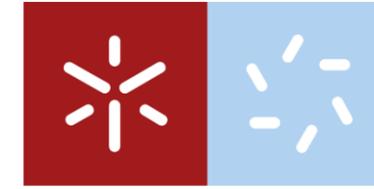




**Monitorização e remediação de efluentes mineiros -
Ensaio de fitorremediação**

Mafalda Silva Pinheiro De Sousa

UMinho | 2022



Universidade do Minho
Escola de Ciências

Mafalda Silva Pinheiro De Sousa

**Monitorização e remediação de
efluentes mineiros - Ensaio de
fitorremediação**

outubro de 2022



Universidade do Minho

Escola de Ciências

Mafalda Silva Pinheiro De Sousa

**Monitorização e remediação de efluentes
mineiros - Ensaio de fitorremediação**

Dissertação de Mestrado

Mestrado em Ciências e Tecnologias do Ambiente
Especialidade em Monitorização e Remediação Ambiental

Trabalho efetuado sob a orientação da

Professora Doutora Fátima Patrícia da Silva Gomes

e da

Professora Doutora Teresa Maria Fernandes Valente

outubro de 2022

Direitos de autor e condições de utilização do trabalho por terceiros

Este é um trabalho académico que pode ser utilizado por terceiros desde que respeitadas as regras e boas práticas internacionalmente aceites, no que concerne aos direitos de autor e direitos conexos.

Assim, o presente trabalho pode ser utilizado nos termos previstos na licença abaixo indicada.

Caso o utilizador necessite de permissão para poder fazer um uso do trabalho em condições não previstas no licenciamento indicado, deverá contactar o autor, através do Repositório UM da Universidade do Minho.

Licença concedida aos utilizadores deste trabalho:



**Atribuição
CC BY**

<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

Agradecimentos

A presente tese resultou do apoio de diversas pessoas, que de forma direta ou indireta deram o seu contributo para que a realização da mesma fosse possível. Desta forma queria agradecer, de forma especial:

Às minhas orientadoras, Doutora Fátima Patrícia da Silva Soares Gomes, e Prof.^a Doutora Teresa Maria Fernandes Valente, por todo o apoio, orientação, sabedoria e tempo disponibilizado, que contribuí para a concretização deste trabalho.

À Dra. Lúcia Guise do Laboratório de Águas e à Ana Barroso, pela ajuda no trabalho laboratorial, e ao tempo dedicado.

À Empresa PhytoClean pelas instalações utilizadas na preparação das plantas e dos ensaios piloto, assim como à oportunidade de adquirir novos conhecimentos.

Ao Instituto de Ciências da Terra (ICT) da Universidade do Minho, onde foi realizado todo o trabalho laboratorial, financiado pela União Europeia através do Fundo de Desenvolvimento Regional, enquadrado no Programa COMPETE 2020 (projetos ICT-UIDB/04683/2020, UIDP/04683/2020) e do projeto Nano-MINENV 029259 (PTDC/CTA-AMB/29259/2017).

À minha família, por todo o apoio e ajuda prestado. Pelos momentos de paciência nas horas mais difíceis e pelo exemplo de força e motivação.

À minha colega de mestrado Marta, pela amizade e apoio durante a elaboração da tese e no decorrer do mestrado. Ao Afonso pela presença nos maus e bons momentos. Ao meu grupo de amigas pela inspiração e exemplos de sucesso.

Declaração de integridade

Declaro ter atuado com integridade na elaboração do presente trabalho académico e confirmo que não recorri à prática de plágio nem a qualquer forma de utilização indevida ou falsificação de informações ou resultados em nenhuma das etapas conducente à sua elaboração.

Mais declaro que conheço e que respeitei o Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

Resumo

Monitorização e remediação de efluentes mineiros - Ensaios de fitorremediação

A atividade mineira apresenta grandes quantidades de rejeitados que, devido à sua instabilidade química, geram inúmeros impactes negativos nos ecossistemas envolventes, como contaminação da água, ar e solo. Os efluentes mineiros, originados nestas condições, apresentam tipicamente uma elevada acidez, carga de sulfatos e presença de elementos potencialmente tóxicos. Estes, que podem exibir um alto conteúdo de matéria em suspensão, incluindo colóides de dimensão nanométrica, são geralmente denominados de águas de drenagem ácida (AMD).

O tratamento da AMD é complexo e pode ser bastante dispendioso pois este tipo de poluição exhibe efeitos duradouros no ambiente. Existe um leque variado de tratamentos possíveis, desde remediações convencionais e/ou mais ecológicas. A fitorremediação visa ser uma técnica economicamente atraente, que utiliza espécies de plantas com a finalidade de depurar a água, remediando assim, áreas contaminadas.

Deste modo, o presente trabalho passou pela caracterização hidroquímica de efluentes na zona mineira de Covas: ribeiro do Poço Negro e rio Coura. A investigação centrou-se no estudo do possível tratamento de efluentes com características de AMD, através da fitorremediação. Para isso, foram realizados dois ensaios piloto: um com água filtrada e outro com água não filtrada. Por um lado, o trabalho consistiu na monitorização diária de parâmetros físico-químicos. Por outro, focou-se no desempenho da espécie *Phragmites australis*, nomeadamente no que diz respeito ao seu desenvolvimento e variações na produção de clorofila, relativamente aos diferentes contextos hidroquímicos.

Os resultados obtidos não revelaram diferenças consideráveis para os dois ensaios. Estes, de uma maneira geral, apresentaram melhorias nos parâmetros hidroquímicos avaliados. As espécies em questão demonstraram resistência aos efluentes administrados.

O trabalho realizado suporta a aplicação de soluções naturais e sustentáveis na gestão dos recursos hídricos, com efeitos positivos tanto para os ecossistemas envolventes, como em contexto de mudanças climáticas.

Palavras-chave: Efluentes mineiros; Águas de drenagem ácida; Escassez de água; Fitorremediação; *Phragmites australis*.

Abstract

Monitoring and remediation of mining effluents - Phytoremediation trials

Mining activity produces large quantities of tailings that, due to their chemical instability, generate numerous negative impacts on surrounding ecosystems, such as water, air and soil contamination. Mining effluents, originated under these conditions, typically present high acidity, sulfate content and the presence of potentially toxic elements. These, which may exhibit a high content of suspended matter, including nano-sized colloids, are generally referred to as acid drainage water (AMD).

Treatment of AMD is complex and can be quite expensive as this type of pollution exhibits long-lasting effects on the environment. There is a wide range of possible treatments, from conventional and/or more ecological remediation. Phytoremediation aims to be an economically attractive technique that uses plant species in order to purify water, thus remediating contaminated areas.

Thus, the present work went through the hydrochemical characterization of effluents in the Covas mining area: Poço Negro stream and Coura river. The research focused on the study of the possible treatment of effluents with AMD characteristics, through phytoremediation. For this, two pilot trials were conducted: one with filtered water and the other with unfiltered water. On one hand, the work consisted of daily monitoring of physicochemical parameters. On the other hand, it focused on the performance of the species *Phragmites australis*, namely with respect to its development and variations in chlorophyll production, in relation to different hydrochemical contexts.

The results obtained did not show considerable differences for the two tests. These, in general, showed improvements in the hydrochemical parameters evaluated. The species in question showed resistance to the effluents administered.

The work carried out supports the application of natural and sustainable solutions in the management of water resources, with positive effects both for the surrounding ecosystems and in the context of climate change.

Keywords: Mining effluents; Acid drainage water; Phytoremediation; Water scarcity, *Phragmites australis*.

Índice Geral

Agradecimentos	iii
Declaração de integridade	iv
Resumo	v
Abstract	vi
1. Introdução	1
1.1. Atividade Mineira em Portugal	3
1.2. Técnicas de Remediação Ambiental	4
1.3. PhytoClean	5
1.4. Oportunidade de tema e objetivos	5
1.5. Planificação da Tese	7
2. Descrição da área de estudo	8
2.1. Região mineira de Covas	8
2.2. Valdarcas	9
2.2.1. Processos de drenagem ácida	10
2.2.2. Impactes ambientais resultantes da drenagem ácida	11
2.2.3. Contexto Climático	12
2.3. Reabilitação Ambiental da Região Mineira de Covas	12
3. Fitorremediação	14
3.1. Mecanismos de Fitorremediação	15
3.1.1. Wetlands	17
3.2. Análise SWOT	19
3.3. <i>Phragmites australis</i>	21
3.3.1. Habitat	22
3.3.2. Ecologia	23
3.3.3. Potencial de Fitorremediação	26
4. Metodologia	28
4.1. Amostragem e tratamento de amostras	28
4.2. Ensaio piloto	31
4.2.1. Preparação dos ensaios piloto	31
4.3. Trabalho laboratorial	34
4.3.1. Filtração das amostras	34
4.3.2. Determinação da alcalinidade/acidez	35

4.3.3. Análise de sulfatos por Turbidimetria.....	37
4.3.4. Análise da Clorofila	37
4.3.5. Cromatografia iônica.....	39
4.3.6. Elementos Potencialmente Tóxicos.....	40
5. Resultados e Discussão	41
5.1. Propriedades físico-químicas da água - ribeiro do Poço Negro e rio Coura.....	41
5.2. Ensaio piloto de fitorremediação - água filtrada/água não filtrada.....	46
5.2.1 Monitorização hidroquímica diária	46
5.2.2 Monitorização periódica – PTE e sulfato	49
5.2.3 Evolução vegetativa.....	52
5.2.3.1. Pigmentos fotossintéticos: clorofila a e b	55
6. Conclusão.....	57
7.Referências Bibliográficas.....	59
Anexo I.....	71

