	-4,0650
		Mistura 3	-5,25700(*)	,002	-7,8274	-2,6866
	Mistura 2	Mistura 1	6,63533(*)	,001	4,0650	9,2057
		Mistura 3	1,37833	,299	-1,1920	3,9487
	Mistura 3	Mistura 1	5,25700(*)	,002	2,6866	7,8274
		Mistura 2	-1,37833	,299	-3,9487	1,1920

* The mean difference is significant at the .05 level.

Concentração de cobre (mg/Kg M.S.)

	Mistura	N	Subset for alpha = .05	
			1	2
Tukey HSD(a)	Mistura 1	3	9,0680	
	Mistura 3	3		14,3250
	Mistura 2	3		15,7033
	Sig.			1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Tabela A.VIII.82. ANOVA das concentrações de cobre na raiz da *Brassica juncea* (L.) Czern para a mina da Mostardeira.

ANOVA

Concentração de cobre (mg/Kg M.S.)

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	11554,186	2	5777,093	315,294	,000
Within Groups	109,937	6	18,323		
Total	11664,123	8			

Tabela A.VIII.83. e A.VIII.84. Comparação múltipla (teste de Tukey) entre a concentração média de cobre nas diferentes misturas, na raiz da *Brassica juncea* (L.) Czern., com $p < 0,05$, para a mina da Mostardeira.

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Concentração de cobre (mg/Kg M.S.)

	(I) Mistura	(J) Mistura	Mean Difference (I-J)	Sig.	95% Confidence Interval	
					Upper Bound	Lower Bound
Tukey HSD	Mistura 1	Mistura 2	-39,12900(*)	,000	-49,8527	-28,4053
		Mistura 3	48,47067(*)	,000	37,7469	59,1944
	Mistura 2	Mistura 1	39,12900(*)	,000	28,4053	49,8527
		Mistura 3	87,59967(*)	,000	76,8759	98,3234
	Mistura 3	Mistura 1	-48,47067(*)	,000	-59,1944	-37,7469
		Mistura 2	-87,59967(*)	,000	-98,3234	-76,8759

* The mean difference is significant at the .05 level.

Concentração de cobre (mg/Kg M.S.)

	Mistura	N	Subset for alpha = .05		
			1	2	3
Tukey HSD(a)	Mistura 3	3	110,0063		
	Mistura 1	3		158,4770	
	Mistura 2	3			197,6060
	Sig.		1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Tabela A.VIII.85. ANOVA das concentrações de zinco na parte aérea da *Solanum nigrum* L para a mina da Tinoca.

ANOVA

Concentração de zinco (mg/Kg M.S.)

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	4003,874	2	2001,937	291,186	,000
Within Groups	41,251	6	6,875		
Total	4045,125	8			

Tabela A.VIII.86. e A.VIII.87. Comparação múltipla (teste de Tukey) entre a concentração média de zinco nas diferentes misturas, na parte aérea da *Solanum nigrum* L , com $p < 0,05$, para a mina da Tinoca.

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Concentração de zinco (mg/Kg M.S.)

	(I) Mistura	(J) Mistura	Mean Difference (I-J)	Sig.	95% Confidence Interval	
					Upper Bound	Lower Bound
Tukey HSD	Mistura 1	Mistura 2	-17,25133(*)	,000	-23,8202	-10,6825
		Mistura 3	-50,80067(*)	,000	-57,3695	-44,2318
	Mistura 2	Mistura 1	17,25133(*)	,000	10,6825	23,8202
		Mistura 3	-33,54933(*)	,000	-40,1182	-26,9805
	Mistura 3	Mistura 1	50,80067(*)	,000	44,2318	57,3695
		Mistura 2	33,54933(*)	,000	26,9805	40,1182

* The mean difference is significant at the .05 level.

Concentração de zinco (mg/Kg M.S.)

	Mistura	N	Subset for alpha = .05		
			1	2	3
Tukey HSD(a)	Mistura 1	3	57,4683		
	Mistura 2	3		74,7197	
	Mistura 3	3			108,2690
	Sig.		1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Tabela A.VIII.88. ANOVA das concentrações de zinco na raiz da *Solanum nigrum* L para a mina da Tinoca.

ANOVA

Concentração de zinco (mg/Kg M.S.)

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	202,456	2	101,228	50,828	,000
Within Groups	11,950	6	1,992		
Total	214,406	8			

Tabela A.VIII.89. e A.VIII.90. Comparação múltipla (teste de Tukey) entre a concentração média de zinco nas diferentes misturas, na raiz da *Solanum nigrum* L , com $p < 0,05$, para a mina da Tinoca.

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Concentração de zinco (mg/Kg M.S.)

	(I) Mistura	(J) Mistura	Mean Difference (I-J)	Sig.	95% Confidence Interval	
					Upper Bound	Lower Bound
Tukey HSD	Mistura 1	Mistura 2	6,46900(*)	,003	2,9335	10,0045
		Mistura 3	11,59167(*)	,000	8,0562	15,1271
	Mistura 2	Mistura 1	-6,46900(*)	,003	-10,0045	-2,9335
		Mistura 3	5,12267(*)	,010	1,5872	8,6581
	Mistura 3	Mistura 1	-11,59167(*)	,000	-15,1271	-8,0562
		Mistura 2	-5,12267(*)	,010	-8,6581	-1,5872

* The mean difference is significant at the .05 level.

Concentração de zinco (mg/Kg M.S.)

	Mistura	N	Subset for alpha = .05		
			1	2	3
Tukey HSD(a)	Mistura 3	3	26,3830		
	Mistura 2	3		31,5057	
	Mistura 1	3			37,9747
	Sig.		1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

c) Zinco

Tabela A.VIII.91. ANOVA das concentrações de zinco na parte aérea da *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss. para a mina da Tinoca.

ANOVA

Concentração de zinco (mg/Kg M.S.)					
	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	1486,369	2	743,184	85,992	,000
Within Groups	51,855	6	8,642		
Total	1538,224	8			

Tabela A.VIII.92. e A.VIII.93. Comparação múltipla (teste de Tukey) entre a concentração média de zinco nas diferentes misturas, na parte aérea da *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss., com $p < 0,05$, para a mina da Tinoca.

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Concentração de zinco (mg/Kg M.S.)

	(I) Mistura	(J) Mistura	Mean Difference (I-J)	Sig.	95% Confidence Interval	
					Upper Bound	Lower Bound
Tukey HSD	Mistura 1	Mistura 2	16,89667(*)	,001	9,5318	24,2616
		Mistura 3	31,44967(*)	,000	24,0848	38,8146
	Mistura 2	Mistura 1	-16,89667(*)	,001	-24,2616	-9,5318
		Mistura 3	14,55300(*)	,002	7,1881	21,9179
	Mistura 3	Mistura 1	-31,44967(*)	,000	-38,8146	-24,0848
		Mistura 2	-14,55300(*)	,002	-21,9179	-7,1881

* The mean difference is significant at the .05 level.

Concentração de zinco (mg/Kg M.S.)

	Mistura	N	Subset for alpha = .05		
			1	2	3
Tukey HSD(a)	Mistura 3	3	31,9667		
	Mistura 2	3		46,5197	
	Mistura 1	3			63,4163
	Sig.		1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Tabela A.VIII.94. ANOVA das concentrações de zinco na raiz da *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss. para a mina da Tinoca.

ANOVA

Concentração de zinco (mg/Kg M.S.)					
	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	95,877	2	47,939	10,525	,011
Within Groups	27,327	6	4,555		
Total	123,204	8			

Tabela A.VIII.95. e A.VIII.96. Comparação múltipla (teste de Tukey) entre a concentração média de zinco nas diferentes misturas, na raiz da *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss., com $p < 0,05$, para a mina da Tinoca.

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Concentração de zinco (mg/Kg M.S.)

	(I) Mistura	(J) Mistura	Mean Difference (I-J)	Sig.	95% Confidence Interval	
					Upper Bound	Lower Bound
Tukey HSD	Mistura 1	Mistura 2	4,19200	,115	-1,1545	9,5385
		Mistura 3	7,99167(*)	,009	2,6451	13,3382
	Mistura 2	Mistura 1	-4,19200	,115	-9,5385	1,1545
		Mistura 3	3,79967	,153	-1,5469	9,1462
	Mistura 3	Mistura 1	-7,99167(*)	,009	-13,3382	-2,6451
		Mistura 2	-3,79967	,153	-9,1462	1,5469

* The mean difference is significant at the .05 level.

Concentração de zinco (mg/Kg M.S.)

	Mistura	N	Subset for alpha = .05	
			1	2
Tukey HSD(a)	Mistura 3	3	53,7330	
	Mistura 2	3	57,5327	57,5327
	Mistura 1	3		61,7247
	Sig.		,153	,115

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Tabela A.VIII.97. ANOVA das concentrações de zinco na parte aérea da *Brassica juncea* (L.) Czern para a mina da Tinoca.

ANOVA

Concentração de zinco (mg/Kg M.S.)

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	53,474	2	26,737	5,276	,048
Within Groups	30,406	6	5,068		
Total	83,881	8			

Tabela A.VIII.98. e A.VIII.99. Comparação múltipla (teste de Tukey) entre a concentração média de zinco nas diferentes misturas, na parte aérea da *Brassica juncea* (L.) Czern., com $p < 0,05$, para a mina da Tinoca.

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Concentração de zinco (mg/Kg M.S.)

	(I) Mistura	(J) Mistura	Mean Difference (I-J)	Sig.	95% Confidence Interval	
					Upper Bound	Lower Bound
Tukey HSD	Mistura 1	Mistura 2	,36433	,979	-5,2754	6,0040
		Mistura 3	5,34333	,061	-,2964	10,9830
	Mistura 2	Mistura 1	-,36433	,979	-6,0040	5,2754
		Mistura 3	4,97900	,078	-,6607	10,6187
	Mistura 3	Mistura 1	-5,34333	,061	-10,9830	,2964
		Mistura 2	-4,97900	,078	-10,6187	,6607

Concentração de zinco (mg/Kg M.S.)

	Mistura	N	Subset for alpha = .05
			1
Tukey HSD(a)	Mistura 3	3	41,5990
	Mistura 2	3	46,5780
	Mistura 1	3	46,9423
	Sig.		,061

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.
a Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Tabela A.VIII.100. ANOVA das concentrações de zinco na raiz da *Brassica juncea* (L.) Czern para a mina da Tinoca.

ANOVA

Concentração de zinco (mg/Kg M.S.)

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	48,333	2	24,166	3,202	,113
Within Groups	45,281	6	7,547		
Total	93,613	8			

Tabela A.VIII.101. e A.VIII.102. Comparação múltipla (teste de Tukey) entre a concentração média de zinco nas diferentes misturas, na raiz da *Brassica juncea* (L.) Czern., com $p < 0,05$, para a mina da Tinoca.

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Concentração de zinco (mg/Kg M.S.)

	(I) Mistura	(J) Mistura	Mean Difference (I-J)	Sig.	95% Confidence Interval	
					Upper Bound	Lower Bound
Tukey HSD	Mistura 1	Mistura 2	-,861333	,923	-7,74357	6,02090
		Mistura 3	4,428333	,199	-2,45390	11,31057
	Mistura 2	Mistura 1	,861333	,923	-6,02090	7,74357
		Mistura 3	5,289667	,122	-1,59257	12,17190
	Mistura 3	Mistura 1	-4,428333	,199	-11,31057	2,45390
		Mistura 2	-5,289667	,122	-12,17190	1,59257

Concentração de zinco (mg/Kg M.S.)

Mistura	N	Subset for alpha = .05	
		1	1
Tukey HSD(a)	Mistura3	3	61,39800
	Mistura1	3	65,82633
	Mistura2	3	66,68767
	Sig.		,122

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Tabela A.VIII.103. ANOVA das concentrações de zinco na parte aérea da *Spergularia purpurea* (Persoon) G. Don fil para a mina da Tinoca.

ANOVA

Concentração de zinco (mg/Kg M.S.)

	Sum of Squares	Df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	1620,259	2	810,130	89,321	,000
Within Groups	54,419	6	9,070		
Total	1674,679	8			

Tabela A.VIII.104. e A.VIII.105. Comparação múltipla (teste de Tukey) entre a concentração média de zinco nas diferentes misturas, na parte aérea da *Spergularia purpurea* (Persoon) G. Don fil, com $p < 0,05$, para a mina da Tinoca.

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Concentração de zinco (mg/Kg M.S.)

	(I) Mistura	(J) Mistura	Mean Difference (I-J)	Sig.	95% Confidence Interval	
					Upper Bound	Lower Bound
Tukey HSD	Mistura 1	Mistura 2	23,37567(*)	,000	15,8308	30,9205
		Mistura 3	31,69567(*)	,000	24,1508	39,2405
	Mistura 2	Mistura 1	-23,37567(*)	,000	-30,9205	-15,8308
		Mistura 3	8,32000(*)	,034	,7752	15,8648
	Mistura 3	Mistura 1	-31,69567(*)	,000	-39,2405	-24,1508
		Mistura 2	-8,32000(*)	,034	-15,8648	-,7752

* The mean difference is significant at the .05 level.

Concentração de zinco (mg/Kg M.S.)

	Mistura	N	Subset for alpha = .05		
			1	2	3
Tukey HSD(a)	Mistura 3	3	53,2647		
	Mistura 2	3		61,5847	
	Mistura 1	3			84,9603
	Sig.		1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Tabela A.VIII.106. ANOVA das concentrações de zinco na raiz da *Spergularia purpurea* (Persoon) G. Don fil para a mina da Tinoca.

ANOVA

Concentração de zinco (mg/Kg M.S.)

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	3474,520	2	1737,260	212,792	,000
Within Groups	48,985	6	8,164		
Total	3523,505	8			

Tabela A.VIII.107. e A.VIII.108. Comparação múltipla (teste de Tukey) entre a concentração média de zinco nas diferentes misturas, na raiz da *Spergularia purpurea* (Persoon) G. Don fil, com $p < 0,05$, para a mina da Tinoca.

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Concentração de zinco (mg/Kg M.S.)

	(I) Mistura	(J) Mistura	Mean Difference (I-J)	Sig.	95% Confidence Interval	
					Upper Bound	Lower Bound
Tukey HSD	Mistura 1	Mistura 2	42,98300(*)	,000	35,8248	50,1412
		Mistura 3	40,24267(*)	,000	33,0845	47,4009
	Mistura 2	Mistura 1	-42,98300(*)	,000	-50,1412	-35,8248
		Mistura 3	-2,74033	,509	-9,8985	4,4179
	Mistura 3	Mistura 1	-40,24267(*)	,000	-47,4009	-33,0845
		Mistura 2	2,74033	,509	-4,4179	9,8985

* The mean difference is significant at the .05 level.

Concentração de zinco (mg/Kg M.S.)

	Mistura	N	Subset for alpha = .05	
			1	2
Tukey HSD(a)	Mistura 2	3	88,1237	
	Mistura 3	3	90,8640	
	Mistura 1	3		131,1067
	Sig.		,509	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Tabela A.VIII.109. ANOVA das concentrações de zinco na parte aérea da *Solanum nigrum* L para a mina da Mostardeira.

ANOVA

Concentração de zinco (mg/Kg M.S.)

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	3076,177	2	1538,088	121,202	,000
Within Groups	76,141	6	12,690		
Total	3152,318	8			

Tabela A.VIII.110. e A.VIII.111. Comparação múltipla (teste de Tukey) entre a concentração média de zinco nas diferentes misturas, na parte aérea da *Solanum nigrum* L, com $p < 0,05$, para a mina da Mostardeira.

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Concentração de zinco (mg/Kg M.S.)

	(I) Mistura	(J) Mistura	Mean Difference (I-J)	Sig.	95% Confidence Interval	
					Upper Bound	Lower Bound
Tukey HSD	Mistura 1	Mistura 2	-42,39667(*)	,000	-51,3212	-33,4722
		Mistura 3	-34,98167(*)	,000	-43,9062	-26,0572
	Mistura 2	Mistura 1	42,39667(*)	,000	33,4722	51,3212
		Mistura 3	7,41500	,096	-1,5095	16,3395
	Mistura 3	Mistura 1	34,98167(*)	,000	26,0572	43,9062
		Mistura 2	-7,41500	,096	-16,3395	1,5095

* The mean difference is significant at the .05 level.

Concentração de zinco (mg/Kg M.S.)

	Mistura	N	Subset for alpha = .05	
			1	2
Tukey	Mistura 1	3	,0000	
HSD(a)	Mistura 3	3		34,9817
	Mistura 2	3		42,3967
	Sig.		1,000	,096

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Tabela A.VIII.112. ANOVA das concentrações de zinco na raiz da *Solanum nigrum* L para a mina da Mostardeira.

ANOVA

Concentração de zinco (mg/Kg M.S.)					
	Sum of Squares	Df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	670,700	2	335,350	166,150	,000
Within Groups	12,110	6	2,018		
Total	682,811	8			

Tabela A.VIII.113. e A.VIII.114. Comparação múltipla (teste de Tukey) entre a concentração média de zinco nas diferentes misturas, na raiz da *Solanum nigrum* L, com $p < 0,05$, para a mina da Mostardeira.

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Concentração de zinco (mg/Kg M.S.)

	(I) Mistura	(J) Mistura	Mean Difference (I-J)	Sig.	95% Confidence Interval	
					Upper Bound	Lower Bound
Tukey HSD	Mistura 1	Mistura 2	-16,26967(*)	,000	-19,8288	-12,7105
		Mistura 3	-19,83200(*)	,000	-23,3912	-16,2728
	Mistura 2	Mistura 1	16,26967(*)	,000	12,7105	19,8288
		Mistura 3	-3,56233(*)	,050	-7,1215	-,0032
	Mistura 3	Mistura 1	19,83200(*)	,000	16,2728	23,3912
		Mistura 2	3,56233(*)	,050	,0032	7,1215

* The mean difference is significant at the .05 level.

Concentração de zinco (mg/Kg M.S.)

	Mistura	N	Subset for alpha = .05		
			1	2	3
Tukey HSD(a)	Mistura 1	3	,0000		
	Mistura 2	3		16,2697	
	Mistura 3	3			19,8320
	Sig.		1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Tabela A.VIII.115. ANOVA das concentrações de zinco na parte aérea da *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss. para a mina da Mostardeira.

ANOVA

Concentração de zinco (mg/Kg M.S.)

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	223,305	2	111,653	170,653	,000
Within Groups	3,926	6	,654		
Total	227,231	8			

Tabela A.VIII.116. e A.VIII.117. Comparação múltipla (teste de Tukey) entre a concentração média de zinco nas diferentes misturas, na parte aérea da *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss. com $p < 0,05$, para a mina da Mostardeira.

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Concentração de zinco (mg/Kg M.S.)

	(I) Mistura	(J) Mistura	Mean Difference (I-J)	Sig.	95% Confidence Interval	
					Upper Bound	Lower Bound
Tukey HSD	Mistura 1	Mistura 2	-11,81200(*)	,000	-13,8384	-9,7856
		Mistura 3	-3,25833(*)	,006	-5,2847	-1,2319
	Mistura 2	Mistura 1	11,81200(*)	,000	9,7856	13,8384
		Mistura 3	8,55367(*)	,000	6,5273	10,5801
	Mistura 3	Mistura 1	3,25833(*)	,006	1,2319	5,2847
		Mistura 2	-8,55367(*)	,000	-10,5801	-6,5273

* The mean difference is significant at the .05 level.

Concentração de zinco (mg/Kg M.S.)

	Mistura	N	Subset for alpha = .05		
			1	2	3
Tukey HSD(a)	Mistura 1	3	14,8573		
	Mistura 3	3		18,1157	
	Mistura 2	3			26,6693
	Sig.		1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Tabela A.VIII.118. ANOVA das concentrações de zinco na raiz da *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss. para a mina da Mostardeira.

ANOVA

Concentração de zinco (mg/Kg M.S.)

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	184,504	2	92,252	119,595	,000
Within Groups	4,628	6	,771		
Total	189,132	8			

Tabela A.VIII.119. e A.VIII.120. Comparação múltipla (teste de Tukey) entre a concentração média de zinco nas diferentes misturas, na raiz da *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss. com $p < 0,05$, para a mina da Mostardeira.

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Concentração de zinco (mg/Kg M.S.)

	(I) Mistura	(J) Mistura	Mean Difference (I-J)	Sig.	95% Confidence Interval	
					Upper Bound	Lower Bound
Tukey HSD	Mistura 1	Mistura 2	-10,44767(*)	,000	-12,6480	-8,2474
		Mistura 3	-8,44667(*)	,000	-10,6470	-6,2464
	Mistura 2	Mistura 1	10,44767(*)	,000	8,2474	12,6480
		Mistura 3	2,00100	,071	-,1993	4,2013
	Mistura 3	Mistura 1	8,44667(*)	,000	6,2464	10,6470
		Mistura 2	-2,00100	,071	-4,2013	,1993

* The mean difference is significant at the .05 level.

Concentração de zinco (mg/Kg M.S.)

	Mistura	N	Subset for alpha = .05	
			1	2
Tukey HSD(a)	Mistura 1	3	13,2727	
	Mistura 3	3		21,7193
	Mistura 2	3		23,7203
	Sig.		1,000	,071

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Tabela A.VIII.121. ANOVA das concentrações de zinco na parte aérea da *Brassica juncea* (L.) Czern. para a mina da Mostardeira.

ANOVA

Concentração de zinco (mg/Kg M.S.)

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	127,831	2	63,915	11,062	,010
Within Groups	34,667	6	5,778		
Total	162,498	8			

Tabela A.VIII.122. e A.VIII.123. Comparação múltipla (teste de Tukey) entre a concentração média de zinco nas diferentes misturas, na parte aérea da *Brassica juncea* (L.) Czern. com $p < 0,05$, para a mina da Mostardeira.

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Concentração de zinco (mg/Kg M.S.)

	(I) Mistura	(J) Mistura	Mean Difference (I-J)	Sig.	95% Confidence Interval	
					Upper Bound	Lower Bound
Tukey HSD	Mistura 1	Mistura 2	-1,80733	,648	-7,8292	4,2145
		Mistura 3	6,93633(*)	,029	,9145	12,9582
	Mistura 2	Mistura 1	1,80733	,648	-4,2145	7,8292
		Mistura 3	8,74367(*)	,010	2,7218	14,7655
	Mistura 3	Mistura 1	-6,93633(*)	,029	-12,9582	-,9145
		Mistura 2	-8,74367(*)	,010	-14,7655	-2,7218

* The mean difference is significant at the .05 level.

Concentração de zinco (mg/Kg M.S.)

	Mistura	N	Subset for alpha = .05	
			1	2
Tukey HSD(a)	Mistura 3	3	54,5280	
	Mistura 1	3		61,4643
	Mistura 2	3		63,2717
	Sig.			1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Tabela A.VIII.124. ANOVA das concentrações de zinco na raiz da *Brassica juncea* (L.) Czern. para a mina da Mostardeira.

ANOVA

Concentração de zinco (mg/Kg M.S.)

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	6008,659	2	3004,329	265,079	,000
Within Groups	68,002	6	11,334		
Total	6076,661	8			

Tabela A.VIII.125. e A.VIII.126. Comparação múltipla (teste de Tukey) entre a concentração média de zinco nas diferentes misturas, na raiz da *Brassica juncea* (L.) Czern. com $p < 0,05$, para a mina da Mostardeira.

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Concentração de zinco (mg/Kg M.S.)

	(I) Mistura	(J) Mistura	Mean Difference (I-J)	Sig.	95% Confidence Interval	
					Upper Bound	Lower Bound
Tukey HSD	Mistura 1	Mistura 2	22,25333(*)	,000	13,8193	30,6873
		Mistura 3	62,43867(*)	,000	54,0047	70,8727
	Mistura 2	Mistura 1	-22,25333(*)	,000	-30,6873	-13,8193
		Mistura 3	40,18533(*)	,000	31,7513	48,6193
	Mistura 3	Mistura 1	-62,43867(*)	,000	-70,8727	-54,0047
		Mistura 2	-40,18533(*)	,000	-48,6193	-31,7513

* The mean difference is significant at the .05 level.

Concentração de Zinco (mg/Kg M.S.)

	Mistura	N	Subset for alpha = .05		
			1	2	3
Tukey HSD(a)	Mistura 3	3	36,9240		
	Mistura 2	3		77,1093	
	Mistura 1	3			99,3627
	Sig.		1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

d) Manganês

Tabela A.VIII.127. ANOVA das concentrações de manganês na parte aérea da *Solanum nigrum* L. para a mina da Tinoca.

ANOVA

Concentração de Manganês (mg/Kg M.S.)

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	436373,358	2	218186,679	4434,381	,000
Within Groups	295,220	6	49,203		
Total	436668,578	8			

Tabela A.VIII.128. e A.VIII.129. Comparação múltipla (teste de Tukey) entre a concentração média de manganês nas diferentes misturas, na parte aérea da *Solanum nigrum* L com $p < 0,05$, para a mina da Tinoca.

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Concentração de Manganês (mg/Kg M.S.)

	(I) Mistura	(J) Mistura	Mean Difference (I-J)	Sig.	95% Confidence Interval	
					Upper Bound	Lower Bound
Tukey HSD	Mistura 1	Mistura 2	376,02833(*)	,000	358,4553	393,6013
		Mistura 3	522,88533(*)	,000	505,3123	540,4583
	Mistura 2	Mistura 1	-	,000	-393,6013	-358,4553
		Mistura 3	376,02833(*)	,000	129,2840	164,4300
	Mistura 3	Mistura 1	146,85700(*)	,000	-540,4583	-505,3123
		Mistura 2	522,88533(*)	,000	-164,4300	-129,2840
			146,85700(*)	,000		

* The mean difference is significant at the .05 level.

Concentração de Manganês (mg/Kg M.S.)

	Mistura	N	Subset for alpha = .05		
			1	2	3
Tukey HSD(a)	Mistura 3	3	51,7383		
	Mistura 2	3		198,5953	
	Mistura 1	3			574,6237
	Sig.		1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Tabela A.VIII.130. ANOVA das concentrações de manganês na raiz da *Solanum nigrum* L. para a mina da Tinoca.

ANOVA

Concentração de Manganês (mg/Kg M.S.)					
	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	57540,904	2	28770,452	286,645	,000
Within Groups	602,217	6	100,370		
Total	58143,121	8			

Tabela A.VIII.131. e A.VIII.132. Comparação múltipla (teste de Tukey) entre a concentração média de manganês nas diferentes misturas, na raiz da *Solanum nigrum* L com $p < 0,05$, para a mina da Tinoca.

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Concentração de Manganês (mg/Kg M.S.)

	(I) Mistura	(J) Mistura	Mean Difference (I-J)	Sig.	95% Confidence Interval	
					Upper Bound	Lower Bound
Tukey HSD	Mistura 1	Mistura 2	130,62000(*)	,000	105,5214	155,7186
		Mistura 3	191,69933(*)	,000	166,6007	216,7979
	Mistura 2	Mistura 1	-130,62000(*)	,000	-155,7186	-105,5214
		Mistura 3	61,07933(*)	,001	35,9807	86,1779
	Mistura 3	Mistura 1	-191,69933(*)	,000	-216,7979	-166,6007
		Mistura 2	-61,07933(*)	,001	-86,1779	-35,9807

* The mean difference is significant at the .05 level.

Concentração de Manganês (mg/Kg M.S.)

	Mistura	N	Subset for alpha = .05		
			1	2	3
Tukey HSD(a)	Mistura 3	3	33,3863		
	Mistura 2	3		94,4657	
	Mistura 1	3			225,0857
	Sig.		1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Tabela A.VIII.133. ANOVA das concentrações de manganês na parte aérea da *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss. para a mina da Tinoca.

ANOVA

Concentração de Manganês (mg/Kg M.S.)

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	10489,784	2	5244,892	90,964	,000
Within Groups	345,955	6	57,659		
Total	10835,739	8			

Tabela A.VIII.134. e A.VIII.135. Comparação múltipla (teste de Tukey) entre a concentração média de manganês nas diferentes misturas, na parte aérea da *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss. com $p < 0,05$, para a mina da Tinoca.

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Concentração de Manganês (mg/Kg M.S.)

	(I) Mistura	(J) Mistura	Mean Difference (I-J)	Sig.	95% Confidence Interval	
					Upper Bound	Lower Bound
Tukey HSD	Mistura 1	Mistura 2	-15,74433	,097	-34,7675	3,2788
		Mistura 3	63,25433(*)	,000	44,2312	82,2775
	Mistura 2	Mistura 1	15,74433	,097	-3,2788	34,7675
		Mistura 3	78,99867(*)	,000	59,9755	98,0218
	Mistura 3	Mistura 1	-63,25433(*)	,000	-82,2775	-44,2312
		Mistura 2	-78,99867(*)	,000	-98,0218	-59,9755

* The mean difference is significant at the .05 level.

Concentração de Manganês (mg/Kg M.S.)

	Mistura	N	Subset for alpha = .05	
			1	2
Tukey HSD(a)	Mistura 3	3	70,9440	
	Mistura 1	3		134,1983
	Mistura 2	3		149,9427
	Sig.		1,000	,097

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Tabela A.VIII.136. ANOVA das concentrações de manganês na raiz da *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss. para a mina da Tinoca.

ANOVA

Concentração de Manganês (mg/Kg M.S.)

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	194548,527	2	97274,263	2807,005	,000
Within Groups	207,925	6	34,654		
Total	194756,451	8			

Tabela A.VIII.137. e A.VIII.138. Comparação múltipla (teste de Tukey) entre a concentração média de manganês nas diferentes misturas, na raiz da *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss. com $p < 0,05$, para a mina da Tinoca.

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Concentração de Manganês (mg/Kg M.S.)

	(I) Mistura	(J) Mistura	Mean Difference (I-J)	Sig.	95% Confidence Interval	
					Upper Bound	Lower Bound
Tukey HSD	Mistura 1	Mistura 2	283,66500(*)	,000	268,9172	298,4128
		Mistura 3	333,99100(*)	,000	319,2432	348,7388
	Mistura 2	Mistura 1	-283,66500(*)	,000	-298,4128	-268,9172
		Mistura 3	50,32600(*)	,000	35,5782	65,0738
	Mistura 3	Mistura 1	-333,99100(*)	,000	-348,7388	-319,2432
		Mistura 2	-50,32600(*)	,000	-65,0738	-35,5782

* The mean difference is significant at the .05 level.

Concentração de Manganês (mg/Kg M.S.)

	Mistura	N	Subset for alpha = .05		
			1	2	3
Tukey HSD(a)	Mistura 3	3	106,9287		
	Mistura 2	3		157,2547	
	Mistura 1	3			440,9197
	Sig.		1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Tabela A.VIII.139. ANOVA das concentrações de manganês na parte aérea da *Brassica juncea* (L.) Czern. para a mina da Tinoca.

ANOVA

Concentração de Manganês (mg/Kg M.S.)					
	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	194548,527	2	97274,263	2807,005	,000
Within Groups	207,925	6	34,654		
Total	194756,451	8			

Tabela A.VIII.140. e A.VIII.141. Comparação múltipla (teste de Tukey) entre a concentração média de manganês nas diferentes misturas, na parte aérea da *Brassica juncea* (L.) Czern. com $p < 0,05$, para a mina da Tinoca.

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Concentração de Manganês (mg/Kg M.S.)

	(I) Mistura	(J) Mistura	Mean Difference (I-J)	Sig.	95% Confidence Interval	
					Upper Bound	Lower Bound
Tukey HSD	Mistura 1	Mistura 2	80,80267(*)	,000	76,4180	85,1873
		Mistura 3	93,15400(*)	,000	88,7694	97,5386
	Mistura 2	Mistura 1	-80,80267(*)	,000	-85,1873	-76,4180
		Mistura 3	12,35133(*)	,000	7,9667	16,7360
	Mistura 3	Mistura 1	-93,15400(*)	,000	-97,5386	-88,7694
		Mistura 2	-12,35133(*)	,000	-16,7360	-7,9667

* The mean difference is significant at the .05 level.

Concentração de Manganês (mg/Kg M.S.)

	Mistura	N	Subset for alpha = .05		
			1	2	3
Tukey HSD(a)	Mistura 3	3	12,0277		
	Mistura 2	3		24,3790	
	Mistura 1	3			105,1817
	Sig.		1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Tabela A.VIII.142. ANOVA das concentrações de manganês na raiz da *Brassica juncea* (L.) Czern. para a mina da Tinoca.

ANOVA

Concentração de Manganês (mg/Kg M.S.)					
	Sum of Squares	Df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	2221,503	2	1110,751	96,608	,000
Within Groups	68,985	6	11,497		
Total	2290,488	8			

Tabela A.VIII.143. e A.VIII.144. Comparação múltipla (teste de Tukey) entre a concentração média de manganês nas diferentes misturas, na raiz da *Brassica juncea* (L.) Czern. com $p < 0,05$, para a mina da Tinoca.

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Concentração de Manganês (mg/Kg M.S.)

	(I) Mistura	(J) Mistura	Mean Difference (I-J)	Sig.	95% Confidence Interval	
					Upper Bound	Lower Bound
Tukey HSD	Mistura 1	Mistura 2	32,53267(*)	,000	24,0379	41,0274
		Mistura 3	34,07000(*)	,000	25,5753	42,5647
	Mistura 2	Mistura 1	-32,53267(*)	,000	-41,0274	-24,0379
		Mistura 3	1,53733	,848	-6,9574	10,0321
	Mistura 3	Mistura 1	-34,07000(*)	,000	-42,5647	-25,5753
		Mistura 2	-1,53733	,848	-10,0321	6,9574

* The mean difference is significant at the .05 level.

Concentração de Manganês (mg/Kg M.S.)

	Mistura	N	Subset for alpha = .05	
			1	2
Tukey HSD(a)	Mistura 3	3	87,7963	
	Mistura 2	3	89,3337	
	Mistura 1	3		121,8663
	Sig.			,848

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Tabela A.VIII.145. ANOVA das concentrações de manganês na parte aérea da *Spergularia purpurea* (Persoon) G. Don fil. para a mina da Tinoca.

ANOVA

Concentração de Manganês (mg/Kg M.S.)

	Sum of Squares	Df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	6857,611	2	3428,806	74,995	,000
Within Groups	274,322	6	45,720		
Total	7131,933	8			

Tabela A.VIII.146. e A.VIII.147. Comparação múltipla (teste de Tukey) entre a concentração média de manganês nas diferentes misturas, na parte aérea da *Spergularia purpurea* (Persoon) G. Don fil. com $p < 0,05$, para a mina da Tinoca.

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Concentração de Manganês (mg/Kg M.S.)

	(I) Mistura	(J) Mistura	Mean Difference (I-J)	Sig.	95% Confidence Interval	
					Upper Bound	Lower Bound
Tukey HSD	Mistura 1	Mistura 2	37,94133(*)	,001	21,0017	54,8809
		Mistura 3	67,43867(*)	,000	50,4991	84,3783
	Mistura 2	Mistura 1	-37,94133(*)	,001	-54,8809	-21,0017
		Mistura 3	29,49733(*)	,004	12,5577	46,4369
	Mistura 3	Mistura 1	-67,43867(*)	,000	-84,3783	-50,4991
		Mistura 2	-29,49733(*)	,004	-46,4369	-12,5577

* The mean difference is significant at the .05 level.

Concentração de Manganês (mg/Kg M.S.)

	Mistura	N	Subset for alpha = .05		
			1	2	3
Tukey HSD(a)	Mistura 3	3	58,1330		
	Mistura 2	3		87,6303	
	Mistura 1	3			125,5717
	Sig.		1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Tabela A.VIII.148. ANOVA das concentrações de manganês na raiz da *Spergularia purpurea* (Persoon) G. Don fil. para a mina da Tinoca.

ANOVA

Concentração de Manganês (mg/Kg M.S.)					
	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	275127,582	2	137563,791	1332,448	,000
Within Groups	619,448	6	103,241		
Total	275747,031	8			

Tabela A.VIII.149. e A.VIII.150. Comparação múltipla (teste de Tukey) entre a concentração média de manganês nas diferentes misturas, na raiz da *Spergularia purpurea* (Persoon) G. Don fil. com $p < 0,05$, para a mina da Tinoca.

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Concentração de Manganês (mg/Kg M.S.)

	(I) Mistura	(J) Mistura	Mean Difference (I-J)	Sig.	95% Confidence Interval	
					Upper Bound	Lower Bound
Tukey HSD	Mistura 1	Mistura 2	376,05567(*)	,000	350,6005	401,5108
		Mistura 3	365,51133(*)	,000	340,0562	390,9665
	Mistura 2	Mistura 1	-376,05567(*)	,000	-401,5108	-350,6005
		Mistura 3	-10,54433	,460	-35,9995	14,9108
	Mistura 3	Mistura 1	-365,51133(*)	,000	-390,9665	-340,0562
		Mistura 2	10,54433	,460	-14,9108	35,9995

* The mean difference is significant at the .05 level.

Concentração de Manganês

	Mistura	N	Subset for alpha = .05	
			1	2
Tukey HSD(a)	Mistura 2	3	140,3110	
	Mistura 3	3	150,8553	
	Mistura 1	3		516,3667
	Sig.		,460	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Tabela A.VIII.151. ANOVA das concentrações de manganês na parte aérea da *Solanum nigrum* L para a mina da Mostardeira.

ANOVA

Concentração de Manganês (mg/Kg M.S.)

	Sum of Squares	Df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	606323,178	2	303161,589	748,989	,000
Within Groups	2428,568	6	404,761		
Total	608751,746	8			

Tabela A.VIII.152. e A.VIII.153. Comparação múltipla (teste de Tukey) entre a concentração média de manganês nas diferentes misturas, na parte aérea da *Solanum nigrum* L com $p < 0,05$, para a mina da Mostardeira.