Índice de Figuras

Figura 1. Áreas mineiras abandonadas em Portugal. O local de estudo encontra-se identificado pelo N°54. Adaptado de DGEG - Direcção Geral de Energia e Geologia (2011).....	4
Figura 2. Mapa geológico da área envolvente da zona mineira de Valdarcas, com base na Carta Geológica de Portugal, utilizando o portal LNEG..	8
Figura 3. Mecanismos de fitorremediação de contaminantes emergentes e o seu local de atuação. Adaptado de (Thomas et al., 2022).....	15
Figura 4. Local de fixação de diferentes macrófitas aquáticas. (1) Semiaquática; (2) Emergente; (3) Flutuante fixa;(4) Flutuante livre; (5) Submersa fixa, (6) Submersa livre e (7) Epífita. Extraído de Filho et al. (2015).....	18
Figura 5. Classificação das <i>wetlands</i> construídas para tratamento de águas residuais através do fluxo da água. Adaptado de Bilal (2019).....	19
Figura 6. Morfologia típica das <i>Phragmites australis</i> mostrando (a) panícula, (b) bainha foliar contendo ligula com franjas, (c) lâmina foliar, (d) espigão, (e) estoma e (f) rizomas horizontais e verticais com raízes. Extraído de: Packer et al., 2017.	21
Figura 7. Rizoma da <i>Phragmites australis</i> com a presença de estolhos, local de onde nascem novas redes de raízes e rebentos.	21
Figura 8. Rede de raízes densa formada pela <i>Phragmites australis</i>	22
Figura 9. <i>Phragmites australis</i> no habitat natural, ria de Aveiro 2022.	22
Figura 10. Grupos filogeográficos principais. Extraído de Eller et al. (2017).	22
Figura 11. Distribuição mundial da <i>Phragmites australis</i> ao nível de país, com informação sobre o estatuto nativo ou não nativo, com base nos dados atualmente disponíveis. Extraído de: (Packer et al., 2017).....	23
Figura 12. Inseto presente na folha de <i>Phragmites australis</i>	24
Figura 13. Louva-a-Deus europeu, <i>Mantis religiosa</i>	24
Figura 14. Tritão-marmoreado, <i>Triturus marmoratus</i> (Latreille, 1800).	25
Figura 15. Tritão-de-ventre-laranja, <i>Triturus boscai</i> (Lataste, 1879).	25
Figura 16. Rã-verde, <i>Rana perez</i>	26
Figura 17. Libélula na última etapa do ciclo de vida, após sair do exosqueleto.	26
Figura 18. Disposição de vários metais na <i>Phragmites australis</i> . Extraído de Milke et al. (2020).	27

Figura 19. Esquema representativo da localização dos pontos de amostragem.	28
Figura 20. Ponto de amostragem V4w.....	29
Figura 21. Água presente no local de amostragem de V4W com características de drenagem ácida.....	29
Figura 22. Adição de ácido na amostra de modo a preservar as suas características.....	30
Figura 23. Medição de parâmetros físico-químicos <i>in situ</i>	30
Figura 24. Recolha de amostra no ponto V4w.....	30
Figura 25. Planta adulta <i>Phragmites australis</i> , em preparação para a remoção de rebento.....	32
Figura 26. Rizoma da planta adulta onde crescem os rebentos.....	32
Figura 27. Esquema representativo dos ensaios piloto. Adaptado de Rodrigues (2021).	32
Figura 28. Planta jovem retirada da cuvete para a utilização no ensaio.	33
Figura 29. Medição parâmetros <i>in situ</i> na Phytoclean.....	34
Figura 30. Medição dos parâmetros físico-químicos diários.....	34
Figura 31. Filtração em vácuo da amostra V4w.	34
Figura 32. Filtros de 0,22 µm após a filtração de 500 ml de amostra.	35
Figura 33. Titulação para a determinação da alcalinidade total.	36
Figura 34. Turbidímetro utilizado na quantificação dos sulfatos presentes nas amostras.	37
Figura 35. Equipamento utilizado para análise de sulfatos por cromatografia iónica com suspensão química.....	39
Figura 36. Sinais de deterioração no ponto v4w.....	45
Figura 37. Média dos parâmetros analisados nos ensaios piloto: pH; : OD = oxigénio dissolvido (mg/L); TDS (mg/L); Eh = potencial redox (mV) e CE= condutividade elétrica (µS/cm)e sulfato (mg/L).	47
Figura 38. Réplica do Ensaio Piloto de Água Filtrada. O número 1 corresponde ao 1º dia de monitorização e o 2 ao 12º dia.	53
Figura 39. Concentração da Chl a e da Chl b nos ensaios realizados: RF, RNF e controlo.....	55

Índice de Tabelas

Tabela 1. Parâmetros físico-químicos dos pontos de amostragem medidos <i>in situ</i> e Parâmetros Sulfato, Alcalinidade e Acidez total analisados em laboratório para os pontos de amostragem V4, V4w, V7, V9, C1 e C4.	41
Tabela 2. Concentração de PTE nos pontos de amostragem V4w, V7 e V9 em µg/L. A negrito estão destacados os valores mais elevados de cada elemento face aos pontos de amostragem. (Decreto – Lei nº 236/98).	44
Tabela 3. Concentração de PTE e sulfato nos ensaios piloto realizados para as duas campanhas de monitorização. Os resultados a negrito representam os elementos que apresentaram uma diminuição nas concentrações	49
Tabela 4. Capacidade de remoção de metal da <i>Phragmites australis</i> em %.	51
Tabela 5. Análise dos rebentos que surgiram no decorrer da monitorização.	52
Tabela 6. Tabela de crescimento das <i>Phragmites australis</i> realizada através das medições do Adobe Photoshop 2020.	54
Tabela 7. Tabela de crescimento dos rebentos de <i>Phragmites australis</i> realizada através das medições do Adobe Photoshop 2020.	54
Tabela 8. Registos diários para cada réplica, realizado no período de monitorização.	71

Abreviaturas

AMD- Água de drenagem ácida.

CW- *Constructed wetlands*, *wetlands* que não ocorrem naturalmente, contruídas por ação humana, destinadas a tratamento.

EC- Condutividade Elétrica

EDM- Empresa de desenvolvimento mineiro.

Eh- Potencial redox

PTE- Elementos potencialmente tóxicos

SE - Serviços de ecossistema

TDS- Sólidos totais dissolvidos.

VMA- Valor máximo admissível.

1.Introdução

A sociedade atual necessita de vários produtos e bens provenientes das atividades agrícolas, industriais, mineiras, pecuária, entre outras (Holzbach et al., 2020). Devido ao forte aumento nestes sectores de atividades, acompanhado com o crescimento populacional e o desenvolvimento tecnológico, foram gerados diversos tipos de resíduos e subprodutos, aumentando consideravelmente os níveis de poluentes presentes no ambiente (Holzbach et al., 2020). Estes poluentes, têm capacidade de se acumular nas cadeias tróficas, causando efeitos nocivos nas plantas, animais e seres humanos. Estes podem provocar danos no sistema endócrino, impacto na imunidade, perturbações neurológicas e cancro (Nedjimi, 2009).

Os elementos potencialmente tóxicos (PTE) têm-se destacado, existindo diversas fontes de contaminação ambiental, sendo uma delas a extração mineira. O arsénio (As), chumbo (Pb), mercúrio (Hg), cádmio (Cd), níquel (Ni), crómio (Cr) e alumínio (Al) estão entre os principais elementos com maior potencial de causar toxicidade, tanto na fauna, como na flora, dos ecossistemas envolventes (Gomes, 2021). O ferro (Fe), cobre (Cu), selénio (Se) e zinco (Zn) visam ser indispensáveis em pequenas concentrações, contudo a sua acumulação a níveis mais elevados pode tornar-se potencialmente perigosa a nível ambiental (Nedjimi, 2021). A exploração mineira representa um papel importante, essencial no desenvolvimento tecnológico, assim como na produção de bens, visto que os minerais estão presentes em vários objetos do quotidiano (Galhano, 2013). As áreas mineiras são responsáveis pela degradação ambiental dos ecossistemas, sendo os resíduos mineiros uma das principais fontes de poluição dos solos, da água, do ar e biota (Valente et al., 2011). A poluição proveniente da indústria mineira apresenta um comportamento persistente (Gomes, 2011). Após o encerramento da lavra, as escombreliras permanecem como uma fonte ativa de poluição, pois são destino final dos rejeitados do minério (Valente & Gomes, 2005). São geradas, assim, grandes quantidades de rejeitados, que por sua vez contêm uma elevada quantidade de sulfuretos de ferro. Estes concedem instabilidade química aos estereis da escombreliras, e potenciam a drenagem ácida de minas (AMD) (Hernández-Pérez et al., 2021). A AMD forma-se através da oxidação dos sulfuretos de ferro, quando em contacto com a água, após a exploração mineira e outros processos de escavação (Valente et al., 2012).

A AMD é, portanto, uma solução aquosa ácida ($\text{pH} < 3$), rica em sulfatos e metais, principalmente ferro, alumínio e zinco (G. Chen et al., 2021). Quando em contacto com o solo pode provocar a destruição da estrutura granular, a perda de fertilidade e induzir ao enfraquecimento e morte das culturas (Wu et al.,

2022). Verifica-se um comportamento poluente mais intensivo de AMD após o encerramento da lavra, devido à subida do nível freático próximo da zona envolvente da mina, que era mantido a um nível baixo através de bombas facilitadoras das atividades mineiras (Park et al., 2019). Com o aumento do nível das águas subterrâneas, ocorre a reação dos minerais sulfúreos expostos nas paredes das rochas com a água (Park et al., 2019). Apresenta também impactes negativos sobre os sistemas aquáticos, pois proporciona grandes níveis de poluição às massas de água envolventes, levando à diminuição do valor do pH das águas superficiais e, conseqüentemente, inibição do crescimento e reprodução dos organismos aquáticos (Singh & Chakraborty, 2020).

Os ecossistemas aquáticos de água doce apresentam uma grande sensibilidade às atividades antropogénicas, pois são especialmente vulneráveis a efeitos “multistressor” (Vári et al., 2022). Encontram-se entre os tipos de ecossistemas mais ameaçados no mundo, com declínios globais em 64%, de 1997 a 2011 (Gozlan et al., 2019; Vári et al., 2022). A sua preservação é necessária, visto que estes ecossistemas proporcionam benefícios valiosos para os seres humanos através do fornecimento de serviços de ecossistema (SE). Os SE são definidos como os benefícios que a sociedade obtém da natureza e dividem-se em serviços de aprovisionamento, serviços de regulação, serviços culturais e serviços de suporte (Deeksha & Shukla, 2022; *Florestas.pt*, 2021). Os ecossistemas de água doce - lagos, rios, zonas húmidas e planícies de inundação - desde sempre que desempenham um papel importante no fornecimento de bens e serviços para o desenvolvimento da humanidade. Os serviços de ecossistemas mencionados com maior frequência na literatura são:

- Recreação e turismo;
- Abastecimento de água potável;
- Controlo da qualidade da água;
- Fornecimento de habitat;
- Prevenção da erosão;
- Fornecimento de alimentos;
- Fornecimento de solos férteis para a agricultura;
- Regulação climática (Hanna et al., 2018; Hossu et al., 2019; Tomscha et al., 2017; Vári et al., 2022).

De modo a preservar as espécies aquáticas de fauna e flora, e assegurar o fornecimento dos serviços de ecossistema com qualidade, é necessário identificar as fontes poluidoras, o seu destino, assim como a sua distribuição espacial. Os impactos ambientais e económicos gerados pela AMD têm estimulado o

desenvolvimento de técnicas de remediação e prevenção que visam ser economicamente rentáveis (Gomes et al., 2014). A prevenção da geração de AMD e da poluição criada são o ideal, contudo na prática apresenta ser um desafio muito difícil. O tratamento da contaminação por AMD através de técnicas que envolvam baixo custo, sejam *in situ*, apresentem eficiência na descontaminação e simplicidade de execução e manutenção, deve ser conjugado com soluções ecologicamente viáveis (Gomes, 2011).