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Concentração de Manganês (mg/Kg M.S.)

	(I) Mistura	(J) Mistura	Mean Difference (I-J)	Sig.	95% Confidence Interval	
					Upper Bound	Lower Bound
Tukey HSD	Mistura 1	Mistura 2	-563,40200(*)	,000	-613,8040	-513,0000
		Mistura 3	-536,83867(*)	,000	-587,2407	-486,4366
	Mistura 2	Mistura 1	563,40200(*)	,000	513,0000	613,8040
		Mistura 3	26,56333	,310	-23,8387	76,9654
	Mistura 3	Mistura 1	536,83867(*)	,000	486,4366	587,2407
		Mistura 2	-26,56333	,310	-76,9654	23,8387

* The mean difference is significant at the .05 level.

Concentração de Manganês (mg/Kg M.S.)

	Mistura	N	Subset for alpha = .05	
			1	2
Tukey HSD(a)	Mistura 1	3	,0000	
	Mistura 3	3		536,8387
	Mistura 2	3		563,4020
	Sig.		1,000	,310

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Tabela A.VIII.154. ANOVA das concentrações de manganês na raiz da *Solanum nigrum* L para a mina da Mostardeira.

ANOVA

Concentração de Manganês (mg/Kg M.S.)					
	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	65602,461	2	32801,230	772,126	,000
Within Groups	254,890	6	42,482		
Total	65857,351	8			

Tabela A.VIII.155. e A.VIII.156. Comparação múltipla (teste de Tukey) entre a concentração média de manganês nas diferentes misturas, na raiz da *Solanum nigrum* L com $p < 0,05$, para a mina da Mostardeira.

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Concentração de Manganês (mg/Kg M.S.)

	(I) Mistura	(J) Mistura	Mean Difference (I-J)	Sig.	95% Confidence Interval	
					Upper Bound	Lower Bound
					Tukey HSD	Mistura 1
		Mistura 3	-112,65033(*)	,000	-128,9790	-96,3217
	Mistura 2	Mistura 1	208,91500(*)	,000	192,5864	225,2436
		Mistura 3	96,26467(*)	,000	79,9360	112,5933
	Mistura 3	Mistura 1	112,65033(*)	,000	96,3217	128,9790
		Mistura 2	-96,26467(*)	,000	-112,5933	-79,9360

* The mean difference is significant at the .05 level.

Concentração de Manganês (mg/Kg M.S.)

	Mistura	N	Subset for alpha = .05		
			1	2	3
Tukey HSD(a)	Mistura 1	3	,0000		
	Mistura 3	3		112,6503	
	Mistura 2	3			208,9150
	Sig.		1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Tabela A.VIII.157. ANOVA das concentrações de manganês na parte aérea da *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss. para a mina da Mostardeira.

ANOVA

Concentração de Manganês (mg/Kg M.S.)

	Sum of Squares	Df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	1041,892	2	520,946	11,690	,009
Within Groups	267,380	6	44,563		
Total	1309,272	8			

Tabela A.VIII.158. e A.VIII.159. Comparação múltipla (teste de Tukey) entre a concentração média de manganês nas diferentes misturas, na parte aérea da *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss. com $p < 0,05$, para a mina da Mostardeira.

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Concentração de Manganês (mg/Kg M.S.)

	(I) Mistura	(J) Mistura	Mean Difference (I-J)	Sig.	95% Confidence Interval	
					Upper Bound	Lower Bound
Tukey HSD	Mistura 1	Mistura 2	-18,35600(*)	,035	-35,0799	-1,6321
		Mistura 3	-25,55600(*)	,008	-42,2799	-8,8321
	Mistura 2	Mistura 1	18,35600(*)	,035	1,6321	35,0799
		Mistura 3	-7,20000	,435	-23,9239	9,5239
	Mistura 3	Mistura 1	25,55600(*)	,008	8,8321	42,2799
		Mistura 2	7,20000	,435	-9,5239	23,9239

* The mean difference is significant at the .05 level.

Concentração de Manganês (mg/Kg M.S.)

	Mistura	N	Subset for alpha = .05	
			1	2
Tukey HSD(a)	Mistura 1	3	85,5750	
	Mistura 2	3		103,9310
	Mistura 3	3		111,1310
	Sig.			1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Tabela A.VIII.160. ANOVA das concentrações de manganês na raiz da *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss. para a mina da Mostardeira.

ANOVA

Concentração de Manganês (mg/Kg M.S.)					
	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	10826,488	2	5413,244	81,566	,000
Within Groups	398,197	6	66,366		
Total	11224,685	8			

Tabela A.VIII.161. e A.VIII.162. Comparação múltipla (teste de Tukey) entre a concentração média de manganês nas diferentes misturas, na raiz da *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss. com $p < 0,05$, para a mina da Mostardeira.

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Concentração de Manganês (mg/Kg M.S.)

	(I) Mistura	(J) Mistura	Mean Difference (I-J)	Sig.	95% Confidence Interval	
					Upper Bound	Lower Bound
Tukey HSD	Mistura 1	Mistura 2	60,60500(*)	,000	40,1960	81,0140
		Mistura 3	81,86333(*)	,000	61,4543	102,2723
	Mistura 2	Mistura 1	-60,60500(*)	,000	-81,0140	-40,1960
		Mistura 3	21,25833(*)	,043	,8493	41,6673
	Mistura 3	Mistura 1	-81,86333(*)	,000	-102,2723	-61,4543
		Mistura 2	-21,25833(*)	,043	-41,6673	-,8493

* The mean difference is significant at the .05 level.

Concentração de Manganês (mg/Kg M.S.)

	Mistura	N	Subset for alpha = .05		
			1	2	3
Tukey HSD(a)	Mistura 3	3	92,9130		
	Mistura 2	3		114,1713	
	Mistura 1	3			174,7763
	Sig.		1,000	1,000	1,000
Scheffe(a)	Mistura 3	3	92,9130		
	Mistura 2	3	114,1713		
	Mistura 1	3		174,7763	
	Sig.		,051	1,000	

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Tabela A.VIII.163. ANOVA das concentrações de manganês na parte aérea da *Brassica juncea* (L.) Czern para a mina da Mostardeira.

ANOVA

Concentração de Manganês (mg/Kg M.S.)					
	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	140,753	2	70,377	12,925	,007
Within Groups	32,670	6	5,445		
Total	173,423	8			

Tabela A.VIII.164. e A.VIII.165. Comparação múltipla (teste de Tukey) entre a concentração média de manganês nas diferentes misturas, na parte aérea da *Brassica juncea* (L.) Czern com $p < 0,05$, para a mina da Mostardeira.

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Concentração de Manganês (mg/Kg M.S.)

	(I) Mistura	(J) Mistura	Mean Difference (I-J)	Sig.	95% Confidence Interval	
					Upper Bound	Lower Bound
Tukey HSD	Mistura 1	Mistura 2	6,49433(*)	,033	,6485	12,3402
		Mistura 3	9,47167(*)	,006	3,6258	15,3175
	Mistura 2	Mistura 1	-6,49433(*)	,033	-12,3402	-,6485
		Mistura 3	2,97733	,330	-2,8685	8,8232
	Mistura 3	Mistura 1	-9,47167(*)	,006	-15,3175	-3,6258
		Mistura 2	-2,97733	,330	-8,8232	2,8685

* The mean difference is significant at the .05 level.

Concentração de Manganês (mg/Kg M.S.)

	Mistura	N	Subset for alpha = .05	
			1	2
Tukey HSD(a)	Mistura 3	3	17,6293	
	Mistura 2	3	20,6067	
	Mistura 1	3		27,1010
	Sig.		,330	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Tabela A.VIII.166. ANOVA das concentrações de manganês na raiz da *Brassica juncea* (L.) Czern para a mina da Mostardeira.

ANOVA

Concentração de Manganês (mg/Kg M.S.)

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	37851,867	2	18925,934	149,623	,000
Within Groups	758,947	6	126,491		
Total	38610,814	8			

Tabela A.VIII.167. e A.VIII.168. Comparação múltipla (teste de Tukey) entre a concentração média de manganês nas diferentes misturas, na raiz da *Brassica juncea* (L.) Czern com $p < 0,05$, para a mina da Mostardeira.

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Concentração de Manganês (mg/Kg M.S.)

	(I) Mistura	(J) Mistura	Mean Difference (I-J)	Sig.	95% Confidence Interval	
					Upper Bound	Lower Bound
Tukey HSD	Mistura 1	Mistura 2	137,28467(*)	,000	109,1087	165,4606
		Mistura 3	137,85667(*)	,000	109,6807	166,0326
	Mistura 2	Mistura 1	-137,28467(*)	,000	-165,4606	-109,1087
		Mistura 3	,57200	,998	-27,6040	28,7480
	Mistura 3	Mistura 1	-137,85667(*)	,000	-166,0326	-109,6807
		Mistura 2	-,57200	,998	-28,7480	27,6040

* The mean difference is significant at the .05 level.

Concentração de Manganês (mg/Kg M.S.)

	Mistura	N	Subset for alpha = .05	
			1	2
Tukey HSD(a)	Mistura 3	3	84,8190	
	Mistura 2	3	85,3910	
	Mistura 1	3		222,6757
	Sig.			,998

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

e) Ferro

Tabela A.VIII.169. ANOVA das concentrações de ferro na parte aérea da *Solanum nigrum* L para a mina da Tinoca.

ANOVA

Concentração de Ferro (mg/Kg M.S.)

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	390531,135	2	195265,568	428,367	,000
Within Groups	2735,020	6	455,837		
Total	393266,155	8			

Tabela A.VIII.170. e A.VIII.171. Comparação múltipla (teste de Tukey) entre a concentração média de ferro nas diferentes misturas, na parte aérea da *Solanum nigrum* L com $p < 0,05$, para a mina da Tinoca.

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Concentração de Ferro (mg/Kg M.S.)

	(I) Mistura	(J) Mistura	Mean Difference (I-J)	Sig.	95% Confidence Interval	
					Upper Bound	Lower Bound
					Tukey HSD	Mistura 1
		Mistura 3	-53,89933(*)	,049	-107,3869	-,4117
	Mistura 2	Mistura 1	466,36600(*)	,000	412,8784	519,8536
		Mistura 3	412,46667(*)	,000	358,9791	465,9543
	Mistura 3	Mistura 1	53,89933(*)	,049	,4117	107,3869
		Mistura 2	-412,46667(*)	,000	-465,9543	-358,9791

* The mean difference is significant at the .05 level.

Concentração de Ferro (mg/Kg M.S.)

	Mistura	N	Subset for alpha = .05		
			1	2	3
Tukey HSD(a)	Mistura 1	3	182,2650		
	Mistura 3	3		236,1643	
	Mistura 2	3			648,6310
	Sig.		1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Tabela A.VIII.172. ANOVA das concentrações de ferro na raiz da *Solanum nigrum* L para a mina da Tinoca.

ANOVA

Concentração de Ferro (mg/Kg M.S.)

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	3267277,391	2	1633638,696	54,298	,000
Within Groups	180520,308	6	30086,718		
Total	3447797,699	8			

Tabela A.VIII.173. e A.VIII.174. Comparação múltipla (teste de Tukey) entre a concentração média de ferro nas diferentes misturas, na raiz da *Solanum nigrum* L com $p < 0,05$, para a mina da Tinoca.

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Concentração de Ferro (mg/Kg M.S.)

	(I) Mistura	(J) Mistura	Mean Difference (I-J)	Sig.	95% Confidence Interval	
					Upper Bound	Lower Bound
Tukey HSD	Mistura 1	Mistura 2	-839,48033(*)	,002	-1274,0266	-404,9341
		Mistura 3	-1470,97433(*)	,000	-1905,5206	-1036,4281
	Mistura 2	Mistura 1	839,48033(*)	,002	404,9341	1274,0266
		Mistura 3	-631,49400(*)	,010	-1066,0402	-196,9478
	Mistura 3	Mistura 1	1470,97433(*)	,000	1036,4281	1905,5206
		Mistura 2	631,49400(*)	,010	196,9478	1066,0402

* The mean difference is significant at the .05 level.

Concentração de Ferro (mg/Kg M.S.)

	Mistura	N	Subset for alpha = .05		
			1	2	3
Tukey HSD(a)	Mistura 1	3	2000,1857		
	Mistura 2	3		2839,6660	
	Mistura 3	3			3471,1600
	Sig.		1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Tabela A.VIII.175. ANOVA das concentrações de ferro na parte aérea da *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss. para a mina da Tinoca.

ANOVA

Concentração de Ferro (mg/Kg M.S.)

	Sum of Squares	Df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	1718923,869	2	859461,934	34,283	,001
Within Groups	150417,393	6	25069,565		
Total	1869341,262	8			

Tabela A.VIII.176. e A.VIII.177. Comparação múltipla (teste de Tukey) entre a concentração média de ferro nas diferentes misturas, na parte aérea da *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss.com $p < 0,05$, para a mina da Tinoca.

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Concentração de Ferro (mg/Kg M.S.)

	(I) Mistura	(J) Mistura	Mean Difference (I-J)	Sig.	95% Confidence Interval	
					Upper Bound	Lower Bound
Tukey HSD	Mistura 1	Mistura 2	-528,00233(*)	,015	-924,6656	-131,3391
		Mistura 3	542,45533(*)	,013	145,7921	939,1186
	Mistura 2	Mistura 1	528,00233(*)	,015	131,3391	924,6656
		Mistura 3	1070,45767(*)	,000	673,7944	1467,1209
	Mistura 3	Mistura 1	-542,45533(*)	,013	-939,1186	-145,7921
		Mistura 2	-1070,45767(*)	,000	-1467,1209	-673,7944

* The mean difference is significant at the .05 level.

Concentração de Ferro (mg/Kg M.S.)

	Mistura	N	Subset for alpha = .05		
			1	2	3
Tukey HSD(a)	Mistura 3	3	635,3150		
	Mistura 1	3		1177,7703	
	Mistura 2	3			1705,7727
	Sig.		1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Tabela A.VIII.178. ANOVA das concentrações de ferro na raiz da *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss. para a mina da Tinoca.

ANOVA

Concentração de Ferro (mg/Kg M.S.)					
	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	8804800,078	2	4402400,039	37,762	,000
Within Groups	699504,596	6	116584,099		
Total	9504304,674	8			

Tabela A.VIII.179. e A.VIII.180. Comparação múltipla (teste de Tukey) entre a concentração média de ferro nas diferentes misturas, na raiz da *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss. com $p < 0,05$, para a mina da Tinoca.

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Concentração de Ferro (mg/Kg M.S.)

	(I) Mistura	(J) Mistura	Mean Difference (I-J)	Sig.	95% Confidence Interval	
					Upper Bound	Lower Bound
					Tukey HSD	Mistura 1
		Mistura 3	1182,31533(*)	,013	326,9173	2037,7134
	Mistura 2	Mistura 1	1240,23467(*)	,010	384,8366	2095,6327
		Mistura 3	2422,55000(*)	,000	1567,1519	3277,9481
	Mistura 3	Mistura 1	-1182,31533(*)	,013	-2037,7134	-326,9173
		Mistura 2	-2422,55000(*)	,000	-3277,9481	-1567,1519

* The mean difference is significant at the .05 level.

Concentração de Ferro (mg/Kg M.S.)

	Mistura	N	Subset for alpha = .05		
			1	2	3
Tukey HSD(a)	Mistura 3	3	5449,8203		
	Mistura 1	3		6632,1357	
	Mistura 2	3			7872,3703
	Sig.		1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Tabela A.VIII.181. ANOVA das concentrações de ferro na parte aérea da *Brassica juncea* (L.) Czern para a mina da Tinoca.

ANOVA

Concentração de Ferro (mg/Kg M.S.)

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	55337,673	2	27668,836	67,593	,000
Within Groups	2456,075	6	409,346		
Total	57793,748	8			

Tabela A.VIII.182. e A.VIII.183. Comparação múltipla (teste de Tukey) entre a concentração média de ferro nas diferentes misturas, na parte aérea da *Brassica juncea* (L.) Czern com $p < 0,05$, para a mina da Tinoca.

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Concentração de Ferro (mg/Kg M.S.)

	(I) Mistura	(J) Mistura	Mean Difference (I-J)	Sig.	95% Confidence Interval	
					Upper Bound	Lower Bound
Tukey HSD	Mistura 1	Mistura 2	-70,24667(*)	,013	-120,9333	-19,5600
		Mistura 3	119,69233(*)	,001	69,0057	170,3790
	Mistura 2	Mistura 1	70,24667(*)	,013	19,5600	120,9333
		Mistura 3	189,93900(*)	,000	139,2523	240,6257
	Mistura 3	Mistura 1	-119,69233(*)	,001	-170,3790	-69,0057
		Mistura 2	-189,93900(*)	,000	-240,6257	-139,2523

* The mean difference is significant at the .05 level.

Concentração de Ferro (mg/Kg M.S.)

	Mistura	N	Subset for alpha = .05		
			1	2	3
Tukey HSD(a)	Mistura 3	3	151,5820		
	Mistura 1	3		271,2743	
	Mistura 2	3			341,5210
	Sig.		1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Tabela A.VIII.184. ANOVA das concentrações de ferro na raiz da *Brassica juncea* (L.) Czern para a mina da Tinoca.

ANOVA

Concentração de Ferro (mg/Kg M.S.)					
	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	20399091,400	2	10199545,700	125,985	,000
Within Groups	485749,747	6	80958,291		
Total	20884841,147	8			

Tabela A.VIII.185. e A.VIII.186. Comparação múltipla (teste de Tukey) entre a concentração média de ferro nas diferentes misturas, na raiz da *Brassica juncea* (L.) Czern com $p < 0,05$, para a mina da Tinoca.

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Concentração de Ferro (mg/Kg M.S.)

	(I) Mistura	(J) Mistura	Mean Difference (I-J)	Sig.	95% Confidence Interval	
					Upper Bound	Lower Bound
Tukey HSD	Mistura 1	Mistura 2	3149,142667(*)	,000	2436,32367	3861,96166
		Mistura 3	3236,414000(*)	,000	2523,59501	3949,23299
	Mistura 2	Mistura 1	-3149,142667(*)	,000	-3861,96166	-2436,32367
		Mistura 3	87,271333	,926	-625,54766	800,09033
	Mistura 3	Mistura 1	-3236,414000(*)	,000	-3949,23299	-2523,59501
		Mistura 2	-87,271333	,926	-800,09033	625,54766

* The mean difference is significant at the .05 level.

Concentração de Ferro (mg/Kg M.S.)

	Mistura	N	Subset for alpha = .05	
		1	2	1
Tukey HSD(a)	Mistura3	3	9363,15933	
	Mistura2	3	9450,43067	
	Mistura1	3		12599,57333
	Sig.		,926	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Tabela A.VIII.187. ANOVA das concentrações de ferro na parte aérea da *Spergularia purpurea* (Persoon) G. Don fil. para a mina da Tinoca.