1.1. Atividade Mineira em Portugal

Desde a segunda metade do século XIX, Portugal sofreu uma “febre mineira”, com grande intensidade nas regiões do Minho, Douro, Beira Litoral e também do Alentejo. Grandes companhias mineiras constituídas por capitais portugueses, mas também internacionais, procuravam obter concessões mineiras para a extração de pirite, ferro e manganês (Cabral, 1979).

O Norte de Portugal é caracterizado por uma intensa atividade mineira, que gerou impactos ambientais negativos em toda a região (Abreu, 2015). Esta região foi fortemente marcada pela extração de estanho e tungsténio, sendo o minério predominante o estanho, representando 34,6% da exploração do Norte, seguido do tungsténio com 17,3%. A exploração destes dois minérios em simultâneo também é significativa, representando 11,3%. O distrito de Vila Real apresenta 53% das minas de estanho presentes no Norte, seguido do distrito de Viana do Castelo com 21%. As minas de tungsténio encontram-se maioritariamente no distrito de Vila Real, com cerca de 39%, seguido do distrito de Aveiro com 23% (Amorim & Freitas, 2015).

Em setembro de 2011, a EDM, empresa de desenvolvimento mineiro, S.A., concessionária exclusiva do Estado Português para atividade de recuperação ambiental das áreas mineiras degradadas, inventariou cerca de 175 áreas mineiras, distribuídas pelo país, consideradas degradadas, com base no Decreto-lei nº 198-A/2001. Dentro destas áreas, 61 foram classificadas como radioativas e 114 como sulfuretos polimetálicos (DGEG - Direcção Geral de Energia e Geologia, 2011). Desde aí, a EDM encontra-se envolvida em projetos de reabilitação ambiental para áreas mineiras degradadas, sendo as áreas com um maior grau de perigosidade, as que apresentam prioridade de intervenção. Contudo nem sempre é fácil atribuir este tipo de classificação devido às inúmeras variáveis que constituem a avaliação de impacto (Valente et al., 2011). Na Figura 1 consta a distribuição das áreas mineiras abandonadas no Norte de Portugal, sendo cerca de 91 no total com diferentes graus de perigosidade. A mina nº 54 foi o

local de estudo deste trabalho, apresentando um grau de perigosidade elevado (Santos Oliveira et al., 2002).

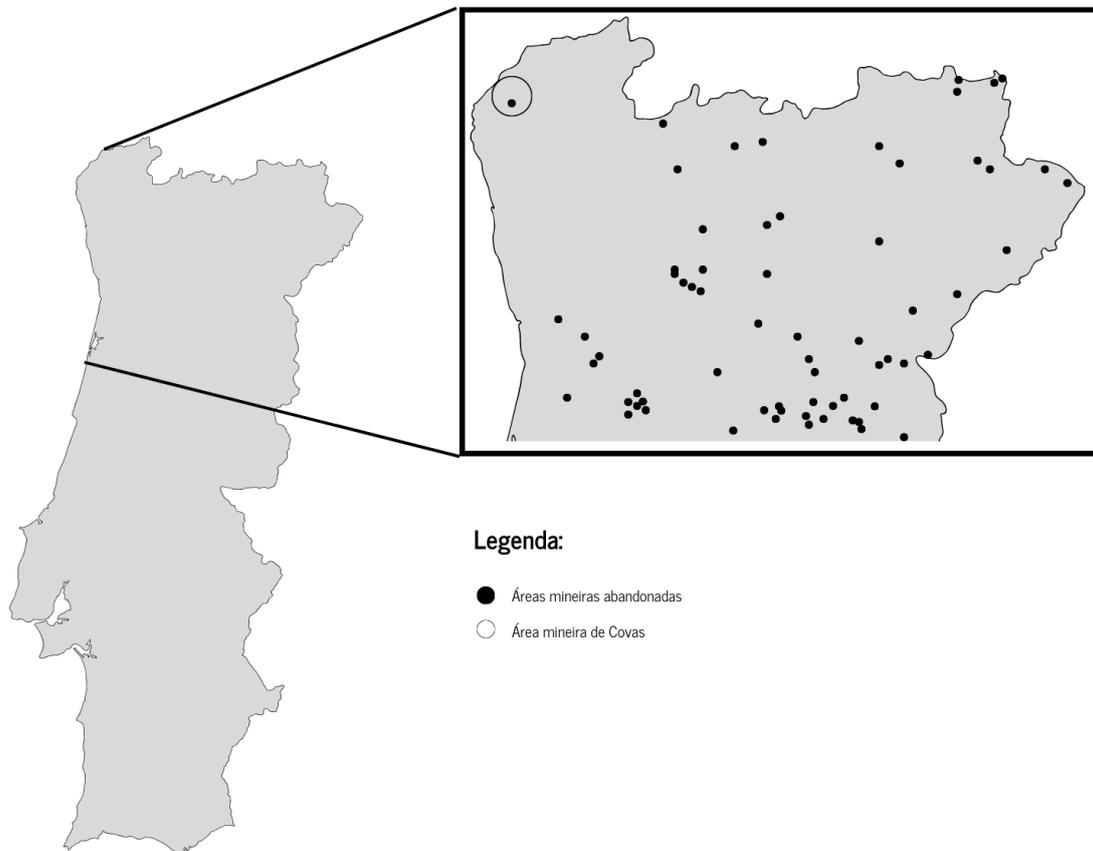


Figura 1. Áreas mineiras abandonadas em Portugal. Adaptado de DGE - Direcção Geral de Energia e Geologia (2011)

1.2. Técnicas de Remediação Ambiental

Com o aumento da consciência ambiental por parte da comunidade, a indústria mineira têm sofrido uma pressão crescente nos últimos anos, devido à implementação de leis que procuram uma produção limpa e sustentável (G. Chen et al., 2021). As técnicas utilizadas para o tratamento das áreas danificadas nem sempre apresentam preços economicamente viáveis ou de aplicação fácil. Existem vários métodos para a remoção de metais, sendo as mais utilizadas: a precipitação; filtração; resina de permuta iónica e osmose inversa (Sravva & Sangeetha, 2022), lavagem de solos, remediação eletrocinética, dessorção térmica e oxidação/redução química (Wang et al., 2021). Contudo várias técnicas têm sido alvo de críticas devido à emissão de gases com efeito estufa, o que por sua vez aumenta a poluição atmosférica,

elevado consumo de energia, que representa um preço elevado da técnica e a possibilidade de ocorrência de lixiviação de metais a longo prazo.

Com o objetivo de encontrar alternativas para a descontaminação das áreas poluídas por diversos compostos, tem sido explorada e desenvolvida técnicas que envolvam: baixo custo; eficiência na descontaminação; simplicidade de execução e com a característica de ser ecologicamente viável, o que implica reduzidos efeitos negativos para o ecossistema. A biorremediação é uma técnica que preenche estes requisitos, e que apresenta como objetivo a descontaminação do solo e água por meio da utilização de organismos vivos, como microrganismos e/ou plantas (Gouma et al., 2014).

A utilização de plantas, na fitorremediação, é uma técnica a ser utilizada em *in situ* e que fornece ao local de tratamento um aspeto natural e com benefícios para o ecossistema, pois as plantas utilizadas nesta técnica conseguem sobreviver a concentrações elevadas de poluentes, conferindo também local de refúgio, nidificação e fonte de alimento para os seres vivos.

1.3. PhytoClean

A realização e desenvolvimento deste trabalho decorreu em parte nas instalações da empresa PhytoClean. A PhytoClean encontra-se sediada em Amares, Braga. É uma empresa do ramo ambiental, dedicada à produção de plantas aquáticas com características fitoremediadoras, que são utilizadas no tratamento de águas contaminadas (*Phytoclean, 2022*).

As instalações da PhytoClean foram utilizadas num formato de estágio, que decorreu de janeiro a final de maio de 2022, onde foram realizadas diversas tarefas com o objetivo de conhecer a técnica principal utilizada – a fitorremediação - e as diversas plantas usadas para o tratamento, assim como a sua manutenção.

1.4. Oportunidade de tema e objetivos

A poluição de ecossistemas aquáticos de água doce é um tema urgente (Gomes et al., 2018). A exploração mineira apresenta impactes ambientais graves e com tratamentos dispendiosos. A AMD é um dos impactes ambientais negativos mais recorrentes e difíceis de reverter. Deste modo, a utilização de técnicas ecologicamente sustentáveis e apelativas economicamente, podem ser a solução. A fitorremediação visa ser uma técnica ambientalmente segura e com custos acessíveis para o tratamento da AMD (Gomes, 2011). A utilização de espécies autóctones no habitat deve ser assegurada de modo a

causar o menor impacto possível no ecossistema, sendo a espécie *Phragmites australis* considerada uma boa opção.

As alterações climáticas e o aumento da população mundial contribuem para o aumento da procura de água. Este recurso é fortemente utilizado para o consumo humano, agricultura, indústria, o que leva a uma sobrecarga no ciclo global da água, alterando a distribuição desta no espaço e no tempo (Unfried et al., 2022).

Assim, os ecossistemas aquáticos encontram-se fortemente ameaçados devido a atividades antrópicas diretas, como a poluição local, ou devido a atividades antrópicas indiretas, como as alterações climáticas, tal como referido acima (Matthews, 2016). Estes problemas representam perda de habitat e conseguinte perda de biodiversidade. É necessário o tratamento de massas de água contaminadas, para consumo humano e de outras aplicações, de modo a assegurar a sua qualidade e garantir a sua utilização por parte das gerações futuras. Matthews (2016) refere que em 2025, dois terços da população mundial poderá estar sujeito a condições graves de stress hídrico. De forma a satisfazer as necessidades humanas atuais e futuras, é crucial a gestão sustentável dos recursos hídricos existentes, assim como a sua monitorização e remediação.

Nesse sentido, o estudo pretende:

- ✓ Avaliar as propriedades hidroquímicas de efluentes na zona mineira de Covas: ribeiro do Poço Negro e rio Coura;
- ✓ Investigar o possível tratamento de efluentes com características de AMD, através de técnicas de fitorremediação.
- ✓ Perceber o impacto que as partículas de dimensões nanométricas possam apresentar para estes sistemas.
- ✓ Monitorizar diariamente os parâmetros físico-químicos, com o objetivo de perceber a evolução dos ensaios ao longo dos onze dias.
- ✓ Avaliar a capacidade de fitorremediação da *Phragmites australis* no tratamento de AMD;
- ✓ Avaliar a resposta da espécie escolhida, perante as condições de stress causadas pela contaminação presente na água, nomeadamente no que diz respeito ao seu desenvolvimento e variações na produção de clorofila.

1.5. Planificação da Tese

O presente capítulo – Introdução - apresenta, tal como o nome indica, uma breve introdução dos conceitos mais importantes ao assunto abordado, seguido da oportunidade do tema de tese e os objetivos para a realização do estudo.