ANOVA

Concentração de Ferro (mg/Kg M.S.)					
	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	5624493,530	2	2812246,765	146,644	,000
Within Groups	115063,902	6	19177,317		
Total	5739557,433	8			

Tabela A.VIII.188. e A.VIII.189. Comparação múltipla (teste de Tukey) entre a concentração média de ferro nas diferentes misturas, na parte aérea da *Spergularia purpurea* (Persoon) G. Don fil. com $p < 0,05$, para a mina da Tinoca.

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Concentração de Ferro (mg/Kg M.S.)

	(I) Mistura	(J) Mistura	Mean Difference (I-J)	Sig.	95% Confidence Interval	
					Upper Bound	Lower Bound
Tukey HSD	Mistura 1	Mistura 2	1510,78067(*)	,000	1163,8501	1857,7112
		Mistura 3	1804,39133(*)	,000	1457,4608	2151,3219
	Mistura 2	Mistura 1	-1510,78067(*)	,000	-1857,7112	-1163,8501
		Mistura 3	293,61067	,090	-53,3199	640,5412
	Mistura 3	Mistura 1	-1804,39133(*)	,000	-2151,3219	-1457,4608
		Mistura 2	-293,61067	,090	-640,5412	53,3199

* The mean difference is significant at the .05 level.

Concentração de Ferro (mg/Kg M.S.)

	Mistura	N	Subset for alpha = .05	
			1	2
Tukey HSD(a)	Mistura 3	3	831,6057	
	Mistura 2	3	1125,2163	
	Mistura 1	3		2635,9970
	Sig.		,090	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Tabela A.VIII.190. ANOVA das concentrações de ferro na raiz da *Spergularia purpurea* (Persoon) G. Don fil. para a mina da Tinoca.

ANOVA

Concentração de Ferro (mg/Kg M.S.)

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	489064340,150	2	244532170,075	318,012	,000
Within Groups	4613636,348	6	768939,391		
Total	493677976,498	8			

Tabela A.VIII.191. e A.VIII.192. Comparação múltipla (teste de Tukey) entre a concentração média de ferro nas diferentes misturas, na raiz da *Spergularia purpurea* (Persoon) G. Don fil. com $p < 0,05$, para a mina da Tinoca.

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Concentração de Ferro (mg/Kg M.S.)

	(I) Mistura	(J) Mistura	Mean Difference (I-J)	Sig.	95% Confidence Interval	
					Upper Bound	Lower Bound
Tukey HSD	Mistura 1	Mistura 2	14179,00767(*)	,000	11982,1868	16375,8286
		Mistura 3	16771,90933(*)	,000	14575,0884	18968,7302
	Mistura 2	Mistura 1	-14179,00767(*)	,000	-16375,8286	-11982,1868
		Mistura 3	2592,90167(*)	,026	396,0808	4789,7226
	Mistura 3	Mistura 1	-16771,90933(*)	,000	-18968,7302	-14575,0884
		Mistura 2	-2592,90167(*)	,026	-4789,7226	-396,0808

* The mean difference is significant at the .05 level.

Concentração de Ferro (mg/Kg M.S.)

	Mistura	N	Subset for alpha = .05		
			1	2	3
Tukey HSD(a)	Mistura 3	3	2945,1883		
	Mistura 2	3		5538,0900	
	Mistura 1	3			19717,0977
	Sig.		1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Tabela A.VIII.193. ANOVA das concentrações de ferro na parte aérea da *Solanum nigrum* L para a mina da Mostardeira.

ANOVA

Concentração de Ferro (mg/Kg M.S.)					
	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	3396014,075	2	1698007,037	967,912	,000
Within Groups	10525,791	6	1754,298		
Total	3406539,866	8			

Tabela A.VIII.194. e A.VIII.195. Comparação múltipla (teste de Tukey) entre a concentração média de ferro nas diferentes misturas, na parte aérea da *Solanum nigrum* L com $p < 0,05$, para a mina da Mostardeira.

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Concentração de Ferro (mg/Kg M.S.)

	(I) Mistura	(J) Mistura	Mean Difference (I-J)	Sig.	95% Confidence Interval	
					Upper Bound	Lower Bound
Tukey HSD	Mistura 1	Mistura 2	-697,91333(*)	,000	-802,8435	-592,9832
		Mistura 3	-1503,38067(*)	,000	-1608,3108	-1398,4505
	Mistura 2	Mistura 1	697,91333(*)	,000	592,9832	802,8435
		Mistura 3	-805,46733(*)	,000	-910,3975	-700,5372
	Mistura 3	Mistura 1	1503,38067(*)	,000	1398,4505	1608,3108
		Mistura 2	805,46733(*)	,000	700,5372	910,3975

* The mean difference is significant at the .05 level.

Concentração de Ferro (mg/Kg M.S.)

	Mistura	N	Subset for alpha = .05		
			1	2	3
Tukey HSD(a)	Mistura 1	3	,0000		
	Mistura 2	3		697,9133	
	Mistura 3	3			1503,3807
	Sig.		1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.
a Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Tabela A.VIII.196. ANOVA das concentrações de ferro na raiz da *Solanum nigrum* L para a mina da Mostardeira.

ANOVA

Concentração de Ferro (mg/Kg M.S.)					
	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	5075380,6 39	2	2537690,319	277,040	,000
Within Groups	54959,995	6	9159,999		
Total	5130340,6 34	8			

Tabela A.VIII.197. e A.VIII.198. Comparação múltipla (teste de Tukey) entre a concentração média de ferro nas diferentes misturas, na raiz da *Solanum nigrum* L com $p < 0,05$, para a mina da Mostardeira.

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Concentração de Ferro (mg/Kg M.S.)

	(I) Mistura	(J) Mistura	Mean Difference (I-J)	Sig.	95% Confidence Interval	
					Upper Bound	Lower Bound
Tukey HSD	Mistura 1	Mistura 2	-1595,75867(*)	,000	-1835,5295	-1355,9879
		Mistura 3	-1590,25300(*)	,000	-1830,0238	-1350,4822
	Mistura 2	Mistura 1	1595,75867(*)	,000	1355,9879	1835,5295
		Mistura 3	5,50567	,997	-234,2651	245,2765
	Mistura 3	Mistura 1	1590,25300(*)	,000	1350,4822	1830,0238
		Mistura 2	-5,50567	,997	-245,2765	234,2651

* The mean difference is significant at the .05 level.

Concentração de Ferro (mg/Kg M.S.)

	Mistura	N	Subset for alpha = .05	
			1	2
Tukey HSD(a)	Mistura 1	3	,0000	
	Mistura 3	3		1590,2530
	Mistura 2	3		1595,7587
	Sig.		1,000	,997

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Tabela A.VIII.199. ANOVA das concentrações de ferro na parte aérea da *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss. para a mina da Mostardeira.

ANOVA

Concentração de Ferro (mg/Kg M.S.)					
	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	590228,372	2	295114,186	3,227	,112
Within Groups	548699,234	6	91449,872		
Total	1138927,606	8			

Tabela A.VIII.200. e A.VIII.201. Comparação múltipla (teste de Tukey) entre a concentração média de ferro nas diferentes misturas, na parte aérea da *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss. com $p < 0,05$, para a mina da Mostardeira.

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Concentração de Ferro (mg/Kg M.S.)

	(I) Mistura	(J) Mistura	Mean Difference (I-J)	Sig.	95% Confidence Interval	
					Upper Bound	Lower Bound
Tukey HSD	Mistura 1	Mistura 2	543,46200	,149	-214,1383	1301,0623
		Mistura 3	543,02600	,150	-214,5743	1300,6263
	Mistura 2	Mistura 1	-543,46200	,149	-1301,0623	214,1383
		Mistura 3	-,43600	1,000	-758,0363	757,1643
	Mistura 3	Mistura 1	-543,02600	,150	-1300,6263	214,5743
		Mistura 2	,43600	1,000	-757,1643	758,0363

Concentração de Ferro (mg/Kg M.S.)

	Mistura	N	Subset for alpha = .05
			1
Tukey HSD(a)	Mistura 2	3	808,3447
	Mistura 3	3	808,7807
	Mistura 1	3	1351,8067
	Sig.		,149

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.
a Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Tabela A.VIII.202. ANOVA das concentrações de ferro na raiz da *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss. para a mina da Mostardeira.

ANOVA

Concentração de Ferro (mg/Kg M.S.)

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	10878257,018	2	5439128,509	195,625	,000
Within Groups	166823,499	6	27803,916		
Total	11045080,517	8			

Tabela A.VIII.203. e A.VIII.204. Comparação múltipla (teste de Tukey) entre a concentração média de ferro nas diferentes misturas, na raiz da *Piptatherum miliaceum* (L.) Coss. com $p < 0,05$, para a mina da Mostardeira.

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Concentração de Ferro (mg/Kg M.S.)

	(I) Mistura	(J) Mistura	Mean Difference (I-J)	Sig.	95% Confidence Interval	
					Upper Bound	Lower Bound
Tukey HSD	Mistura 1	Mistura 2	2622,08767(*)	,000	2204,3520	3039,8234
		Mistura 3	1842,66467(*)	,000	1424,9290	2260,4004
	Mistura 2	Mistura 1	-2622,08767(*)	,000	-3039,8234	-2204,3520
		Mistura 3	-779,42300(*)	,003	-1197,1587	-361,6873
	Mistura 3	Mistura 1	-1842,66467(*)	,000	-2260,4004	-1424,9290
		Mistura 2	779,42300(*)	,003	361,6873	1197,1587

* The mean difference is significant at the .05 level.

Concentração de Ferro (mg/Kg M.S.)

	Mistura	N	Subset for alpha = .05		
			1	2	3
Tukey HSD(a)	Mistura 2	3	3769,6073		
	Mistura 3	3		4549,0303	
	Mistura 1	3			6391,6950
	Sig.		1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Tabela A.VIII.205. ANOVA das concentrações de ferro na parte aérea da *Brassica juncea* (L.) Czern para a mina da Mostardeira.

ANOVA

Concentração de Ferro (mg/Kg M.S.)					
	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	1040330,613	2	520165,306	211,054	,000
Within Groups	14787,665	6	2464,611		
Total	1055118,278	8			

Tabela A.VIII.206. e A.VIII.207. Comparação múltipla (teste de Tukey) entre a concentração média de ferro nas diferentes misturas, na parte aérea da *Brassica juncea* (L.) Czern, com $p < 0,05$, para a mina da Mostardeira.

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Concentração de Ferro (mg/Kg M.S.)

	(I) Mistura	(J) Mistura	Mean Difference (I-J)	Sig.	95% Confidence Interval	
					Upper Bound	Lower Bound
Tukey HSD	Mistura 1	Mistura 2	496,80667(*)	,000	372,4346	621,1787
		Mistura 3	827,24067(*)	,000	702,8686	951,6127
	Mistura 2	Mistura 1	-496,80667(*)	,000	-621,1787	-372,4346
		Mistura 3	330,43400(*)	,000	206,0620	454,8060
	Mistura 3	Mistura 1	-827,24067(*)	,000	-951,6127	-702,8686
		Mistura 2	-330,43400(*)	,000	-454,8060	-206,0620

* The mean difference is significant at the .05 level.

Concentração de Ferro (mg/Kg M.S.)

	Mistura	N	Subset for alpha = .05		
			1	2	3
Tukey HSD(a)	Mistura 3	3	193,8880		
	Mistura 2	3		524,3220	
	Mistura 1	3			1021,1287
	Sig.		1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Tabela A.VIII.208. ANOVA das concentrações de ferro na raiz da *Brassica juncea* (L.) Czern para a mina da Mostardeira.

ANOVA

Concentração de Ferro (mg/Kg M.S.)

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	8135602,270	2	4067801,135	291,720	,000
Within Groups	83665,154	6	13944,192		
Total	8219267,423	8			

Tabela A.VIII.209. e A.VIII.210. Comparação múltipla (teste de Tukey) entre a concentração média de ferro nas diferentes misturas, na raiz da *Brassica juncea* (L.) Czern, com $p < 0,05$, para a mina da Mostardeira.

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Concentração de Ferro (mg/Kg M.S.)

	(I) Mistura	(J) Mistura	Mean Difference (I-J)	Sig.	95% Confidence Interval	
					Upper Bound	Lower Bound
Tukey HSD	Mistura 1	Mistura 2	718,45867(*)	,001	422,6266	1014,2908
		Mistura 3	-1559,27633(*)	,000	-1855,1084	-1263,4442
	Mistura 2	Mistura 1	-718,45867(*)	,001	-1014,2908	-422,6266
		Mistura 3	-2277,73500(*)	,000	-2573,5671	-1981,9029
	Mistura 3	Mistura 1	1559,27633(*)	,000	1263,4442	1855,1084
		Mistura 2	2277,73500(*)	,000	1981,9029	2573,5671

* The mean difference is significant at the .05 level.

Concentração de Ferro (mg/Kg M.S.)

	Mistura	N	Subset for alpha = .05		
			1	2	3
Tukey HSD(a)	Mistura 2	3	5881,8903		
	Mistura 1	3		6600,3490	
	Mistura 3	3			8159,6253
	Sig.		1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.



ANEXO IX

PUBLICAÇÕES

PUBLICAÇÕES

- Artigos em revistas/livros de circulação internacional com arbitragem científica

Morais, C.; Rosado, L.; Mirão, J.; Pinto, A. P.; Nogueira, P. e Candeias, A. E. (2008). Impact of acid mine drainage from Tinoca Mine on the Abrilongo dam (Southeast Portugal). *Mineralogical Magazine*. **72** (1): 467-472.

Rosado, L.; Moraes, C.; Candeias, A. E.; Mirão, J.; Pinto, A. P.; Guimarães, F. e Mirão, J. (2008). Weathering of S. Domingos (Iberian Pyrite Belt abandoned mine Slags). *Mineralogical Magazine* **72** (1): 489- 494.

- Publicações em actas de encontros científicos

Morais, C.; Mirão, J.; Nogueira, P.; Rosado, L.; Pinto, A. P. e Candeias, A. E. (2007). Caracterização ambiental da Mina da Tinoca – análise estatística e espacial. *Em Proceedings da 9ª Conferência Nacional de Ambiente*, Livro de Resumos. Universidade de Aveiro, 6pp.

Nogueira, P., Moraes, C., Rosado, L., Lopes, M.E. J. Mirão & Candeias, A. E., Geoquímica de sedimentos de linha de água da antiga mina da Tinoca. Análise estatística e espacial dos resultados recorrendo a um SIG, VII Congresso Nacional de Geologia 4pp.

Morais, C.; Mirão, J.; Rosado, L; Pinto, A.; Lopes, E.; Nogueira, P. & Candeias, A., Extracção sequencial em sedimentos da antiga mina da Tinoca: geoquímica e mineralogia, VII Congresso Nacional de Geologia – Resumos alargados (Mirão J. & Balbino, A., Eds), Estremoz, 2006, 4pp.

- Comunicações em painel

C. Morais; L. Rosado; J. Mirão; C.P. Gomes; A.E. Candeias & A. P.Pinto (2008). Metal Contaminated Soil Remediation Using Marble Industry Sludge and Organic Matter as Soil Amendments. 35th International Symposium on Environmental Analytical Chemistry ISEAC 35; Gdansk, Poland.

P. Nogueira, C. Morais, L. Rosado, M.E. Lopes, J. Mirão & A. E. Candeias, Geoquímica de sedimentos de linha de água da antiga mina da Tinoca. Análise estatística e espacial dos resultados recorrendo a um SIG, VII Congresso Nacional de Geologia.

C. Morais, J. Mirão, L. Rosado, A. Pinto, E. Lopes, P. Nogueira & A. Candeias, Extracção sequencial em sedimentos da antiga mina da Tinoca: geoquímica e mineralogia, VII Congresso Nacional de Geologia – Resumos alargados (Mirão J. & Balbino, A., Eds), Estremoz, 2006.

C. Morais, L. Rosado, P. Nogueira, J. Mirão & A. Candeias, Caracterização biogeoquímica da antiga Mina de cobre da Tinoca, 2º Encontro de Pós-Graduação em Investigação e Ensino das Ciências Físicas e da Terra da Universidade de Évora e Curso de Formação Científica e Pedagógica: “Riscos Naturais e Tecnológicos”, Évora, 2005.

Impact of acid mine drainage from Tinoca Mine on the Abridongo dam (southeast Portugal)

C. MORAIS¹, L. ROSADO¹, J. MIRÃO², A. P. PINTO³, P. NOGUEIRA⁴ AND A. E. CANDEIAS¹

¹ Evora Chemistry Centre and University of Évora, Chemistry Department, Évora, Portugal

² Evora Geophysics Centre and University of Évora, Geosciences Department, Évora, Portugal

³ Mediterranean and Agricultural Sciences Institute, University of Évora, Évora, Portugal

⁴ Oporto University Geology Centre and University of Evora Geosciences Department, Évora, Portugal

ABSTRACT

This work presents a geochemical study conducted on the abandoned Tinoca Copper mine (southeast Portugal) to evaluate the potential hazard in surrounding areas particularly the effect on the Abridongo River Dam which receives the acid waters from the mine watershed. The characterization of the area was performed over a period of 3 y and involved the study of waters, sediments and mine wastes. A sequential extraction methodology was conducted on the sediments and mine wastes and five elements were selected (Cu, Fe, Zn, Cd and Pb). The statistical and spatial analysis allowed the inference of the affinities between the chemical elements and specific mineralogical phases and to characterize chemical behaviour such as mobility and bioavailability. The results show that the distance to the source (mine-waste deposit), the point of zero charge, and the dynamics of the system are factors that control the behaviour of the elements studied. The acid drainage is characterized by an average pH of 2.5 and concentrations of copper 20 times greater than the legal limit for irrigation waters.

KEYWORDS: mine drainage, geochemistry, sequential extraction, Tinoca mine, Portugal.

Introduction

MINING and mineral processing activities may contribute significant amounts of potentially toxic elements to the environment, affecting ecosystems and giving rise to degradation in soil, air and water quality due to their cytotoxic, carcinogenic and mutagenic potential (Selim and Sparks, 2001). Moreover, elevated concentrations of certain trace elements (e.g. Cu, Pb, Cd, Hg, As) can cause great environmental concern by accumulating in and contaminating soils, ground water and surrounding biota (Fernandez-Turiel *et al.*, 2001).

Even though active mining may pose water-quality problems, the main source of water contamination results after cessation of mining activities. Portugal has >100 abandoned mines

and the environmental problem caused by surface oxidation of sulphides contained in mine wastes which produces a decrease in surface- and ground-water pH and large amounts of sulphates and potential toxic elements is a major concern.

This paper presents the results of a geochemical characterization of the Tinoca abandoned copper mine acid drainage stream system to assess the environmental risk associated with the Abridongo dam. The Tinoca Mine is located in southeast Portugal, near Elvas (43°26' to 43°28' N and 6°60' to 6°61' W). This mine, inactive for more than five decades, was exploited for copper from ore deposits of pyrite and chalcopyrite since the Roman occupation of the Iberian Peninsula. As a result of its exploitation, mainly in the 19th century, the Tinoca mine area consists of two major mine-waste deposits and one sedimentation area from a previous mine sedimentation dam (see Fig. 1). Recently, one irrigation dam was constructed in the Abridongo river which also receives the mine-

* E-mail: candeias@uevora.pt
DOI: 10.1180/minmag.2008.072.1.467

C. MORAIS ET AL.



FIG. 1. Tinoca mine area. (a) Abrilongo River. dam; (b) Caga-no-ninho stream; (c) Mine stream; (d) abandoned mine sedimentation dam; (e) mine-waste deposit; (f) mine wastes encapsulated by a geomembrane and vegetation cover (photo: GoogleEarth)

drainage waters from the Tinoca Mine. To avoid contamination of the aquifer, a remediation plan of the area was put in place in 2000, involving coverage of the waste deposits by a geomembrane and further re-vegetation. However, due to lack of financial resources, the remediation program was suspended and only one of the mine waste deposits was dealt with, leaving the other potential contamination sources exposed. The Tinoca Mine area is delimited to the North by the Caga-no-Ninho stream, a tributary stream of the Abrilongo River, which receives the waters from the mine stream that passes through the mine wastes and in the East, West and South via small mountain ridges. The surrounding areas are used for growing olive trees and cork oak, and for grazing sheep and cows.

A previous mineralogical study (Vairinho and Fonseca, 1989) showed that the Tinoca Mine wastes are composed of an Fe gossan of sulphide nature, exhibiting a stable oxidation ferriferous phase consisting mainly of Fe oxides and oxy-hydroxides rich in elements such as Cu, Pb and Zn.

In this work, the geochemical characterization of the stream system involved the analysis of water, sediments and mine wastes. In these samples, pollutant metals such as Cd, Pb, Cu, Fe and Zn were evaluated. Moreover, the sediments and mine wastes were submitted to a sequential

extraction scheme to assess trace element distribution and mobility.

Materials and methods

Sampling methodology

Water sampling was carried out over a period of 3 y. Water samples were taken along the mine stream, the Caga-no-ninho stream, the Abrilongo dam, and from nearby wells, using plastic HDPE bottles. During sampling, the water temperature, conductivity and pH were determined. All samples were taken in duplicate, filtered immediately after collection through 0.45 μm Millipore filters and stored at 4°C after acidification with nitric acid suprapur to pH <2.

Twenty five sediment samples were collected along the rivers adjacent to the mine using a small stainless steel shovel. Samples of consolidated sediments were also collected. These samples were collected both at the surface, and at various depths (5, 15 and 30 cm) using a 1 m long \times 4 cm diameter cylinder.

Mine-waste samples were collected using a clean stainless steel shovel. The initial 5 mm of wastes in an area of $\sim 100 \text{ cm}^2$ were scraped off and discarded. Approximately 200 g of mine wastes were then collected to a maximum depth of 150 mm and placed in clean polyethylene bags.

IMPACT OF ACID MINE DRAINAGE

Analytical methodology

Before analysis, the sediments and mine wastes were dried for 3 days at 40°C. Each sample was subdivided and a fraction was used to assess the particle-size distribution using a tower of sieves with decreasing sieve diameters (4.0, 2.0, 1.4, 1.0, 0.5 and 0.125 mm) while the other was ground after sieving through inox sieves with diameters of 4.75 mm and 0.5 mm.

Standard reference materials were included in quadruplicates for the sediments (NWRI-WQB-1).

The samples were submitted to a six-step sequential extraction procedure to study element speciation and hence provide semi-quantitative information about retention of mobilized elements by secondary phases as indicated in Table 1.

The water samples and solutions from the sequential extraction were analysed by atomic absorption spectrometry for Cd, Pb, Cu, Fe and Zn on a Perkin Elmer 3110 spectrometer.

The mineralogical composition of mine wastes and sediments was assessed by X-ray diffraction using a BRUKER AXS D8 Advance diffractometer. The samples were ground to an ultra-fine powder using an agate mortar and pestle. The diffraction patterns were recorded using Cu-K α ($\lambda = 0.1540598$ nm). The 2θ angles chosen were 5° and 75° with increments of 0.05°. Identification of phases was achieved using the commercial package EVA and the International Center for Diffraction Database.

The point of zero charge (PZC) of both sediments and mine wastes was determined by the mass titration method (Noh and Schwarz, 1989).

Results and discussion*Water samples*

Table 2 presents the analytical results obtained for some of the waters samples. The results show

TABLE 1. Six-step sequential extraction procedure applied to mine tailings and sediments samples.

Step	Phase	Chemical reagents and conditions
1	Ion-exchangeable (Yong <i>et al.</i> , 1999)	To 1 g of soil add 8 ml of 1 M KNO ₃ , shake for 16 h at 22±5°C; separate extract from the solid residue by centrifugation at 3000 × g for 20 min;
2	Carbonates (Yong <i>et al.</i> , 1999; Leinz <i>et al.</i> , 2000)	To the residue from step 1, add 20 ml of 1 M sodium acetate buffer adjusted to pH 5.0 with acetic acid, shake for 16 h at 22±5°C; separate extract from the solid residue by centrifugation at 3000 × g for 20 min;
3	Amorphous Fe-Mn oxides (Fe-MnOX _{am}) (Leinz <i>et al.</i> , 2000)	To the residue from step 2, add 25 ml of 0.25 M hydroxylamine hydrochloride in 0.25 M HCl, shake for 6 h in a water bath, at 50±2°C, separate extract from the solid residue by centrifugation at 3000 × g for 20 min;
4	Crystalline Fe oxides (FeOX _{cryst.}) (Leinz <i>et al.</i> , 2000)	To the residue from step 3, add 25 ml of 4 M HCl, shake for 3 h in a water bath, at 90±2°C;
5	Sulphides (Leinz <i>et al.</i> , 2000)	2 g of sodium chlorate are added to the residue from step 4, followed by careful addition of 10 ml of concentrated HCl. After 45 min the aqueous phase is separated and diluted to 25 ml of deionized water. The residue is extracted for 40 min with 25 ml 4 M HNO ₃ in a boiling-water bath. The two extracts are analysed separately and the results combined.
6	Silicate (Fonseca and Ferreira da Silva, 1998)	The residue from step 5 is transferred to a teflon beaker and is digested with 10 ml of concentrated HNO ₃ , HCl and HF at 110±2°C for 24 h. The final volume is adjusted to 50 ml with deionized water.

C. MORAIS ET AL.

TABLE 2. Values of water pH, conductivity and Cu, Zn and Fe contents.



Sample	pH	S ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Fe (mg/kg)
A2	8.2	498	0.01	<d.l.	0.80
A4	2.3	3810	89	41	50
A5	4.2	1073	11.7	6.7	2.6
A6	8.3	1292	0.01	<d.l.	0.4
A7	7.9	247	0.13	0.08	<d.l.
A9	2.5	4010	100	47	65
A12	2.3	3860	110	23	42
A15	2.4	3340	109	44	140
A16	2.5	3150	108	41	182
A18	7.1	2020	0.04	<d.l.	1.3
A22	8.3	764	0.01	0.09	<d.l.
A24	2.6	2790	101	33	199
A27	2.5	1931	36	29	226
A28	8.3	1301	<d.l.	<d.l.	<d.l.

<d.l.: below detection limit

that the waters collected along the Mine stream are extremely acidic ($\text{pH} = 2.5 \pm 0.2$) with high values of electrical conductivity and high concentrations of Fe, Cu and Zn, well above the legal limits for irrigation waters (on average, $20 \times$ higher for Cu and $5 \times$ higher for Zn).

These values contrast deeply with the results from the natural waters collected at the Caga-no-Ninho stream before the confluence with the Mine stream, which show slightly alkaline pH values, small electrical conductivities and small concentrations of the metals studied. After the confluence, the Caga-no-Ninho stream waters become acidic and the metals concentrations increase, illustrating the impact of the Mine watershed on these natural waters. At the dam, when these waters mix with the waters from the Abrilongo River, they become alkaline again, leading to precipitation of metals as salts or in the concentration of metals in Fe oxy-hydroxides. As a result, the waters at the Abrilongo dam (which was constructed for irrigation purposes) present very low concentrations of the studied metals (Fe, Zn and Cu) and hence are within the legal limits. Nonetheless, the results show that the dam is acting as a sedimentation deposit leading to precipitation of the metals and becoming a new focus of contamination in the medium term, particularly if the annual oscillatory level of water in the dam is taken into consideration.

The waters from the three wells (samples A6, A22 and A28) in the vicinity of the mine exhibit

values of pH, electrical conductivity and metal contents typical of the local natural waters and therefore are indicative that the groundwater is not affected by the mine watershed.

Mine wastes and sediments

To evaluate and categorize the possible sources of water contamination, mine wastes and sediments were analysed. Table 3 presents results of PZC and metal geochemistry of mine wastes and sediments.

The PZC results show that both sediments and wastes are responsible for the acidic nature of the mine-drainage waters.

Crystalline phase identification by XRD showed that the mine wastes are mainly composed of quartz with smaller amounts of phyllosilicates such as illite and kaolinite. Particularly relevant, is the relative abundance of jarosite [$\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$]. It was also possible to identify traces of goethite (FeOOH), another secondary mineral formed from the oxidation/alteration of the original metal sulphides.

Comparing the XRD patterns of the mine wastes with those of the sediments, it is clear that the latter have less noise and flatter baselines indicating a smaller amount of amorphous phases. The XRD patterns of the sediments show that quartz is the major component whereas the phyllosilicates and the secondary Fe mineral, jarosite, originally present in the wastes, are practically absent.

IMPACT OF ACID MINE DRAINAGE

TABLE 3. PZC and trace-metal geochemistry of mine wastes (R#) and river sediments (SD#).



Sample	PZC	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Fe (%)
R3	3.5	2530	1700	1090	18.8
R9	3.7	1630	2050	300	9.97
R10	4.4	4260	1090	750	7.73
R14	3.2	1450	2650	560	10.3
R21	2.7	640	1130	660	10.3
R23	2.3	780	1750	570	11.1
SD1	7.6	24	245	34	2.96
SD3	4.9	3140	643	83	6.72
SD5	3.3	401	755	54	5.10
SD10	3.0	356	1770	88	5.85
SD16	3.0	338	3050	96	6.99
SD18	2.9	444	351	143	16.1

Furthermore, the sediment closest to the source (SD18, from the sedimentation dam) exhibits intermediate features typifying a distance to the source dependent on gradual alteration processes due to physical and chemical weathering.

The total concentrations of Cu, Zn, Fe and Pb in the wastes are very high and show, in general, great variability regarding their spatial distribution. In particular, the concentrations of Cu and Zn are smaller in the intermediate area between the north waste area and the sedimentation dam, while the Fe and Pb contents do not exhibit any relationship to the distance from the source. Particularly relevant, are the concentrations of Cu in the wastes, with an average value of 1804 mg/kg and a maximum value of 9041 mg/kg.

Comparing the mobile sediments with the consolidated sediments for the same location it is possible to verify that the latter are enriched in Fe, with average concentrations three times greater.

Finally, Fig. 2 presents the results obtained by sequential extraction for some representative wastes and sediments which allow the evaluation of the potential hazard posed by the sediments and wastes, and the associations of specific geochemical phases in the studied metals.

As expected, the results show that Fe is concentrated in the amorphous and crystalline Fe oxyhydroxides. The results also show that Cu and Pb are predominantly concentrated in these fractions. However, there is also a significant amount of Cu in the more leachable fractions (associated with carbonates and ion-exchangeable sites) while Pb is also concentrated in sulphides.

On the other hand, Zn is essentially associated with the silicate fraction and hence is the most stable. These results explain the larger values for Cu in the waters and the fact that the stream sediments near the mine are more concentrated in Cu while the more distant ones are more concentrated in Zn. Furthermore, the sediments collected in the Abrilongo dam exhibit a different behaviour, being enriched in Cu, which is indicative of precipitation of the metals from the waters due to the increase in pH.

Conclusions

The low pH values and the high metal concentrations of the AMD waters confirm that

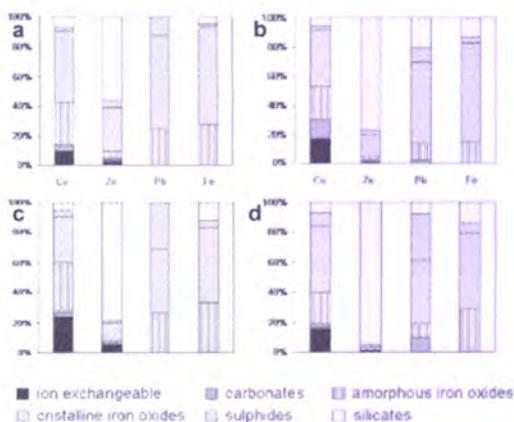


FIG. 2. Six-step sequential extraction procedure results for mine wastes – (a) R3 and (b) R19 – and sediments – (c) SD5 and (d) SD18.

C. MORAIS ET AL.

the mine is a significant source of contamination, influencing both the adjacent soils and the water system. Particularly relevant are the values for Cu and Zn which are above the legal limits, $20 \times$ for Cu and $5 \times$ for Zn.

The work also enabled the identification of three major sources of contamination, the mine wastes, the sedimentation dam and the Mine stream sediments with low PZCs and high concentrations of metals, particularly Cu and Zn. Phase analysis by XRD showed that sediments and mine wastes consist essentially of quartz, phyllosilicates and other minerals resulting from the alteration/oxidation of metallic sulphides, namely, jarosite, goethite and ferrihydrite. Sequential extraction showed that Cu concentrates in the Fe oxyhydroxides and in more leachable phases, and hence is the most bioavailable of all the studied metals. On the other hand, Zn concentrates in silicates, the least leachable phase.

Acknowledgements

This work was done under the framework of projects POCI/AMB/60257/2004 and POCI/CTE-GEX/59819/2004 financed by 'Fundação para a Ciência e Tecnologia' and FEDER/UE.

References

- Dold, B. (2003) Speciation of the most soluble phases in a sequential extraction procedure adapted for geochemical studies of copper sulphide mine waste. *Journal Geochemical Exploration*, **80**, 55–68.
- Fernandez-Turiel, J.L., Aceñolaza P., Medina M.E., Llorens J.F. and Sardi F. (2001) Assessment of a smelter impact area using surface soils and plants. *Environmental Geochemical Health*, **23**, 65–78.
- Fonseca, E.C. and Ferreira da Silva, E. (1998) Application of selective extraction techniques in metal bearing phase identification: a South European case study. *Journal of Geochemical Exploration*, **61**, 203–212.
- Leinz, R.W., Sutley, S.J., Desborough, G.A. and Briggs, P.H. (2000) An investigation of the partitioning of metals in mine wastes using sequential extractions. In *Proceeding of the fifth International Conference on Acid Rock Drainage*, Denver, Colorado, USA.
- Noh, J.S. and Schwarz, J.A. (1989) Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration. *Journal of Colloid and Interface Science*, **130**, 157–164.
- Selim, H.M. and Sparks, D.L. (2001) *Heavy Metals Release in Soils*. Lewis Publishers, Boca Raton, USA, 249 pp.
- Vairinho, M. and Fonseca, C. (1989) Estudo químico e mineralógico do chapéu de ferro da mineralização sulfureta da Tinoca: Alto-Alentejo, Portugal – determinação das fases-suporte do Cu, Zn e Pb por extração química selectiva sequencial. *Estudos, Notas e Trabalhos – Serviço de Fomento Mineiro*, **31**, 3–9.
- Yong, R.N., Bentley, S.P., Harris, C. and Yacob, W.Z.W. (1999) Selective sequential extraction analysis (SEE) on estuarine alluvium soils. *Geoenvironmental Engineering*, 118–126.

Weathering of S. Domingos (Iberian Pyritic Belt) abandoned mine slags

L. ROSADO¹, C. MORAIS¹, A. E. CANDEIAS¹, A. P. PINTO², F. GUIMARÃES³ AND J. MIRÃO^{4,*}

¹ Evora Chemistry Centre and University of Évora Chemistry Department, Évora, Portugal

² Mediterranean and Agricultural Sciences Institute, University of Évora, Évora, Portugal

³ INETI Laboratory, S. Mamede de Infesta, Portugal

⁴ Evora Geophysics Centre and University of Évora Geosciences Department, Évora, Portugal

ABSTRACT

The S. Domingos abandoned mine is a major source of pollutant-metals contamination. Slags from the 19th-20th century contain the most hazardous material. However, the release of pollutant metals depends on the metal-retention capability of weathering products. This work shows that Zn is not effectively retained by these weathering products while As and Pb are partially stored in sulphates. Copper, on the other hand, has a different behaviour and is the most leachable of the elements studied.

KEYWORDS: slag, acid mine drainage, metal pollution, S. Domingos, retention, storage.

Introduction

THE Iberian Pyritic Belt (IPB) massive sulphides deposits have been exploited for S, Cu, Zn, Pb and Au since pre-Roman times. The ore mineralogy is dominated by pyrite (FeS₂) with smaller amounts of chalcopyrite (CuFeS₂), galena (PbS) and sphalerite (ZnS) and minor minerals like arsenopyrite (FeAsS) or bismuth and antimony sulphosalts. The Acid Mine Drainage (AMD) and metal contamination processes occur in a Mediterranean climate characterized by hot, dry summers and cool, wet winters which constrain weathering, the neoformed mineral assemblage and the mechanisms of pollutant transport.

The S. Domingos deposit reserves were estimated at 27 Mt with 1.25%Cu, 1%Pb, 2%Zn and 45–48%S (Alvarez-Valero *et al.*, 2008; Leistel *et al.*, 1998). The deposit has been exploited since pre-history, but the most important historic periods were the Roman times and from 1859 to 1966, which led to the exhaustion of the reserves. During the latter period, the principal mine infrastructures were built, including the

village, water reservoirs, the Pomarao river harbour, the open pit, the metallurgic facilities and the railway to the harbour. The intense mining activity left behind ore wastes such as slags (modern and Roman), smelting ashes, Fe oxides from cementation processes, residues of leaching tanks and ore extracting wastes as gossan and country rocks enriched in sulphides. The AMD processes of these materials resulted in the contamination of soils, sediments and superficial waters, with consequences for the biosphere (e.g. Freitas *et al.*, 2004) and humans (Pereira *et al.*, 2004).

During the last decades of the modern exploitation period (1930–1966), S and Cu were the main materials exploited. The low-grade ore smelting was done locally. This process left piles of modern slags that occupy large areas. The 4.7 Mt of S. Domingos modern slags hold ~10³ t of As, 15 × 10³ t of Cu, 15 × 10³ t of Pb, 40 × 10³ t of Zn (Alvarez-Valero *et al.*, 2008), which makes these materials the most hazardous in the S. Domingos mining area (Fig. 1).