O segundo capítulo, intitulado por descrição da área de estudo, expõe a descrição da área mineira onde foi recolhido o efluente estudado, abordando também o conceito de AMD, a sua formação e os impactos ambientais causados.

No capítulo três é abordado de maneira pormenorizada o conceito de fitorremediação, os seus diferentes mecanismos, os diferentes tipos de *wetlands* para tratamento e a análise SWOT da técnica. É também abordada a espécie utilizada no estudo, assim como alguns aspetos, nomeadamente a ecologia, habitat e potencial de fitorremediação.

O quarto capítulo descreve a metodologia utilizada, tanto para o trabalho realizado em campo, na recolha de amostras e ensaios piloto, como se refere ao trabalho laboratorial e as diferentes análises realizadas, neste contexto.

O capítulo cinco trata dos resultados obtidos e discussão dos mesmos.

Por fim o capítulo seis é referente às considerações finais e conclusão.

2. Descrição da área de estudo

Para o presente estudo dos efluentes mineiros, foram recolhidas amostras de efluentes com características de drenagem ácida na zona mineira de Covas, antiga mina de Valdarças.

Este capítulo pretende enquadrar a área mineira em estudo, de modo a caracterizá-la sob diversas perspetivas, aspetos geográficos e geomineiros, fornecendo um contexto climático da região, assim como da reabilitação ambiental anteriormente realizada nas escombrelas.

2.1. Região mineira de Covas

A antiga área mineira de Covas situa-se na freguesia de Covas, no concelho de Vila Nova de Cerveira, e no distrito de Viana do Castelo, e está descrita pela folha 1-C, Caminha, da Carta Geológica de Portugal à escala 1:50.000.

Esta região mineira encontra-se inserida nas abas da serra de Arga e na margem esquerda do rio Coura, sendo enclave de três bacias hidrográficas, a do Minho, Lima e Âncora e de Covas (Martins, 2015). A região mineira de Covas insere-se num afloramento granítico, denominado o granito de Covas, que se caracteriza como um granito alcalino, de duas micas e de grão médio, envolvido pela unidade do Minho Central e Ocidental, com a presença de filões de quartzo e aplito-pegmatito (Coelho, 1993; Oliveira, 2011). A Figura 2 representa a localização da área mineira de Valdarças face ao contexto geológica do local.

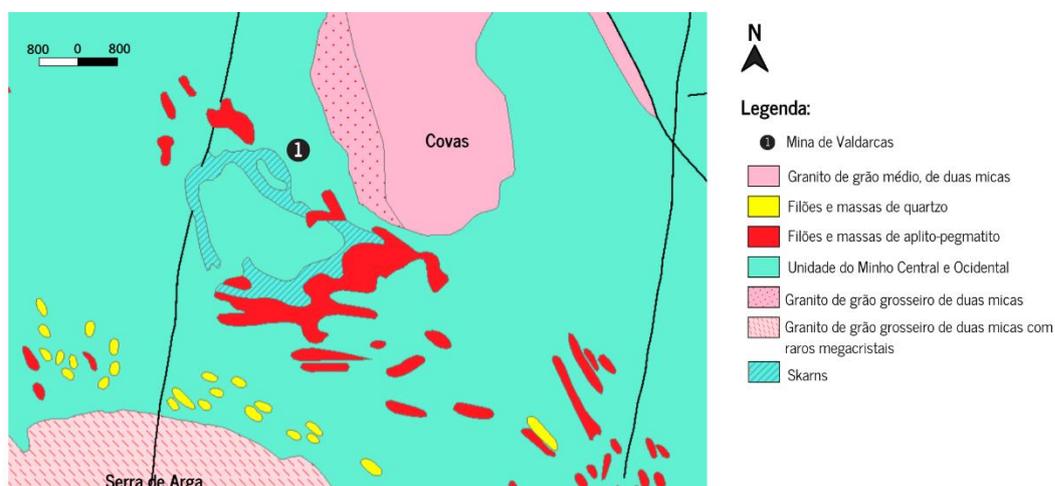


Figura 2. Mapa geológico da área envolvente da zona mineira de Valdarças, com base na Carta Geológica de Portugal, utilizando o portal LNEG.

A série metassedimentar regional silúrica foi deformada originando um domo estrutural intitulado de Domo de Covas (Abreu, 2015; Coelho, 1993; Gomes, 2011). Os "skarns" da área do Domo de Covas foram alvo de várias explorações mineiras, sendo as mais significativas de tungsténio, nas minas: Cerdeirinha, Valdarcas, Lapa Grande e Fervença (Coelho, 1993). Isto deve-se ao facto de esta região apresentar uma grande riqueza em rochas tipo skarns com sulfuretos de rochas pegmatíticas (Carvalho, 2011). Foram explorados minérios de volframite e de scheelite, de modo a obter tungsténio. Os sulfuretos dominantes são os de ferro, principalmente pirrotite, marcassite e pirite.

A região mineira de Covas é marcada por uma exploração mineira intensiva (Gomes, 2011). Durante o séc. XX, esta região foi alvo de inúmeras minerações devido à grande procura de minérios a ser aplicados na II Guerra mundial. O volfrâmio denominado então "ouro negro" era cobiçado no fabrico de aços rápidos e de alta resistência mecânica, mesmo sob temperaturas elevadas (Martins, 2015). A atividade mineira encerrou por volta de 1984, deixando ao abandono todas as infraestruturas existentes (Carvalho, 2011).

2.2. Valdarcas

As escombrelas da mina de Valdarcas inserem-se na região mineira de Covas, a cerca de 2 km a SSW da freguesia de Covas. Esta região é composta por formações xistosas e quartzíticas metamorfolizadas, dispostas em antiformal, atravessadas por intrusões Hercínicas, Granito da Serra de Arga e Granito de Covas (Coelho, 1993). O depósito em questão apresenta uma paragénese antagónica devido à presença sulfuretos, de carácter fortemente reativo, originando oxidação e formação de águas ácidas (sulfatadas e ricas em metais) combinada com a presença de minerais calcossilicatados e carbonatados, de carácter neutralizador e favorecendo a produção de alcalinidade (Abreu, 2015; Valente, et al., 2011)

A atividade de lavra na mina de Valdarcas incidiu, maioritariamente, na exploração de tungsténio em skarns com sulfuretos, e no tratamento de minérios através de processos de trituração e separação hidrográvitica (Abreu, 2015). Por sua vez os materiais rejeitados foram depositados em escombrelas, sendo estas responsáveis por um efluente com características de drenagem ácida, resultante da evolução supergénica dos sulfuretos. Este efluente mineiro é transportado pelo ribeiro do Poço Negro, afluente do rio Coura.

2.2.1. Processos de drenagem ácida

A AMD apresenta grandes impactes ambientais, possuindo o seu tratamento grandes implicações económicas devido à sua natureza persistente (Viadero et al., 2020). Esta forma-se através das águas que circulam nos complexos mineiros com presença de sulfuretos e que sofrem processos de acidificação (Carvalho, 2011). Este tipo de processos pode ocorrer de forma natural ou associado à exposição de sulfuretos provenientes da atividade mineira (Rodrigues, 2021). Usualmente ocorrem associados a locais como escombrelas, barragens de rejeitados, pilhas de minério de ferro, taludes de estradas, pedreiras e lagos de minas (Wiessner et al., 2014).

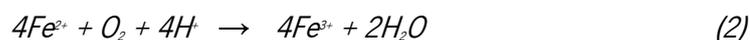
A formação de AMD é um processo complexo que resulta da oxidação de sulfuretos, proporcionando a libertação de ácido sulfúrico, hidróxido de ferro e metais presentes nos minerais do contexto mineiro (Carvalho, 2011; Pagés, 1993; Rodrigues, 2021). As águas de drenagem ácida apresentam aspetos característicos, como um valor de pH baixo (<4), alta capacidade de dissolução, elevada acidez, elevada solubilidade de metais e uma possível presença de colóides de ferro, que origina a precipitação de produtos ocre e a turvação da água (Carvalho, 2011).

O enxofre presente em minerais é oxidado e dissolvido na água, em ambiente de oxidação, deste modo a concentração de SO_4^{2-} , acidez e outros iões aumenta. Utilizando a pirite como exemplo, pois é um sulfureto abundante, o processo específico de produção de águas de drenagem ácidas é o seguinte (Tong et al., 2021):

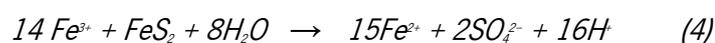
Sob a ação do oxigénio, a pirite produz ácido sulfúrico e sulfato ferroso:



Os iões ferrosos são oxidados em iões férricos na presença de oxigénio livre, processo geralmente catalisado por bactérias:



Hidrólise e oxidação da pirite por iões férricos:



A taxa da reação química (1) é lenta, enquanto a reação (4) é rápida. Deste modo, a pirite oxidada por iões férricos é a principal razão para a produção de ácido, em comparação com a pirite oxidada por

oxigénio. As reações (2) e (4) formam um ciclo. A oxidação da pirite para produzir ácido pode ser dividida em duas fases: primeira fase é uma reação que envolve principalmente oxigénio existente na natureza e a segunda fase é caracterizada pela participação das bactérias no processo de oxidação da pirite (Tong et al., 2021).

A AMD quando em contacto com massas de água, como rios ou lagoas, provoca uma diminuição da população em várias espécies aquáticas, poluindo e danificando o ecossistema (Moodley et al., 2018). Apresenta também consequências a nível de estética, o Fe^{2+} presente na água é oxidado a Fe^{3+} , que por sua vez reage com OH para produzindo hidróxido de ferro, $Fe(OH)_3$, caracterizado por uma precipitação castanho-avermelhada. Deste modo, o $Fe(OH)_3$ produzido transforma o fundo e as margens dos cursos de água em tons ocre (Tong et al., 2021).

As escombreliras de Valdarças possuem uma elevada quantidade de sulfuretos de ferro que em contacto com H_2O formam efluentes ácidos (AMD), que contaminam os sistemas de águas existentes. A drenagem ácida contribui para o aumento de sulfatos em solução por oxidação da pirite em conjunto com a pirrotite. Na situação da área mineira Valdarças a oxidação dos sulfuretos proporciona o desenvolvimento de algas acidófilas, que se desenvolvem em conjuntos filamentosos muito densos e ocupando os leitos das escorrências (Freitas et al., 2011; Gomes et al., 2020; Gomes & Valente, 2019)

2.2.2. Impactes ambientais resultantes da drenagem ácida

A AMD gerada pela atividade mineira é um dos maiores problemas de poluição ambiental, a sua prevenção é desafiante, tendo existido no passado pouca responsabilidade na recuperação ambiental por parte da entidade poluidora. Isto pode dever-se aos danos ambientais gerados serem graves e o seu tratamento bastante dispendioso (Carvalho, 2017; Thomas et al., 2022). Parte do problema reside na natureza química das águas de drenagem ácida. Os níveis de acidez elevados mobilizam metais e outros catiões que permanecem móveis à medida que são transportados para vários ambientes, nomeadamente águas subterrâneas, águas superficiais, solos e sedimentos próximos, que ficam por sua vez contaminados (Jacobs et al., 2014).

Os ambientes afetados por AMD representam riscos significativos para a saúde humana e para os ecossistemas envolventes, devido à sua composição, acidez, salinidade potencial e toxicidade de metais (Thomas et al., 2022) (Fernández-Caliani et al., 2019). O nível dos impactes causados pode variar consoante os seguintes parâmetros:

- ✓ Tipo de metais presente e a concentração química metálica;

- ✓ Resistência e reação de uma espécie em relação aos metais e produtos químicos metálicos (Rezaie & Anderson, 2020).

As elevadas concentrações de metais, associadas com um baixo pH afeta a biota aquática, pois causa a perda de espécies sensíveis, como as comunidades bentónicas, levando a perturbações na teia alimentar (Watson, 2018). Nos ecossistemas terrestres, as condições ácidas e níveis tóxicos de metais originam a morte da vegetação envolvente e a contaminação das culturas agrícolas (Gomes et al., 2014). A nível do solo, a AMD afeta a diversidade da comunidade microbiana, que representa um indicador da funcionalidade do solo (Fernández-Caliani et al., 2019; Honeker et al., 2019; Thomas et al., 2022). Na saúde humana verificam-se uma serie de preocupações como: problemas com a função cognitiva; reprodução e crescimento; cancro; malformações da pele e mortalidade (Morais et al., 2012).

2.2.3. Contexto Climático

A região de Valdarcas encontra-se inserida no Alto Minho. Apresenta variações de temperaturas médias anuais pequenas, entre os 7,5°C e os 15°C, devido ao efeito regulador do Oceano Atlântico (*Clima*, 2022). Verificam-se valores de precipitação bastantes elevados, consequentes das massas de ar húmido provenientes do oceano, que condensam ou precipitam, ao encontrar a barreira montanhosa que delimita a região. Esta região apresenta valores de precipitação que podem atingir os 1758 mm anuais (*Climate Data*).

A distribuição das chuvas é assimétrica no decorrer do ano, concentrando-se entre o mês de dezembro e março, correspondendo a cerca de 50% da precipitação anual. Relativamente à insolação, os valores são mínimos no inverno e máximos no mês de julho, apresentando valores médios na ordem das 2.400 horas de sol descoberto por ano, verificam-se decréscimos deste valor do litoral para o interior (*Clima*, 2022).

2.3. Reabilitação Ambiental da Região Mineira de Covas

A área mineira de Covas e especificamente a antiga mina de Valdarcas, localiza-se nas orlas da serra de Arga e na margem esquerda do rio Coura. Abrange várias antigas minas, como Fervença e Cerdeirinha (www.edm.pt)

A mina de Valdarcas foi considerada uma mina de grau de perigosidade elevado, a qual era necessária reabilitação, pois apresenta umas das escombreliras mais reativas do Norte de Portugal. Verificou-se uma forte evolução geológica, geoquímica e mineralógica nas escombreliras, entre o momento de

encerramento da lavra e 2005, início do projeto de reabilitação ambiental (Abreu, 2015). As escombreliras continham material essencialmente resultante do tratamento hidrogravítico (moagem, trituração e separação com água por efeito da gravidade) para a separação da volframite.

O projeto da recuperação ambiental da região Mineira de Covas decorreu entre o período de 2005 a 2007, sendo a EDM- Empresa de Desenvolvimento Mineiro, SA., a responsável. Este projeto abrangeu 5 domínios de intervenção, sendo estes: Modelação e Impermeabilização de Escombreliras; Drenagem/Tratamento de Águas Superficiais; Património; Segurança; Renaturalização e recuperação paisagística. Contou com um investimento total de 567.643,20 €. As principais atividades realizadas na Modelação e Impermeabilização de Escombreliras, foram o saneamento e recuperação da escombrelira de Fundação e limpeza das restantes. Foram também realizadas as mesmas ações para as escombreliras de zonas ravinadas, com o objetivo de estabilizar e obter o impacte visual pretendido, tendo sido contruídos muros de proteção (www.edm.pt)

No domínio de Drenagem/Tratamento de Águas Superficiais, as atividades principais foram a reabertura e reformulação das valas perimetrais de águas limpas e pluviais, assim como a construção de sistemas internos de drenagem de lixiviados com ligações às *Wetlands* de Ribeira, nos ribeiros Ponte Brasil e Poço Negro, afluentes do rio Coura. Relativamente ao domínio do Património, foram demolidas infraestruturas de superfície, sem interesse patrimonial e em ruínas. O domínio de Segurança engloba a colocação de vedações e a proteção e selagem das galerias existentes. No quinto domínio, renaturalização e recuperação paisagística, ocorreu a reflorestação das áreas intervencionadas. Esta etapa teve o objetivo de obter o habitat existente, antes da exploração mineira (www.edm.pt).

3. Fitorremediação

O estudo realizado envolveu a elaboração de ensaios piloto que utilizaram como técnica de remediação ambiental a fitorremediação. Como tal, este capítulo foca-se na descrição da fitorremediação. Aqui faz-se um enquadramento do tema, salientando os vários tipos de fitorremediação existente e abordando também a espécie utilizada no trabalho: *Phragmites australis*.

A utilização de plantas para fins de remediação ambiental é uma técnica antiga e difícil de rastrear até à sua fonte de origem (Raskin et al., 1997). O termo fitorremediação que consiste em “*phyto*” em grego, que significa planta, e “*remedium*” em latim, que significa "corrigir o mal", no sentido de limpar e restaurar. Deste modo, o termo fitorremediação engloba diversas tecnologias verdes baseadas na utilização de plantas naturais ou geneticamente modificadas, para remover, transferir, estabilizar e/ou degradar contaminantes localizados no solo, sedimentos e água (Cunningham et al., 1995)

A fitorremediação é uma técnica ecologicamente sustentável, que apresenta ser uma forma eficiente, económica e estética de utilizar plantas, e a sua microbiota associada, com a finalidade de restaurar, desintoxicar e recuperar áreas poluídas com níveis baixos, médios ou altos de contaminantes ambientais *in situ* (Odoh et al., 2019).

Utiliza a capacidade de certas plantas de tolerar, de forma única, poluentes ambientais. Estas podem ser definidas como acumuladoras ou hiper-acumuladoras, excludentes e indicadoras. Uma planta acumuladora caracteriza-se por absorver ativamente metais e incorporá-los na sua biomassa superficial (acima do nível do solo) e uma hiper-acumuladora absorve pelo menos 1% de metais equivalente ao seu peso seco. Uma planta excludente restringe a entrada de metais na sua rizosfera ou rebentos, enquanto uma planta indicadora procura o equilíbrio com o ambiente circundante, absorvendo uma determinada quantidade de metal (Baker, 2008; A Baker et al., 2012; Nedjimi, 2021).

A fitorremediação visa ser uma técnica bastante versátil, pois consegue remover vários tipos de contaminantes, como metais, poluentes orgânicos, óleos, entre outros, minimizando a geração de resíduos secundários (Derakhshan Nejad et al., 2018). O potencial de fitorremediação depende de um planeamento eficaz e adequado ao ambiente e poluente em questão. Deve ser averiguado quais os poluentes que se encontram no meio, assim como as condições do local e desse modo encontrar uma ou mais espécies que apresentam uma maior capacidade de remoção face as características presentes (Gomes et al., 2014). A espécie utilizada deve ter as seguintes especificidades:

1. Crescimento rápido e grande biomassa;
2. Elevada tolerância ao metal em questão;
3. Resistente a doenças e pragas, assim como a condições climáticas variadas;
4. Sistema de raízes denso e elevado número de rebentos;
5. Não deve ser apelativa à fauna existente, de modo a evitar a passagem de contaminantes para diferentes níveis tróficos;
6. Fácil cultivo, manutenção e colheita (Sharma et al., 2014).

3.1. Mecanismos de Fitorremediação

A técnica de Fitorremediação apresenta diversos mecanismos no tratamento de poluentes emergentes, que variam consoante processos fisiológicos das plantas (Fig. 3): Fitoestabilização; Rizofiltração; Fitovolatilização; Fitodegradação; Fitoextração e Fitoestimulação (Rai, 2018).

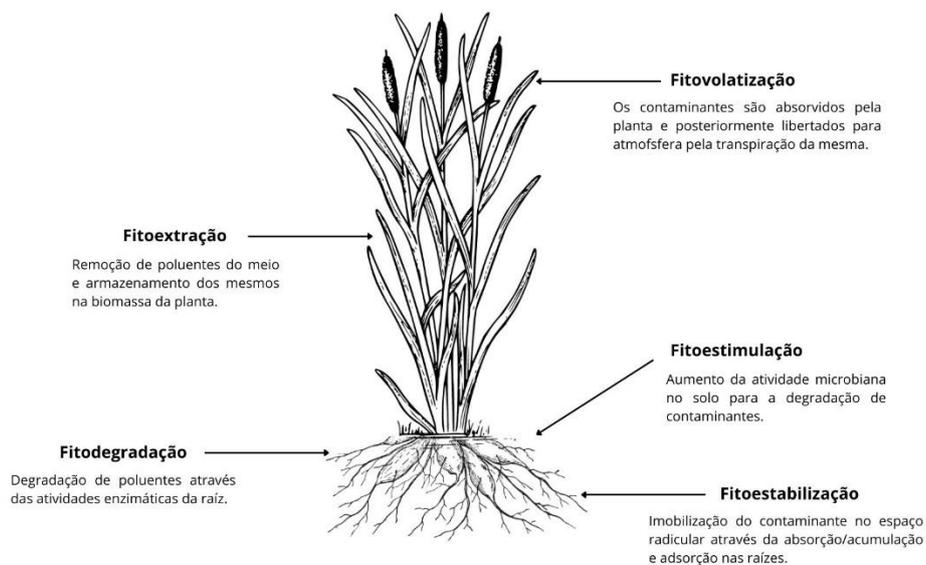


Figura 3. Mecanismos de fitorremediação de contaminantes emergentes e o seu local de atuação. Adaptado de (Thomas et al., 2022).

Cada mecanismo de fitorremediação atua de maneira diferente sob os poluentes presentes.

1. **Fitovolatilização:** A Fitovolatilização é um processo no qual ocorre a adsorção e a incorporação do poluente no tecido da planta, e uma posterior volatilização do mesmo para a atmosfera, através da transpiração da planta (Lamego & Vidal, 2007). Esta técnica pode ser utilizada para compostos orgânicos voláteis e para metais voláteis. Ao ser removido por completo o contaminante do local, não há necessidade de realizar a colheita da planta e de um posterior tratamento. Contudo, como no caso do mercúrio, que é altamente tóxico (Hg^{2+}) (Yahya, 2014), a

fitovolatilização mostra-se perigosa, pois o poluente emitido durante a fitovolatilização é libertado na atmosfera, o que pode ser considerado um risco e uma nova fonte de poluição (Y. M. Li et al., 2003).