The mineralogy of the slags is very unusual (Table 1) because they contain glass phases, high-temperature mineral phases and relics of flux or ore minerals. The slags were considered unreactive because it was supposed that the siliceous

* E-mail: jmirao@uevora.pt
DOI: 10.1180/minmag.2008.072.1.489

L. ROSADO ET AL.



FIG. 1. Piles of slag in S. Domingos mine and its spatial relationship with ponds and streams.

glass was highly stable. However, recent studies indicate these materials to be significant sources of AMD and contamination through leaching of potentially toxic elements (Lottermoser, 2002; Piatak *et al.*, 2004). The association between metal and slag phase is an important control on the availability of metals because sulphides and interstitial glass react more rapidly than other silicates and oxide phases (Parsons *et al.*, 2001). Moreover, the dispersion of slag grains can control the soil geochemistry near smelting facilities, providing As-, Cu-, Pb- and Zn-enriched Fe slag particles (Chopin and Alloway, 2007).

When the metals are released they can be retained by secondary phases or become available

to streams, depending on pollutant-metals partitioning in the neoformed mineral assemblage. For example, seasonal variations are recognized as being important in terms of the water chemistry; this can lead to episodic precipitation/dissolution of soluble Fe oxyhydroxides and metal salts in the IPB (Buckby *et al.*, 2003; Galán *et al.*, 2003; Hudson-Edwards *et al.*, 1999). The role of secondary phases is especially important in slags (Navarro *et al.*, 2004) as the original phases are particularly thermodynamically unstable.

The goals of this work are (1) to identify the chemical and mineralogical composition of the slag; (2) to identify the chemical and mineralogical composition of the weathering products under the current climate in the S. Domingos region; (3) to determine the mineral-pollutant element association in slags and neoformed phases; and (4) to evaluate the pollutants' geochemical behaviour.

Samples and methods

The main areas of slag dumping were the open pit area and the adjacent area of the Achada do Gamo sulphur plant. These piles were sampled intensively to achieve good spatial representation. Macroscopically, the slags are composed of black grains of variable size and Fe-oxide-like materials. The various samples had similar morphology and it was not possible to identify any mineral by stereozoom microscope observations. The samples were air-dried and then

TABLE 1. Semi-quantitative mineralogical composition of samples slag7 and slag11, split into >2 mm and <45 µm fractions. Very abundant (+++), abundant (++), present (+), scarce (vtg), possibly present (?), not detected (-)

Mineral	Slag 7		Slag 11	
	>2 mm	<45 µm	>2 mm	<45 µm
Quartz	-	+++	-	++
Jarosite	-	+++	+	+++
Plumbojarosite	-	?	-	?
Goethite	-	+	-	+
Gypsum	-	+++	vtg	+++
Magnetite	-	-	-	vtg
Ferrihydrite	-	-	-	vtg
Hematite	-	-	?	-
Illite	-	?	-	?
FeSO ₄ ·(H ₂ O)	-	+	-	-
Fayalite	+++	-	+++	-

WEATHERING OF ABANDONED MINE SLAGS

impregnated with epoxy resin. When the identification of the transparent slag minerals was not possible, thin sections were produced. The samples were examined using petrological and ore microscopy for texture analysis and estimation of the proportions of major minerals.

The slags and their weathering products are complex materials for examination by Electron Microprobe punctual elemental analysis, which has a limited representative significance. However, 2D mapping is also an effective method to understand the real distribution of elements in the different phases and the association between different elements. Elemental analysis and X-ray wavelength dispersion spectroscopy (WDS) mapping for O, S, Si, As, Cu, Ca, Al, Zn, Pb and Fe were carried out using a JEOL JXA-8500F electron microprobe, with an accelerating voltage of 20 kV, 10 nA probe current, and beam size on the sample of 0.5 μm .

Two representative samples (Slag11 and Slag7) were selected for further study. The specimens were sieved and the >2 mm and <45 μm fractions were taken as representative of the unaltered slag and weathering material, respectively. The mineralogy of each sub-sample was ascertained by X-ray diffraction with a D8 Discover Bruker-AXS instrument, operating with $\text{Cu-K}\alpha$ radiation and 40 kV accelerating voltage and 30 mA current. The 2θ range was $3-75^\circ$, with a step size of 0.02° and step time of 1 s. The XRD analysis and phase identification was achieved using the EVA Bruker-AXS software and the PDF-2 ICDD database.

The total metal (Cu, Fe, As, Zn, Pb) concentrations were determined in the >2 mm and <45 μm fractions of samples Slag11 and Slag7. Microwave-assisted acid digestion (7 mL HCl, 3 mL HNO_3 and 2.5 mL HF) was performed on 0.5 g of each sub-sample in a Teflon autoclave. The solutions were analysed by Atomic Absorption Spectroscopy (Perkin-Elmer 3110 Model).

The acid-extractable fraction was removed from solid phases with acetic acid. One gram of sample was added to 40 ml of CH_3COOH (0.11 M) at pH 5.0 and stirred for 16 h at room temperature. The solutions were analysed by AAS. This exchangeable or acid-soluble fraction contains the soluble species, carbonates, metals and exchange-sites cations. These soluble metals have the greatest potential impact in downstream water, sediments and soils.

Results and discussion

Microscopy

Observations showed that the slags are mainly an opaque, isotropic material, probably a siliceous Fe-enriched glass with some crystals of euhedral prismatic olivine, hematite and rounded ore relics, where it is possibly to identify pyrite and some pyrrhotite and chalcopyrite.

The slag grains are surrounded by weathering products which arrange themselves in intercalated concentric Fe oxides and silicate-rich layers (Fig. 2). Usually more than one phase was present.

X-ray diffraction

Phase distributions are given in Table 1. In all cases it was difficult to distinguish the Bragg peaks from the background and only the more intense are unequivocally assigned to a phase. This observation suggests that in every sample the amorphous fractions are prominent.

Fayalite is the dominant crystalline phase in coarse fractions of each slag sample. The presence of this high-temperature silicate is well known in these materials and it is a product of an Fe-rich sulphide ore metallurgical process. Sulphide relics are not evident in XRD and the presence of jarosite and gypsum in Slag11 (>2 mm) indicates that weathering processes were initiated.

In the fine fractions, the abundance of minerals ascertained as weathering products increases. The sulphates jarosite and gypsum are ubiquitous and a consequence of the extreme enrichment in oxidized S and Fe and of the presence of Ca and K in the system. The presence of plumbojarosite is

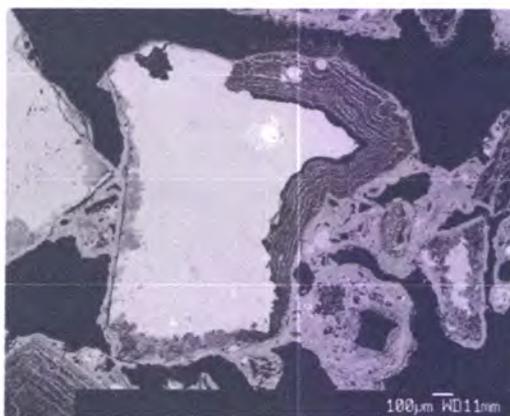


FIG. 2. BSE image of slags surrounded by layered weathering products.

L. ROSADO ET AL.

not unequivocal due to the partial overlap of peaks with jarosite. The silicates are quartz and probably poorly crystalline illite. These minerals may be the result of recrystallization of elements present in the slags or contributions transported by the wind. The crystalline Fe oxides are present only as small quantities of goethite and some ferrihydrite. The scarcity of crystalline oxides in this environment suggests that the majority of these compounds are amorphous.

Acid-extractable and total concentration of Cu, Zn, As and Pb

The concentrations of Fe and the main pollutant metals (As, Pb, Cu, Zn) are extremely high in the slags, independent of grain size (Fig. 3a), emphasizing the role of the S. Domingos area as a source of pollution.

It is known that these metals are transported by stream waters. Their absolute mobility cannot be calculated because in the very acidic environment of S. Domingos, no element can be assumed to be immobile and therefore suited as a conservative reference tracer. Nevertheless, the behaviour of different pollutant metals is clearly different in the weathering processes.

The concentrations of As and Pb are greater in the smaller-particles fractions, enriched in weathered material, when compared with coarse fractions, probably less weathered. This may be due to the effective storage of these hazardous metals in neoformed phases. The behaviour of Zn is the opposite, i.e. the Zn is preferentially concentrated in the coarse fractions, suggesting that the capability of the neoformed phases to store Zn is limited. The Cu has an intermediate behaviour and does not seem to be concentrated preferentially in a size fraction or has little preference for the weathered products.

The amount of leachable pollutant metals is rather minor to significant (Fig. 3b) and the similarity of the behaviour of Pb and As is emphasized. The ratio of leachable to total concentration (Fig. 3c) shows that Zn has almost the same behaviour in the two fractions of each sample or is slightly more mobile in the coarse fraction. On the contrary, Cu seems to be easily leachable from weathering products. The As and Pb are significantly more immobile in the neoformed phases. This might explain the fact that the As and Pb concentrations increase in weathered products when compared with less weathered slags (Fig. 3a).

Microprobe chemical mapping

The microprobe 2D mapping shows that in the unweathered slag, the elements are typically distributed within three phases: silicate glass, fayalite (Fe_2SiO_4) and ore sulphides (Fig. 4a). Besides Fe, Si and O, fayalite contains some Ca, Zn and Mg. The other two phases are more complex in composition. The glass is enriched in Al and Ca. The ore sulphides round inclusions and pervasive disseminations within the glass on the other hand are enriched in Cu, Pb and Zn.

Besides its significant presence in the slag, during the weathering process, the Ca behaves as

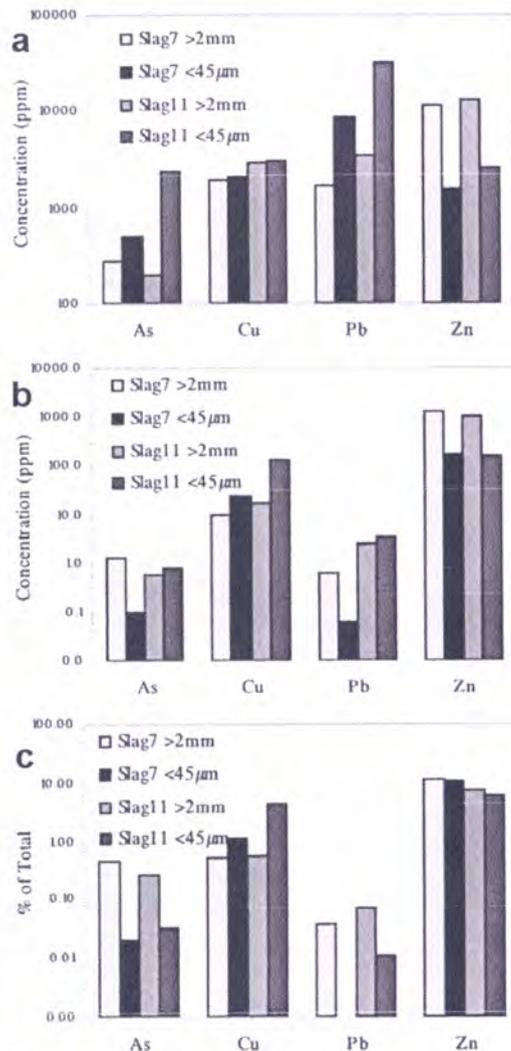


FIG. 3. Total concentration of pollutant metals (a), acid extractable (b) and percent of the last in the total (c).

WEATHERING OF ABANDONED MINE SLAGS

a mobile cation and was not retained by weathering products (Fig. 4b). The Zn shows similar geochemical behaviour and confirms that the concentration in neofomed materials must be less than in unweathered slag.

The alternating thin layers of silicates and Fe oxides are underlined by the Si and Fe mapping of weathering products (Fig. 4b). Sometimes only one of these materials is present or the thickness increases as in the outermost Fe layer (Fig. 4b). Aluminium seems to follow Si, pointing to the presence of poorly crystalline phyllosilicate-like

materials. Cu concentration seems to increase in the outermost, Fe-rich area. However, the prevalence of thin layers and the low Cu concentrations do not allow us to establish unequivocally if this pollutant is retained by the Fe oxides or silicate phases.

Sulphur is spatially associated with the hazardous pollutants, As and Pb (Fig. 4b,c) without decrease in the oxygen abundance. These observations support the incorporation of the pollutant metals in minerals from the jarosite–beudantite solid-solution or poorly crys-

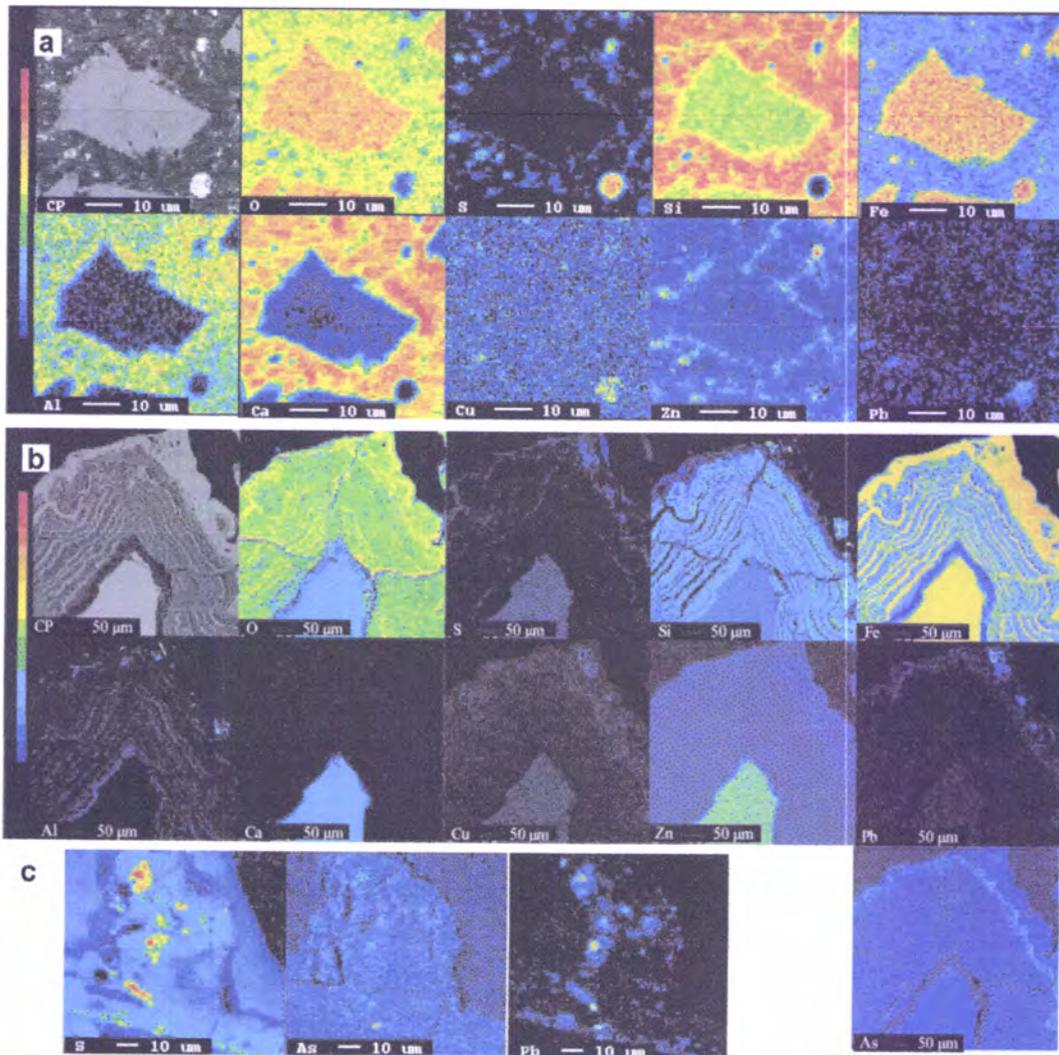


FIG. 4. Chemical mapping of an unaltered area of a slag granule (a), of the rims around a slag particle (b) and of a detail of an Fe rich area (c).

L. ROSADO ET AL.

talline materials as reported elsewhere (Giere *et al.*, 2003).

Conclusions

The concentrations of Cu, Zn, As and Pb in modern S. Domingos slags are high and explain why these materials are a significant source of metal contamination. The elements are distributed in three main phases: fayalite (Si and Fe), glass (Ca, Al, Si) and ore sulphides (S, Zn, Pb, Cu). The slags are weathered to an assemblage where the amorphous fraction is dominant and it is possible to identify phases such as sulphates, Fe oxides and silicates. The total concentrations of Pb and As increase in the weathering products but the percentage in the acid-leachable fraction diminishes. This can be explained by the storage of these hazardous metals in neoformed sulphates. Copper seems to be partially retained by neoformed Fe oxide phases while Zn is not effectively retained.

Acknowledgements

This work was supported by 'Fundação para a Ciência e Tecnologia' (FCT) national agency through the project grants POCI/AMB/60257/2004 and POCI/CTE-GEX/59819/2004.

References

- Álvarez-Valero, A.M., Pérez-López, R., Matos, J., Capitán, M.A., Nieto, J.M., Sáez, R., Delgado, J. and Caraballo, M. (2008) Potential environmental impact at São Domingos mining district (Iberian Pyrite Belt, SW Iberian Peninsula): evidence from a chemical and mineralogical characterization. *Environmental Geology* (in press).
- Buckby, T., Black, S., Coleman, M.L. and Hodson, M.E. (2003) Fe-sulphate-rich evaporative mineral precipitates from the Rio Tinto, southwest Spain. *Mineralogical Magazine*, **67**, 263–278.
- Chopin, E.I.B. and Alloway, B.J. (2007) Trace element partitioning and soil particle characterisation around mining and smelting areas at Tharsis, Riotinto and Huelva, SW Spain. *Science of the Total Environment*, **373**, 488–500.
- Freitas, H., Prasad, M.N.V. and Pratas, J. (2004) Plant community tolerant to trace elements growing on the degraded soils of São Domingos mine in the south east of Portugal: environmental implications. *Environment International*, **30**, 65–72.
- Galán, E., Gómez-Ariza, J.L., González, I., Fernández-Caliani, J.C., Morales, E. and Giráldez, I. (2003) Heavy metal partitioning in river sediments severely polluted by acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt. *Applied Geochemistry*, **18**, 409–421.
- Gieré, R., Sidenko, N.V. and Lazareva, E.V. (2003) The role of secondary minerals in controlling the migration of arsenic and metals from high-sulfide wastes (Berikul gold mine, Siberia). *Applied Geochemistry*, **18**, 1347–1359.
- Hudson-Edwards, K.A., Schell, C. and Macklin, M.G. (1999) Mineralogy and geochemistry of alluvium contaminated by metal mining in the Rio Tinto area, southwest Spain. *Applied Geochemistry*, **14**, 1015–1030.
- Leistel, J.M., Marcoux, E., Thiéblemont, D., Quesada, C., Sanchez, A., Almodovar, G.R., Pascual, E. and Sáez, R. (1998) The volcanic-hosted massive sulphide deposits of the Iberian Pyrite Belt. *Mineralium Deposita*, **33**, 2–30.
- Lottermoser, B.G. (2002) Mobilization of heavy metals from historical smelting slag dumps, north Queensland, Australia. *Mineralogical Magazine*, **66**, 475–490.
- Navarro, A., Collado, D., Carbonell, M. and Sánchez, J.A. (2004) Impact of mining activities in a semi-arid environment: Sierra Almagrera district, SE Spain. *Environmental Geochemistry and Health*, **26**, 383–393.
- Parsons, M.B., Bird, D.K., Einaudi, M.T. and Alpers, C.N. (2001) Geochemical and mineralogical controls of trace element release from the Penn Mine base-metal slag dump, California. *Applied Geochemistry*, **16**, 1567–1593.
- Pereira, R., Ribeiro, R. and Gonçalves, F. (2004) Scalp hair analysis as a tool in assessing human exposure to heavy metals (S. Domingos mine, Portugal). *Science of the Total Environment*, **327**, 81–92.
- Piatak, N.M., Seal II, R.R. and Hammarstrom, J.H. (2004) Mineralogical and geochemical controls on the release of trace elements from slag produced by base- and precious-metal smelting at abandoned mine sites. *Applied Geochemistry*, **19**, 1039–1064.