2. **Fitoextração:** A Fitoextração consiste na remoção de contaminantes do meio envolvente e o seu posterior armazenamento nos tecidos das plantas, podendo ocorrer a nível das raízes, rebentos ou da biomassa acima do nível do solo (Rai, 2018). As plantas hiperacumuladoras apresentam um bom desempenho na fitoextração, devido à sua capacidade de absorver grandes quantidades de contaminantes, nomeadamente metais (Padmavathiamma & Li, 2007). Os metais podem ser transformados em frações metálicas relativamente estáveis, diminuindo a sua biodisponibilidade e ecotoxicidade. Esta técnica pode ser dividida em 2 métodos: Fitoextração contínua e Fitoextração induzida. A fitoextração contínua utiliza plantas endémicas com aptidões naturais para acumular elevados teores de metais. A fitoextração induzida aumenta a capacidade de acumulação de metais através da adição de substâncias químicas. O potencial da fitoextração é reforçado por plantas com elevada taxa de crescimento e sistema radicular mais profundo (Nedjimi, 2021). O desempenho da fitoextração depende de vários fatores, como propriedades físico-químicas do solo, biodisponibilidade de metais e condições climáticas (Patra et al., 2020).
3. **Fitoestabilização:** Na Fitoestabilização os contaminantes são estabilizados por absorção e acumulação nos tecidos das plantas, adsorção nas suas raízes ou precipitação no espaço radicular. Deste modo o movimento dos poluentes é contido, evitando a sua migração para as águas subterrâneas, ou contaminação de solo adjacente (Nedjimi, 2021).
4. **Fitodegradação:** A Fitodegradação é a degradação dos poluentes através de processos metabólicos a nível da planta, mas também através da atividade enzimática da raiz da planta (Nedjimi, 2021). A região em torno das raízes é ambiente propício para populações microbianas naturais ou inoculadas, que por sua vez degradam compostos orgânicos para a sua nutrição e obtenção de energia, através de enzimas produzidas (Jones, 2005). Enzimas como as dealogenase, oxigenase, e reductase, têm a capacidade de degradar compostos que contêm contaminantes emergentes presentes no interior das plantas (Black, 1995).
5. **Fitoestimulação:** A Fitoestimulação consiste no aumento da atividade microbiana no solo proporcionando a degradação de contaminantes (Lamego & Vidal, 2007). Esse tipo processo

tem sido vantajoso na limpeza de ambientes contaminados por compostos orgânicos hidrofóbicos, pois estes não podem ser absorvidos pela planta, sendo degradados por microrganismos presentes no solo (Pires et al., 2003). De modo que a fitorremediação tenha resultados mais promissores, as plantas utilizadas devem apresentar um sistema radicular bem desenvolvido, denso e profundo para proporcionar um melhor ambiente para os microrganismos (Coutinho et al., 2015). Gomes et al., 2013

3.1.1. Wetlands

As *Wetlands* são sistemas de tratamento de água contaminadas que utilizam processos naturais, como leitos ou canais pouco profundos com plantas aquáticas e os seus microrganismos associados, de modo a melhorar a qualidade da água (Choudhary et al., 2011). A construção de *wetlands* para fins de tratamento em águas poluídas, apresenta ser uma alternativa de baixo custo em termos de manutenção, funcionamento e construção (Chung et al., 2008). Neste sistema de tratamento de águas, podem ser utilizadas diversas espécies de plantas, nomeadas de macrófitas. As macrófitas aquáticas possuem uma grande variedade de espécies desde macroalgas até angiospermas (Filho et al., 2015). Podem ser classificadas quanto ao seu local de fixação ou posição no ecossistema, sendo:

- **Semiaquáticas**, com a capacidade de viver tanto em áreas alagadas, como fora da água;
- **Emergentes**, encontram-se fixadas em sedimento. Podem desenvolver-se parcialmente submersas ou parcialmente fora de água;
- **Flutuantes fixas**, fixa no substrato e caule, ramos e folhas flutuantes. **Flutuantes livres**, não se encontra fixa, a raiz é flutuante);
- **Submersas fixas**, enraizada no fundo e totalmente submersa. **Submersa livre**, a sua raiz não se encontra fixa, mas totalmente submersa, apresenta grande mobilidade;
- **Epífita**, não se encontra fixa e instala-se sobre outras plantas (Filho et al., 2015).

Na figura 4, vemos representado esquematicamente a localização de cada tipo de macrófita aquática. Deste modo, diferentes espécies atuam sobre diferentes poluentes em diferentes locais da “wetland” para que toda a área seja coberta por tratamento. As raízes das plantas desempenham um papel crucial, são o órgão de primeiro contacto com águas contaminadas e responsáveis por absorver e transportar o poluente para o resto dos órgãos da planta. São o órgão com maior potencial de acumulação de metais nas macrófitas aquáticas (Rocha et al., 2014).

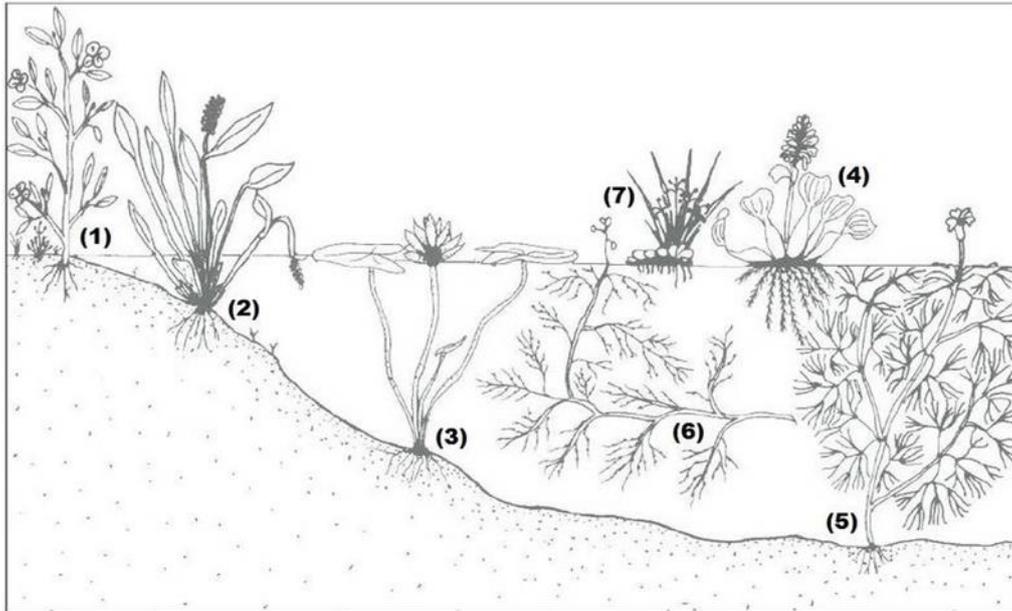


Figura 4. Local de fixação de diferentes macrófitas aquáticas. (1) Semiaquática; (2) Emergente; (3) Flutuante fixa; (4) Flutuante livre; (5) Submersa fixa, (6) Submersa livre e (7) Epífita. Extraído de Filho et al. (2015).

As *Constructed wetlands* (CW) visam ser um aperfeiçoamento das *wetlands* que ocorrem de forma natural, com o objetivo de aumentar as capacidades de fitorremediação. Englobam uma variedade de processos que envolvem vários elementos como a água, o solo, a fauna, a flora, microrganismos e o ambiente envolvente (DuPoldt et al., 1996).

Apresentam diversos designs aplicados à necessidade da massa de água a ser tratada e ao local em questão, assim como ao contaminante em questão. Existem várias espécies utilizadas nas CW, cada espécie desempenha um papel diferente. As espécies mais conhecidas são a *Phragmites australis*, *Iris pseudacorus*, *Juncus effusus* e *Typha angustifolia* (Hernández-Pérez et al., 2021; Lei et al., 2022).

Existem diversos tipos de CW que podem ser classificados de acordo com o parâmetro de fluxo de água, sendo de superfície ou de subsuperfície e CW classificadas como híbridas que englobam ambos os fluxos. Por sua vez os fluxos de subsuperfície podem ainda ser sub-categorizados em fluxo vertical e fluxo horizontal. A figura 5 representa de forma esquemática a classificação das *wetlands* por fluxo de água.

As CW, com fluxo de superfície, consistem em bacias ou canais, com substrato para suportar a vegetação enraizada e a água corrente a baixa velocidade. A presença de obstáculos como caules e o lixo proveniente das plantas, regulam o fluxo de água. Um fluxo de subsuperfície traduz-se numa bacia impermeável, com um substrato poroso de modo a que o nível da água permaneça abaixo da parte superior do substrato (DuPoldt et al., 1996).

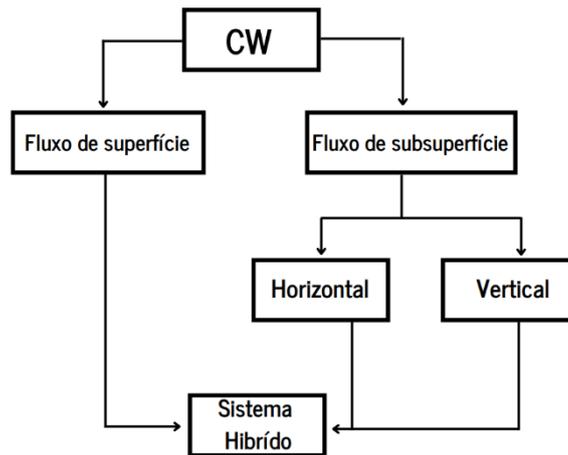


Figura 5. Classificação das wetlands construídas para tratamento de águas residuais através do fluxo da água. Adaptado de Bilal (2019).

As CW apresentam vantagens para além do seu objetivo inicial, a fitorremediação. Estas estruturas podem ter um papel importante no combate às alterações climáticas pois são boas fontes de sequestro de carbono, assim como na manutenção e criação de habitats (De Klein & Van der Werf, 2014). As zonas húmidas naturais albergam uma grande diversidade de seres vivos sendo importante a criação de habitats para o combate à perda de habitat por ação antrópica (Gibbs, 2000; Zhang et al., 2020).

3.2. Análise SWOT

A ferramenta de análise SWOT permite perceber e identificar as forças, fraquezas, oportunidades e as ameaças da técnica fitorremediação. Esta ferramenta é útil, pois permite constatar se a implementação desta técnica é benéfica na situação estudada.

As forças que esta técnica apresenta são:

- Consistir num sistema natural de filtragem e bombeamento movido a energia solar. Este método tem uma grande aceitação pública, sendo aplicado vastamente (Wei et al., 2019);
- Técnica pouco dispendiosa e eficaz, quando comparada com outras técnicas de remediação física (Da Silva et al., 2019);
- Destruição e desestabilização mínima do ecossistema envolvente, baixo impacto ambiental e estética favorável. Melhoria do ambiente presente a nível ecológico (Angle & Usda-ars, 2007);
- Criar benefícios ambientais, como controle da erosão do solo, sequestro de carbono e melhoria da qualidade do ar. Apresenta um impacto positivo ao nível socioeconómico ao diversificar a

manufatura regional com novos produtos que empregam mão de obra local, criando deste modo uma indústria de valor agregado (H. I. Gomes, 2012);

- Produção de resíduo vegetal reciclável rico em metal, com uma aplicabilidade ampla de metais tóxicos e radionuclídeos (Nanda Kumar et al., 2002). Podem ocorrer a recuperação de metais da biomassa da planta, quando esta tem a capacidade de bioacumulação, reduzindo a geração de resíduos perigosos (Raskin et al., 1997) .

As fraquezas que a técnica apresenta são as seguintes:

- Aplicação da técnica limitada, não apresenta a mesma capacidade de remoção para todos os compostos (Odoh et al., 2019);
- A fitorremediação apresenta ser um processo de remediação de longo prazo, quando comparada com processos físico-químicos (Cunningham et al., 1995);
- Apresenta uma área de remediação condicionada, pode ser avaliada pelo tamanho das raízes da planta (Van Nevel et al., 2007);
- A planta a ser utilizada no local de contaminação deve ser nativa do ecossistema onde ocorre a fitorremediação, de modo a não causar efeitos negativos na biodiversidade existente (Licht & Isebrands, 2005);
- As plantas a serem utilizadas devem possuir características específicas de modo a melhorar a eficiência de assimilação de contaminantes (Clemens et al., 2002).

As oportunidades que a técnica demonstra são:

- A fitorremediação pode ser combinada com outro tipo de tratamentos para aumentar a sua eficiência de remoção de poluentes (Marchiol et al., 2004);
- Otimiza processos naturais do solo, como a areação, drenagem, proteção contra a erosão e melhorias na microbiota do solo (Dickinson, 2000).

As ameaças que esta técnica apresenta são:

- Descarte das plantas após os processos de fitorremediação (Sas-Nowosielska et al., 2004);
- Acumulação de metais nas plantas (Van Nevel et al., 2007);
- Os contaminantes que são altamente solúveis em água podem lixiviar fora do alcance da raiz e percolar o solo até zonas mais profundas (Cunningham et al., 1995);
- A textura do solo, concentração de poluentes, salinidade, pH e a presença de outras toxinas devem estar dentro dos limites de tolerância da planta (Cunningham et al., 1995).

3.3. *Phragmites australis*

A planta utilizada para a realização deste estudo foi a *Phragmites australis*, tendo como nome comum “caniço”, representada na Figura 6. Esta planta varia na sua altura, entre 1 a 4 m, suportada por um sistema de rizomas extenso e lenhoso, com presença de estolhos, de onde são originados os rebentos da planta (Fig. 7 e Fig. 8) (Biorede, 2021).

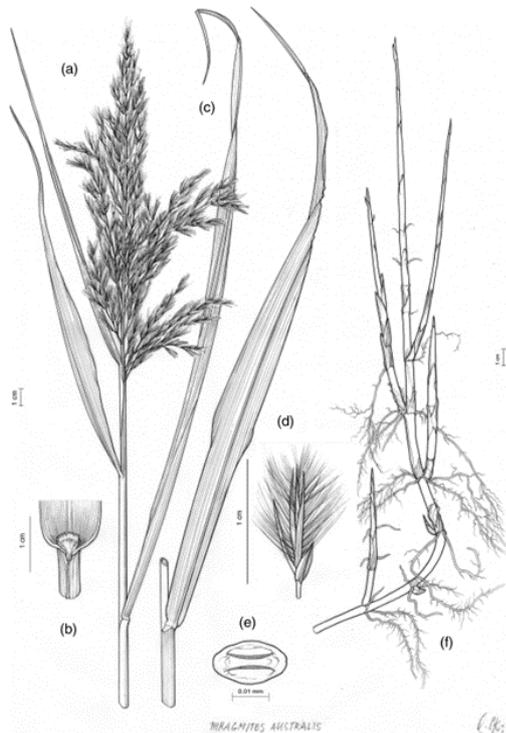


Figura 6. Morfologia típica dos *Phragmites australis* mostrando (a) panícula, (b) bainha foliar contendo ligula com franjas, (c) lâmina foliar, (d) espigão, (e) estoma e (f) rizomas horizontais e verticais com raízes. Extraído de: Packer et al., 2017.



Figura 7. Rizoma da *Phragmites australis* com a presença de estolhos, local de onde nascem novas redes de raízes e rebentos.

A pluma (Fig. 9) pode atingir os 50 cm de comprimento, e apresenta uma forma ovoide, densa a frouxa, sendo frequentemente acastanhada ou purpúrea (Biorede, 2021) Os colmos são eretos, podendo ser simples ou ramificados. As folhas apresentam uma distribuição alternada, sendo largas e lineares, e maiores na parte superior da planta. Possuem uma lígula constituída por uma delimitação de pelos longos, brancos e sedosos. A bainha é cilíndrica. A época de floração ocorre entre julho a setembro. As suas flores formam uma pluma constituída por espiguetas com 3 a 7 floras, sendo a inferior masculina e as restantes hermafroditas.



Figura 8. Rede de raízes densa formada pela *Phragmites australis*.



Figura 9. *Phragmites australis* no habitat natural, ria de Aveiro 2022.

3.3.1. Habitat

A *Phragmites australis* encontra-se dispersa por todos os ecossistemas pantanosos do mundo, em ambientes de estuário, margens de rio e ambientes húmidos. O seu local de origem abrange várias regiões geográficas ao longo de um gradiente latitudinal, que vai desde o Norte da Suécia até à Península Ibérica, sendo considerado nativo na Europa. Esta espécie apresenta três grupos filogeográficos principais (Fig. 10) consoante a região onde se encontra, que diferem no tempo de crescimento, morfologia dos rebentos e atribuição de biomassa (Hansen et al., 2007).

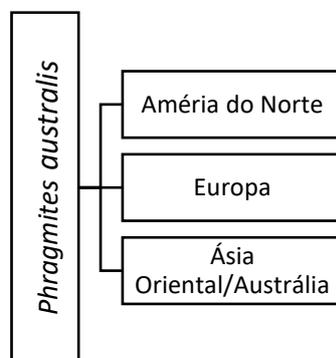


Figura 10. Grupos filogeográficos principais. Extraído de Eller et al. (2017).

Nos continentes, América e Oceânia, esta espécie pode apresentar variações genéticas que são consideradas não-nativas, e que apresentam um comportamento negativo perante o ecossistema envolvente. A figura 11 representa a distribuição mundial da *Phragmites australis* e o seu estatuto em cada região.

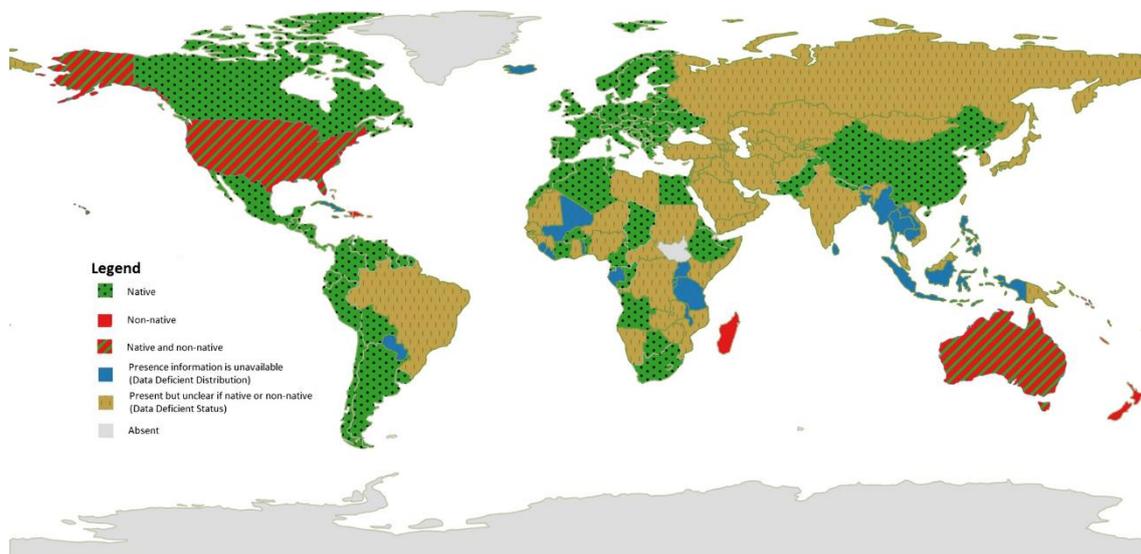


Figura 11. Distribuição mundial da *Phragmites australis* ao nível de país, com informação sobre o estatuto nativo ou não nativo, com base nos dados atualmente disponíveis. Extraído de: (Packer et al., 2017).

Em Portugal encontra-se distribuída por todo o território, com exceção nas zonas de elevada altitude. A *Phragmites australis* trata-se de uma planta macrófita, planta aquática visível a olho nu que habita em ambientes húmidos a ambientes submersos (Biorede, 2021). Esta espécie desenvolve-se numa variedade de substratos, como solos inundados, areias litorais, lamaçal e outros substratos onde o lençol freático está presente em toda a raiz e no mastro do rizoma (Packer et al., 2017).

3.3.2. Ecologia

A *Phragmites australis* apresenta comportamentos diferentes consoante a região e habitat onde se encontra inserida, pois existem variações genéticas consideradas invasivas, e por sua vez têm efeitos negativos no ecossistema envolvente. Esta espécie é uma forte concorrente dentro do seu nicho de habitats, sendo mais competitiva em planícies com água pouco profunda, como pântanos e salinas. A eutrofização deste tipo de habitats, devido a atividades antropogénicas aumentou a competitividade da *Phragmites australis*, devido à perda de biodiversidade existente (Packer et al., 2017).

Existe uma grande variedade de estudos sobre o potencial invasivo que a *Phragmites australis* apresenta no continente americano, nomeadamente nos Estados Unidos da América. A subespécie nativa (*P.*

australis ssp. *americanus*) encontra-se presente nas zonas húmidas da América do Norte, contudo, a subespécie não nativa e invasiva (*P. australis* ssp. *australis*) foi introduzida na América do Norte a partir da Europa antes de 1900 (Oh et al., 2022). Segundo McCormick et al, as populações de *Phragmites australis*, na baía de Chesapeake, alteram os padrões de biodiversidade e as teias alimentares em zonas húmidas estuarinas, assim como os habitats adjacentes inter e sub-marés, sendo necessário uma gestão de território eficaz, de modo a que as auctotones não desaparecessem (McCormick et al., 2020).