Caracterização ambiental da Mina da Tinoca: análise estatística e espacial

Morais, C.^{1,3}, Rosado, L.,^{1,3} Mirão, J.^{2,4}, Pinto, A.P.^{1,5}, Nogueira, P.^{2,6} & Candeias, A. E.^{1,3}

¹ Departamento de Química da Universidade de Évora

² Departamento de Geociências da Universidade de Évora

³ Centro de Química da Universidade de Évora

⁴ Centro de Geofísica da Universidade de Évora

⁵ Instituto de Ciências Agrárias e Mediterrânicas

⁶ Centro de Geologia da Universidade do Porto

Sumário

A partir do estudo do comportamento de 4 elementos (Cu, Fe, Pb e Zn) nas antigas explorações da Mina da Tinoca procura-se caracterizar os diversos factores que podem apresentar um potencial perigo para o ambiente. A sua mobilidade e disponibilidade são avaliadas recorrendo a ferramentas estatísticas e de informação geográfica. Muito embora o potencial de perigosidade não seja elevado, o comportamento das escombrelas e a utilização dos recursos aquíferos deverão ser monitorizados.

Palavras-chave: Geoquímica, Geoestatística, SIG, Minas da Tinoca

Introdução

A indústria extractiva representou durante o séc. XX um peso variável na totalidade do PIB nacional. Esse peso teve dois períodos máximos, durante a II Grande Guerra Mundial e no período imediatamente seguinte de reconstrução a nível da Europa e no início dos anos 90 com a descoberta e início de exploração da mina de Neves-Corvo. O abandono progressivo das explorações a partir dos anos 60 deixou o país com um conjunto relativamente grande de locais e/ou regiões que apresentam uma perigosidade potencial que é necessário avaliar de forma a se encontrar formas de mitigar os seus efeitos.

No que diz respeito a explorações de minérios metálicos, um dos principais problemas é a libertação de elementos químicos tóxicos em grandes quantidades para o ambiente. Estes elementos poderão interagir de formas directas e indirectas com os seres vivos e provocar danos graves, quer em plantas e animais, quer ao próprio Homem. Os efeitos provocados pela libertação para o ambiente destes elementos químicos podem ser de curto prazo ou de médio a longo prazo (Santos Oliveira (1997), Ferreira da Silva *et al* (2005)).

As escombrelas criadas resultam do material proveniente da mina que tenha sido rejeitado após um primeiro processo de selecção. Em alguns casos trata-se apenas de uma primeira fragmentação do minério e uma separação física. Noutros casos o minério é beneficiado quer por processos físicos quer por processos químicos. Estas escombrelas vão pois ter assim material com concentrações anómalas em alguns elementos e que se encontram agora expostos aos agentes naturais (chuva, águas de escorrência, ventos, amplitudes térmicas, etc.) que em condições favoráveis vão promover a libertação desses elementos para o ambiente.

Neste trabalho recorre-se a técnicas de extracção sequencial para estudar o comportamento de alguns elementos (Cu, Fe, Pb e Zn) em materiais provenientes da escombrela da antiga mina de Cu da Tinoca. Esta mina situa-se no concelho de Arronches, distrito de Portalegre, estando implantada na Folha 386 à escala 1:25.000 da Carta Militar de Portugal e na Folha 33-C da Carta Geológica de Portugal à escala

1:50.000. Trata-se de uma faixa mineralizada com sulfuretos semi-maciços e disseminados em gnaisses com rochas metavulcânicas associadas, orientada N155°, inclinado cerca de 80° para Este. A sua extensão é de aproximadamente 1Km de comprimento com cerca de 55m de largura (^{ver url 2}). O principal mineral explorado foi a calcopirite.

Os resultados obtidos foram estudados recorrendo a uma análise estatística que procura estabelecer relações entre as diversas extracções, os elementos químicos e o seu posicionamento na escombreira.

A partir da informação obtida foi construído um SIG (Sistema de informação Geográfica) que permite estudar a distribuição espacial dos elementos estudados e das diferentes fases extraídas.

Métodos e técnicas

Foi elaborada uma recolha de amostras (sedimentos de linha de água) de forma a cobrir toda a zona da escombreira (Fig. 1), bem como da sua zona de influência até à barragem do Abrilongo que se localiza cerca de 500m a jusante da confluência da ribeira da mina com a ribeira de Caga-no-ninho.

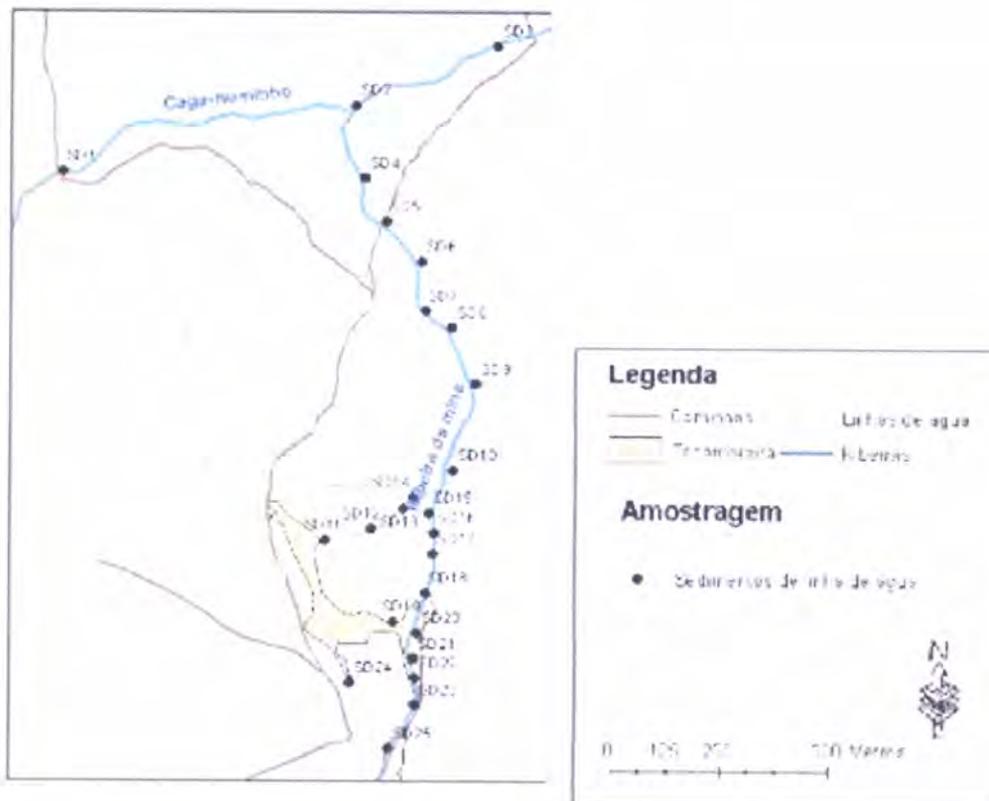


Fig.1. Amostras de Sedimentos de linha de água

As amostras foram submetidas a um esquema de extracção sequencial com vista a estabelecer as associações de elementos com as diferentes fases específicas. Procurou-se assim a caracterização do seu comportamento químico designadamente mobilidade, solubilidade e toxicidade. Este procedimento (Nogueira (2006)) foi baseado em diferentes procedimentos de extracção sequencial já existentes Leinz *et al* (2000), Tack *et al* (1996), Worrall & Pearson (2001), Yong *et al* (1999). Foram

obtidas seis fracções distintas tendo-se, por facilidade de nomenclatura, designado cada uma das fracções extraídas consoante o principal conjunto de espécies extraídas designadamente catiões permutáveis, catiões associados a carbonatos, catiões associados a óxidos e hidróxidos amorfos de ferro e manganês, catiões associados a óxidos cristalinos de ferro e manganês, catiões associados a sulfuretos e catiões associados a silicatos. Deve-se, no entanto, ressaltar o facto de que no processo de extracção são diversas as fases que se extraem, mas, e ao mesmo tempo, novas fases se podem formar. Assim, a designação de cada fracção deve ser tomada como meramente indicativa e não como definitiva. Estudos complementares por difracção de raios-X foram efectuados de forma a identificar com mais detalhe algumas das fases formadas e extraídas durante o processo.

Para o SIG foram criadas diversas camadas de informação com as características fisiográficas do terreno (Modelo Digital de Terreno – MDT), construções humanas (estradas, instalações agrícolas e mineiras, barragens, etc.) e um mapa de amostragem com ligação à base de dados das análises efectuadas.

Discussão dos resultados

No que diz respeito aos sedimentos de linha de água podem-se identificar 6 zonas distintas que correspondem a comportamentos diferenciados dos elementos químicos estudados. Distinguimos assim 3 zonas definidas ao longo da ribeira que passa na escombreira (zonas 1, 3 e 5), a barragem de retenção existente a jusante da escombreira reabilitada (zona 2), a pequena linha de água tributária desta (zona 4) e a ribeira de Caga-no-ninho (zona 6) que é subsidiária da ribeira de Abrilongo, próximo da barragem com o mesmo nome (Fig. 2).

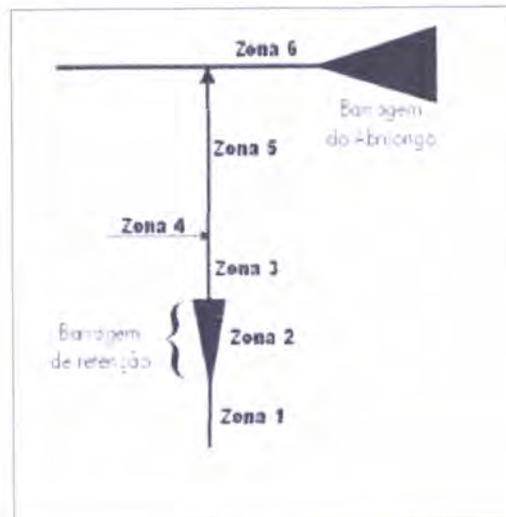


Fig.2. Esquema das zonas definidas a partir da amostragem efectuada

Não existindo um valor de referência consensual para os teores neste tipo de materiais, procurou-se obter um factor de concentração (χ) a partir da base de dados geoquímicos GERM (ver url1) recorrendo à média simples dos teores dos elementos em estudo em 6 grandes rios mundiais (Amazonas, Amour, Danúbio, Ganges, Garrone e Mackenzie). Esta média foi comparada com os valores obtidos para as amostras em estudo de forma a se obter um factor de concentração (ver Tabela 1).

A análise estatística foi efectuada segundo o descrito em Inácio *et al* (2004) para este tipo de amostras e encontra-se resumida na Tabela 1. A sua análise permite desde já

salientar a concentração anómala apresentada pelo Cu e parcialmente pelo Zn e o carácter mais normal dos teores dos elementos Fe e Pb.

O facto de todas as distribuições elementares apresentarem assimetrias positivas é indicador da existência de concentrações anómalas para esses elementos, se bem que em alguns casos pequenas, tal como vimos (ver Tabela 1).

A análise das correlações entre as diversas fracções do mesmo elemento revelam que o Fe apresenta boas correlações nas fracções mais lixiviáveis, o Cu nas fracções intermédias e o Pb e o Zn nas fracções menos lixiviáveis. Este comportamento demonstra a mobilidade dos diversos elementos, que está associada essencialmente ao pH do meio.

Tabela 1. Resumo dos parâmetros estatísticos para as amostras estudadas

	Elementos			
	Cu	Zn	Fe	Pb
Δ Média (ppm)	32-371	10-1164	105-39727	2-72
Fracção1	15%	3%	0%	1%
Fracção2	8%	1%	1%	6%
Fracção3	44%	3%	42%	17%
Fracção4	25%	6%	45%	56%
Fracção5	4%	2%	3%	15%
Fracção6	4%	85%	9%	5%
Assimetria	+	+	+	+
n_{outliers}	Zona 4	Zona 4 Zona 5 Zona 6	Zona 1 Zona 2	Zona 4
χ	9×	5×	2×	-

Notas: Δ Média (ppm) – Variação da média (valores em ppm); Fracção n – Percentagem média na fracção n; n_{outliers} – zona de amostragem onde ocorre maior número de valores que são "outliers"; χ - concentração relativamente ao valor padrão.

Nas relações inter-elementos o Cu apresenta algumas correlações fortes com fracções intermédias do Zn e o Pb. O Fe não apresenta correlações com as diversas fracções de outros elementos.

O dendograma da figura 3 foi realizado recorrendo a todas as fracções extraídas mais os valores totais dos elementos.

Da sua análise é possível definir que os 4 grupos principais são correlacionáveis com os 4 elementos químicos em estudo, sendo cada um deles influenciado pelo valor da concentração total do respectivo elemento químico característico. Num segundo patamar de relacionamento o grupo do Cu liga-se em primeiro lugar com o do Pb e estes dois com o do Fe. O Zn, como já seria de esperar (c.f. Tabela 1), apresenta o comportamento mais distinto entre os elementos estudados.

O comportamento dos diversos elementos pode ser visualizado em conjunto a partir do SIG construído (Fig. 4). Verifica-se a prevalência do Cu na zona de escombreira e do Zn ao longo do percurso das linhas de água. Os maiores teores de zinco ao longo do curso de água são consentâneos com a concentração deste metal na fracção menos lixiviável. Em condições favoráveis para a sua precipitação (junto à barragem do Abrilongo) voltamos a encontrar teores significativos de Cu.

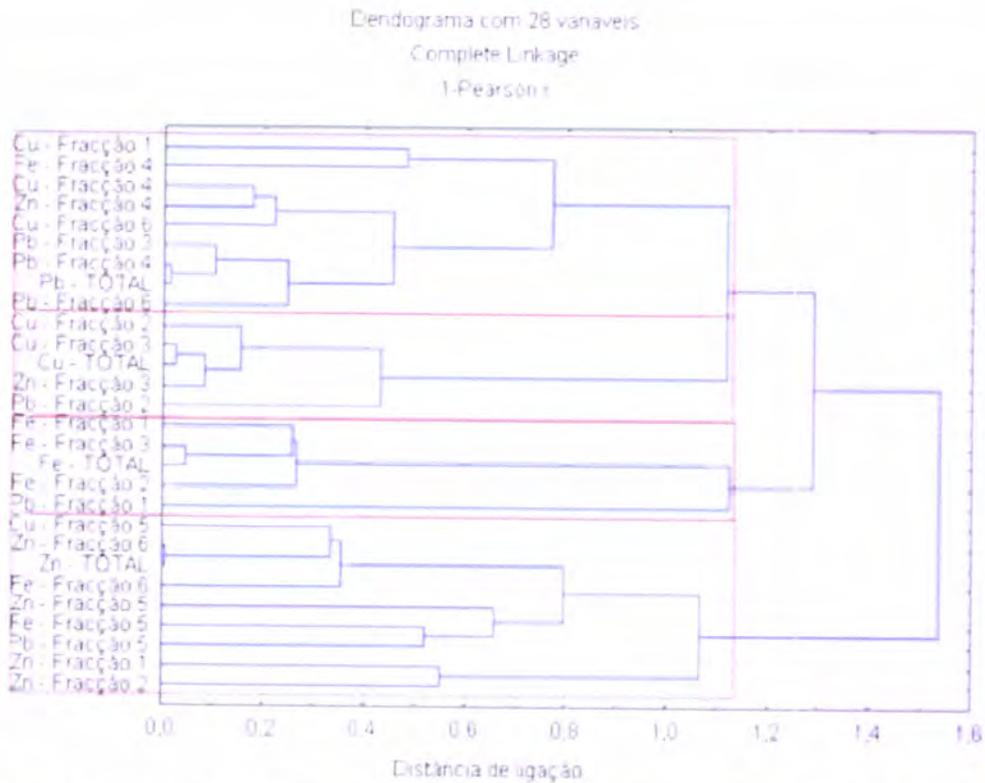


Fig. 3. Dendrograma para os elementos estudados. É possível definir 4 comportamentos distintos, cada um associado a um dos elementos estudados.

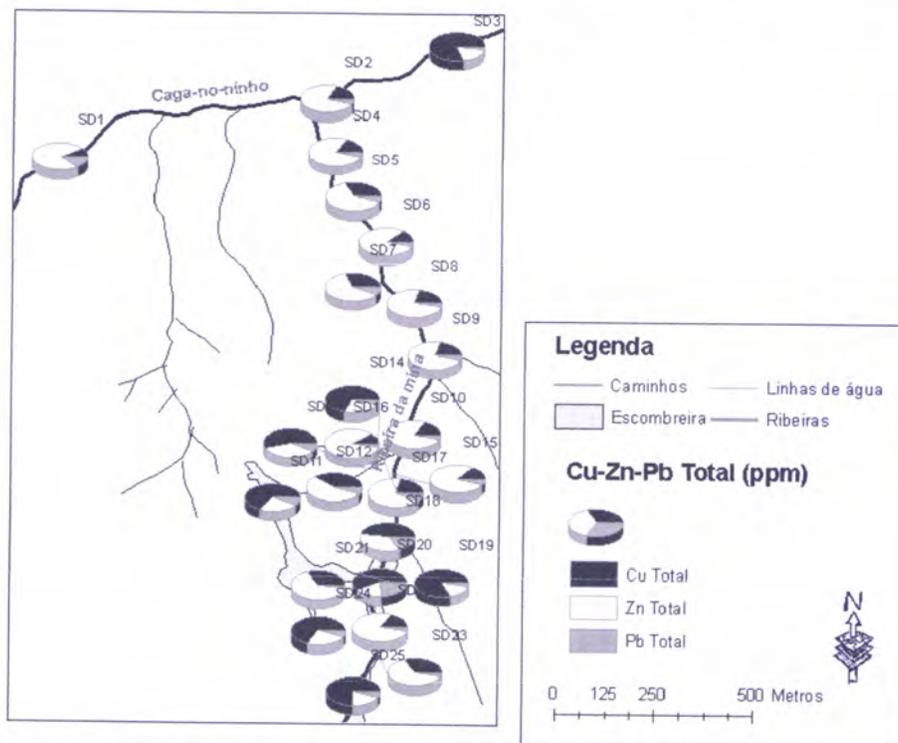


Fig. 4. Relações entre Cu-Pb-Zn na área estudada.

Conclusão

A recuperação ambiental de antigas explorações é um assunto complexo e que exige um conjunto de estudos aprofundados. Conhecer os principais factores (Nogueira et al

(2006)) que controlam o comportamento dos elementos em ambientes superficiais exige o contributo de equipas multidisciplinares, recorrendo a diversos tipos de estudos: geológicos, mineralógicos, químicos, biológicos, estatísticos e informáticos.

Com este estudo procurou-se contribuir para aclarar o comportamento dos elementos químicos em situações potencialmente poluidoras. A extracção sequencial combinada com estudos estatísticos revelou ser uma ferramenta capaz de caracterizar a disponibilidade, a solubilidade e a mobilidade dos elementos. O comportamento aqui definido é semelhante ao anteriormente definido para outras explorações semelhantes no Alentejo (Ferreira da Silva et al (2005), Rosado (2005), Rosado et al (2004)). A biodisponibilidade e a toxicidade serão abordadas em trabalhos futuros, ao estudo de plantas que ocorrem na região em estudo.

Não se revelando serem de perigosidade elevada os teores encontrados, bem como a sua disponibilização para o meio (solos, águas e plantas) deve ser monitorizada de forma a evitar problemas futuros.

Agradecimentos

Este trabalho foi financiado pelo projecto GERMINARE - POCI/AMB/60257/2004 "Geoquímica e Remediação de Minas Abandonadas e Regiões Envolventes" co-financiado pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia e pelo FEDER através do Programa POCI 2010.

Referências Bibliográficas

- Inácio, D., Nogueira, P. & Noronha, F., (2004). Sugestão de procedimento base para o tratamento estatístico de dados referentes à prospecção geoquímica. *Rev. Fac. Ciências*, 1, Ed Esp. Maputo, pp. 270-279.
- Ferreira da Silva, E., Fonseca, E., Matos, J., Patinha, C., Reis, P. & Oliveira, M., (2005). The effect of unconfined mine tailings on the geochemistry of soils, sediments and surface waters of the Lousal área (Iberian pyrite belt, Southern Portugal). *Land degradation & development*, 16(2),pp. 213-228.
- Leinz, R., Sutley, S., Desborough, G. & Briggs, P. (2000). An Investigation of the Partitioning of Metals in Mine Wastes Using Sequential Extractions. In: proceeding of the fifth International conference on acid rock drainage, Denver, Colorado, May 21-24.
- Nogueira, P., Morais, C., Rosado, L., Lopes, M.E., Mirão, J. & Candeias, A. (2006). Geoquímica de sedimentos de linha de água da antiga mina da Tinoca. Análise estatística e espacial dos resultados recorrendo a um SIG. VII Cong. Nac. De Geologia, Estremoz.
- Rosado, L., Candeias, A. & Nogueira, P. (2004). Caracterização biogeoquímica da antiga mina de cobre da Herdade da Mostardeira (Alto Alentejo). *Proceedings da 8ª Conferência Nacional de Ambiente*, Lisboa.
- Rosado, L. (2005). Caracterização biogeoquímica das envolventes das minas abandonadas de Santa Eulália e da Mostardeira. *Relatório de estágio*, Évora, 132pp.
- Santos Oliveira, J. (1997). Algumas reflexões com enfoque na problemática dos riscos ambientais associados à actividade mineira. *Est. Not e Trab. IGM*, T. 39.
- Tack, F. & Verloo, M., (1996). Estimated solid phase distribution of metals released in the acid extractable and reducible steps of a sequential extraction. *Int. Jour. of Environmental Analytical Chemistry*, 64, 171-177.
- Worrall, F. & Pearson, D., (2001). Water – Rock interaction in an acidic mine discharge as indicated by rare earth element patterns. *Geoch. et Cosmochimica Acta*, 65 (18), 3027-3040.
- Yong, R., Bentley, S., Harris, C. & Yaacob, W., (1999). Selective Sequential Extraction analysis (SSE) on Estuarine Alluvium Soils. *Geoenvironmental Engineering*, 118-126.
- [url 1] <http://earthref.org/index.html>
- [url 2] <http://e-geo.ineti.pt/bds/ocorrencias/default.aspx?Type=&ID=1219>

Metal Contaminated Soil Remediation Using Marble Industry Sludge and Organic Matter as Soil Amendments



C. Morais¹; L. Rosado¹; J. Mirão²; C.P. Gomes³; A.E. Candeias¹ & A.P. Pinto⁴

¹ Evora Chemistry Centre and Chemistry Department, University of Évora, Rua Romão Ramalho 59, Évora, Portugal

² Evora Geophysics Centre and Geosciences Department, University of Évora, Rua Romão Ramalho 59, Évora, Portugal

³ Ecology Department, University of Évora, Rua Romão Ramalho 59, Évora, Portugal

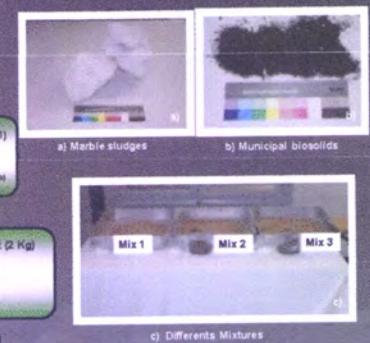
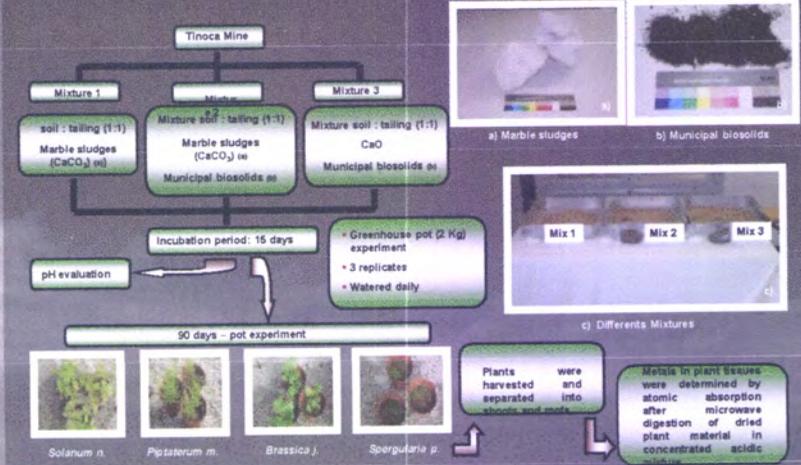
⁴ Instituto de Ciências Agrárias e Mediterrânicas (ICAM) and Chemistry Department, University of Évora, Évora, Portugal

Introduction

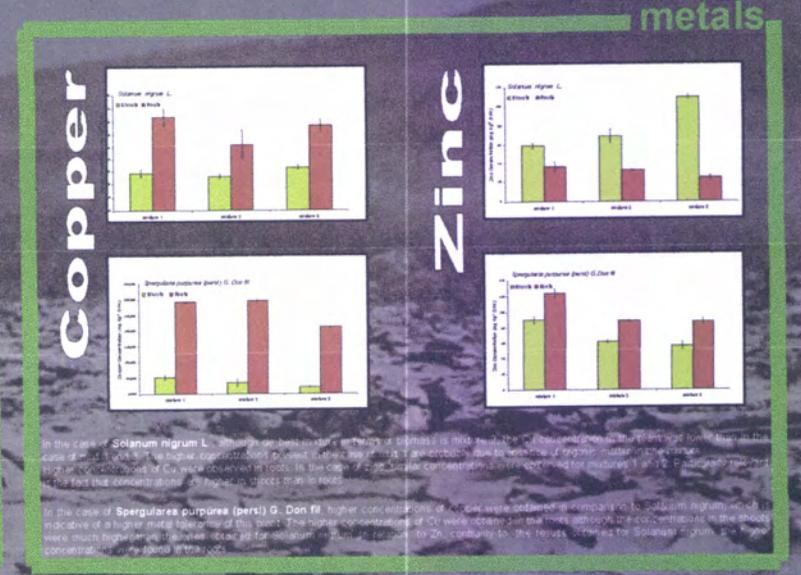
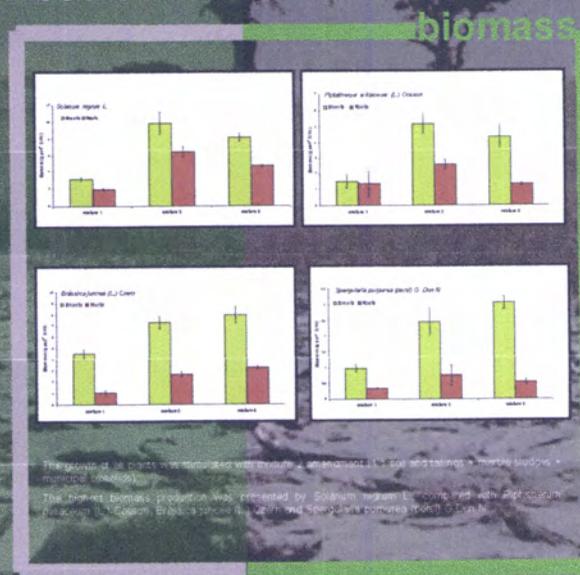
Marble industries often generate high amounts of wastes with high environmental impact. These wastes are usually placed on the ground forming heaps which are characterized by low pH, high concentration of soluble metals, lack of nutrients, low water retention capacity and high electrical conductivity [1]. Many techniques are available in remediation of metal polluted soils: e.g. soil washing, vitrification and leaching [4]; but the most of them are expensive and environmentally invasive. The establishment of a stable plant cover is considered a suitable option to get long-term reclamation. Selected plant species should have fast growth and spread, and be able to get an effective root cover [2]. In some cases amendments (e.g. fertilizer, lime, organic matter) may favour the plant establishment [1]. The plant species selection to carry out the phytostabilization of mining wastes must be site-specific, since besides being tolerant to metal pollution, must be adapted to local climate. In this sense, it is useful to screen plants that have spontaneously colonized regions close from ancient mines and therefore, are completely adapted to these polluted environments. The natural colonization of mine sites is slow, since the geochemical characteristics of these sites are not suitable for the root of plant species. In this study, the mineralization and bio-remediation potential capacity of *Solanum nigrum* L., *Piptatum m.*, *Brassicaria purpurea* (Pers.) G. Don fl. was studied. The soil and tailings used in the study were collected at the abandoned copper mine of Tinoco in Southeast Portugal.



Methodology



Results and Discussion



Conclusions

Mixture 2 (1:1 soil and 100 mg marble sludges + municipal biosolids) proved to be the best alternative for plant growth in the metal contaminated soils and tailings of Tinoco Mine. Organic matter proved to be crucial as it played an important role in plant growth and metal availability. *Solanum nigrum* L. (control parameters) for Zn phytoextraction and would be the best choice for phytoremediation because showed the highest Zn concentration in shoots and the highest biomass. The carbonates content proved to play a significant role in the stabilization of metals and in a decrease of toxicity of soil tailing mixtures. This effect might contribute to the higher plant biomass production observed compared with the control. The capacity of the cutting marble sludges to modify the pH probably leads to the adsorption and precipitation of the metals present in solution, increasing their mobility, bioavailability and phytoavailability.

References :

[1] Caneva, H.M., Garcia, G., Fico, A., Amadio, R., Chemosph. 68, 1150-1155 (2007).
 [2] Sauer, L. Environ. Toxicol. and Health 27, 289-300 (2005).

Acknowledgements:

This work was done under the framework of projects PO2/AM6/6257/2004 and POSICTE/ENV9915/2004, financed by Fundação para a Ciência e Tecnologia and FEDER/UE.



Extracção sequencial em sedimentos e resíduos da antiga mina da Tinoca : geoquímica e mineralogia

C. Morais¹, J. Mirão^{2,3}, L. Rosado¹, A.P. Pinto^{1,4}, M.E. Lopes^{1,5}, P. Nogueira^{2,6} e A. E. Candeias^{1,5}



¹Universidade de Évora, Departamento de Química
²Universidade de Évora, Departamento de Geociências
³Universidade de Évora, Centro de Geofísica de Évora
⁴Instituto de Ciências Agrárias e Mediterrânicas
⁵Universidade de Évora, Centro de Química de Évora
⁶Universidade do Porto, Centro de Geologia



Objectivo

Neste trabalho apresenta-se um estudo geoquímico e mineralógico de amostras de resíduos de escombreira e sedimentos da antiga mina de cobre da Tinoca (Alto Alentejo - Portugal).

Introdução



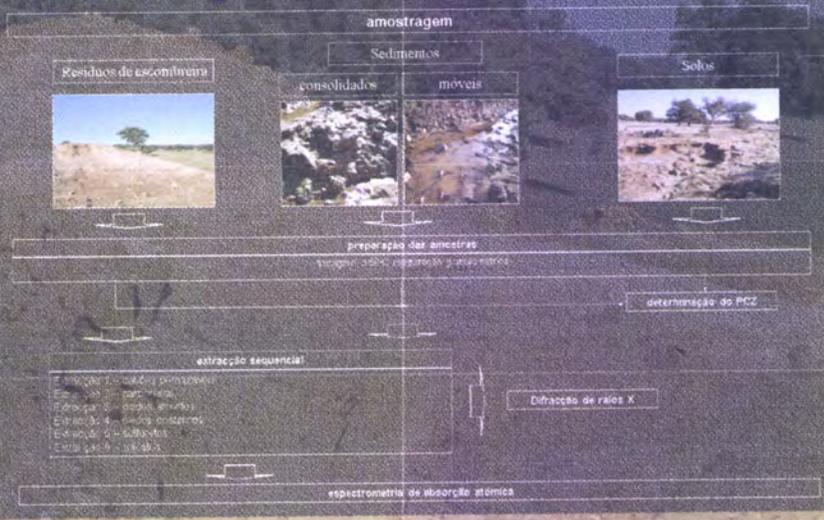
A Mina da Tinoca está situada no Alto Alentejo, junto à fronteira espanhola a Sul de Portugal, entre as coordenadas 43° 20' a 43° 28' N e 6° 00' a 6° 01' W (Fig.1).

Parte integrante da área de Arranhes - Campo Maior, a mina de Tinoca está situada na faixa blastomórfica PORTO-BADAJÓZ - CORDOBA, situando-se no limite entre duas grandes unidades geotectónicas, as zonas de Cappel-Morena e Centro Ibérica. Na região estudada é possível observar granitos magmáticos com biotita e silimante, ocorrendo nestas formações plúvicas a associação de minérios de cobre e ferro - tais como: calcopite, pirita, blenda, magnetita, entre outros.

A exploração teve incidido principalmente num chão de ferro explorado pelos seus lobos em cobre e foi feita quer a céu aberto quer em galerias ocorrendo a mineralização sob a forma de calcopite em pequenas massas ou disseminada.

O método de

Metodologia



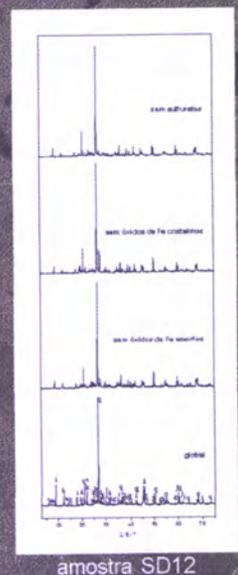
Resultados



sedimentos						resíduos de escombreira					
amostras	PCZ	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	Fe (ppm)	amostras	PCZ	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	Fe (ppm)
1	3	22	243	34	2641	A	3	147	1991	90	10733
2	6,5	2370	643	87	27213	B	6,5	280	2347	76	12162
3	23	390	739	34	11022	C	4,1	1648	1483	40	7114
4	13	236	279	110	6289	D	2,1	1034	2292	30	2348
5	3,2	233	2814	90	5170	E	2,1	377	108	73	4790
6	2,1	424	1814	69	6104	F	3,4	327	88	65	16872
7	0,3	200	1900	82	4034	G	3,5	204	105	139	1823
8	7,8	363	56	30	2034	H					



Difracção de raios X



Discussão

Os resultados de extração sequencial mostraram, tanto no caso dos resíduos de escombreira como nos sedimentos, que o cobre e o ferro estão predominantemente concentrados nas fracções designadas de óxidos amorfos e óxidos cristalinos. Em relação ao zinco, os resultados parecem indicar que este metal está concentrado na fracção dos silicatos. No entanto, é de salientar que estes resultados podem ser devidos ao facto do zinco se encontrar em matrizes complexas de sulfuretos e silicatos só sendo digeridas no último processo da extração sequencial.

Os baixos valores de pH encontrados na zona da escombreira revelam a existência de um processo activo de oxidação natural, à superfície, dos minerais de matriz sulfureto presentes. Verificou-se ainda uma correlação negativa entre o pH das águas e solos e o teor em metais analisados nestes meios, o que indica que este factor é controlador da mobilidade dos elementos.

Este estudo permitiu verificar que a Mina da Tinoca representa uma fonte de contaminação significativa dos solos e águas, sendo importante a adopção de medidas de remediação da escombreira que ainda se encontra a descoberto. De salientar que, os teores de Cu nas águas são cerca de vinte vezes superiores ao valor máximo admissível para águas destinadas a rega [4] e que o destino final das águas da ribeira da mina é a barragem de Anrionjo. Actualmente, esta barragem funciona como depósito de sedimentação de sais metálicos pois, o pH alcalino das suas águas, provenientes essencialmente da ribeira de Abrilongo, provoca a precipitação dos metais solubilizados que provêm da ribeira da mina.

Bibliografia:

1. D. Fernandes, E.H. Duarte, "Mineração: ADF e o processo de mineração em Portugal", in: "Ouro e Mineração", Lisboa, 1997, pp. 215 - 234.
2. Contreras, S. e Scherer, J.F., "Geoquímica de minérios e produtos de mineração", in: "Geoquímica de minérios e produtos de mineração", Volume 2.
3. Parreira, E. M., "Geoquímica de minérios e produtos de mineração", in: "Geoquímica de minérios e produtos de mineração", Volume 2.
4. E. D. D. "Geoquímica de minérios e produtos de mineração", in: "Geoquímica de minérios e produtos de mineração", Volume 2.
5. C. M. "Geoquímica de minérios e produtos de mineração", in: "Geoquímica de minérios e produtos de mineração", Volume 2.
6. P. Nogueira, L. Rosado, L. Mirão, J. Mirão, A.P. Pinto, "Geoquímica de sedimentos de uma antiga mina de cobre da Tinoca (Alto Alentejo, Portugal)", in: "Actas do Congresso Nacional de Geologia", 2009.

Agradecimentos:

Os autores agradecem a colaboração do Eng. Cel. Sérgio da Silva no âmbito do espectrometria de absorção atómica e do Eng. de Física, José A. Candeias e Teresa da Silva no âmbito da difracção de raios X.