Na Europa, a *Phragmites australis* não apresenta um comportamento invasivo, sendo caracterizada como uma espécie de transição entre zonas de águas abertas a hidroseral. Possui um papel importante no ecossistema e deve ser considerada a sua conservação, pois é responsável pela proteção costeira, pela filtragem da água e pela mitigação da erosão nos leitos dos habitats (Kiviat, 2013; Roberts, 2000). Esta espécie alberga ainda uma grande diversidade de insetos, é hospedeira de diversas espécies de seres vivos, fornecendo também um habitat único para algumas comunidades de aves (Packer et al., 2017).

Durante a utilização das instalações da Phytoclean, para a elaboração do presente estudo, foi possível verificar que as charcas (nome denominado para as CW), que possuíam vários elementos da espécie *Phragmites australis*, apresentavam uma comunidade de fauna diversa. As imagens seguintes 12, 13, 14, 15 e 16, comprovam alguma da biodiversidade observada no decorrer do estudo.



Figura 12.Inseto presente na folha de *Phragmites australis*.



Figura 13.Louva-a-Deus europeu, *Mantis religiosa*.

Os tritões observados encontram-se documentados nas Figuras 14 e 15. Estes animais são também indicadores de qualidade de água, uma vez que são muito sensíveis a alterações ambientais.



Figura 14. Tritão-marmorado, *Triturus marmoratus* (Latreille, 1800).



Figura 15. Tritão-de-ventre-laranja, *Triturus boscai* (Lataste, 1879).

Estas CW, que possuíam grandes redes de raízes, eram habitat de vários anfíbios, como rãs (Fig.16) e tritões, assim como de pulpas de libélula (Fig. 17). Estas últimas, são um indicador de qualidade da água (Oertli, 2008) pois são insetos bastantes suscetíveis à poluição, indicando desta forma, que a água presente na charca usufrui de boa qualidade.



Figura 16.Rã-verde, *Rana perez*.

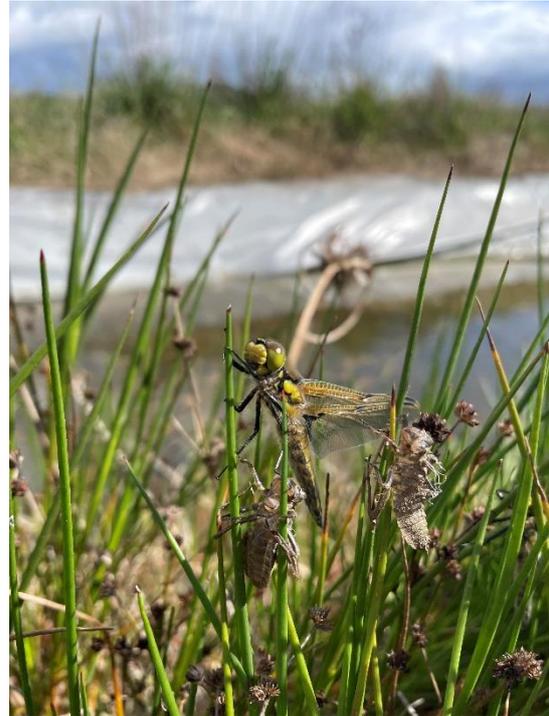


Figura 17.Libélula na última etapa do ciclo de vida, após sair do exosqueleto.

3.3.3. Potencial de Fitorremediação

As plantas utilizadas como agentes de fitorremediação, devem ter a capacidade de adaptação adequada ao solo e às condições climáticas dos locais contaminados e possuir uma alta tolerância às condições de stress. Características como um bom sistema de raízes, crescimento rápido e grande quantidade de biomassa, são essenciais para o potencial de fitorremediação da planta (Abubakar et al., 2014). A *Phragmites australis* apresenta as características anteriormente enumeradas.

Esta é uma das macrófitas mais estudadas para a remoção de poluentes do meio aquático (Milke et al., 2020). Apresenta um bom desempenho na fitorremediação de locais com concentrações elevadas de Elementos Potencialmente Tóxicos (PTE) e apresenta a capacidade de acumular grandes concentrações de metais e nutrientes na sua biomassa acima e abaixo do solo (Packer et al., 2017). Esta espécie é classificada como acumuladora, pois consegue acumular grandes quantidades de metais nas suas raízes (Cicero-Fernández et al., 2016; Rezania et al., 2019a). Tende a libertar os iões metálicos em excesso por transpiração, de modo a reduzir as concentrações tóxicas nos tecidos foliares (Burke et al., 2000). Os autores Rzymiski et al. (2014), verificaram a acumulação de Cr, Cd, Cu, Co, Fe, Pb, Mn, Ni, e Zn nas raízes de *Phragmites australis*, como a translocação de Cd e Pb nas suas folhas. Lei et al. (2022),

realizaram um estudo com várias plantas macrófitas, com o objetivo de remover vários micro-poluentes dos sistemas aquáticos. Obtiveram resultados promissores para a *Phragmites australis*, com quase 100% de eficiência de remoção a 21,5 °C após 21 dias de incubação, e 90% de remoção após os primeiros 7 dias (Lei et al., 2022).

A *Phragmites australis* apresenta a capacidade de crescer e desenvolver-se em ambientes agrestes. Pode crescer em ambientes contendo dois ou mais metais, e a exposição a um metal altera a sua disposição do outro metal, conduzindo a distribuições mais elevadas acima do solo (Weis et al., 2004). Esta espécie apresenta uma boa capacidade de absorção de metais devido aos seus tecidos específicos e mecanismos de defesa, como a estimulação de antioxidantes (Ding et al., 2021).

Através da análise da literatura existente sobre a capacidade de fitorremediação da *Phragmites australis*, os autores Milke et al. (2020) desenvolveram um gráfico (Fig. 18) no qual se encontra marcado a disposição de vários metais nos diferentes órgãos da planta. Os elementos marcados a vermelho, são os considerados pelo Decreto- Lei nº236/98, elementos que levam à deterioração de massas de água superficiais.

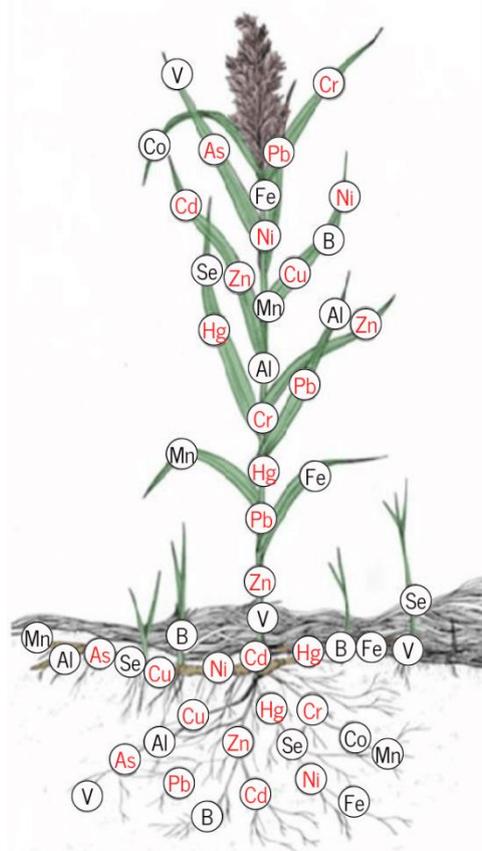


Figura 18. Disposição de vários metais na *Phragmites australis*. Adaptado de Milke et al. (2020).

4. Metodologia

O estudo realizado envolveu a recolha e análise de amostras de efluentes mineiros na escombreira da mina de Valdarcas, de modo a caracterizar o comportamento dos contaminantes presentes nos efluentes e a sua possível dispersão para o rio Coura. A colheitas de amostras visaram ser representativas do local em estudo.

Este capítulo pretende descrever a metodologia utilizada e as técnicas aplicadas nas várias fases do estudo: o trabalho de campo, a realização dos ensaios piloto e o trabalho laboratorial.

4.1. Amostragem e tratamento de amostras

A amostragem do efluente mineiro utilizado decorreu em dezembro de 2021, no ribeiro do Poço Negro e rio Coura. Foram definidos 6 pontos de amostragem distintos de modo a obter uma caracterização completa do efluente mineiro, assim como da sua possível influência e interação com o rio. Na figura 19 encontram-se representados os pontos de amostragem; V4, V4w, V7, V9, C1 e C4.

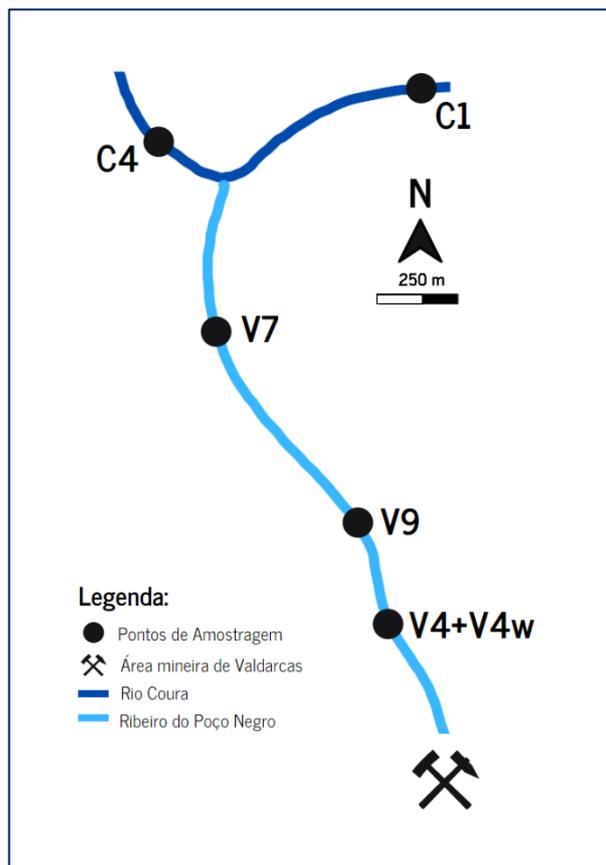


Figura 19.Esquema representativo da localização dos pontos de amostragem.

No ponto de amostragem V4 foram recolhidas 2 amostras: V4 e V4w. A amostra V4w foi recolhida numa zona de maior profundidade, com características de *Wetland*, de modo a obter uma maior quantidade de amostra para utilização nos ensaios piloto.

A figura 20 e 21 corresponde ao ponto de amostragem V4w, onde foram reservados cerca de 80 L de amostra, para futura utilização nos ensaios piloto, e efetuadas medições dos parâmetros físico-químicos da água. Neste ponto foi possível identificar várias características de drenagem ácida como:

- ✓ Presença de matéria em suspensão
- ✓ Cor ocre devido aos precipitados ricos em ferro
- ✓ Presença de algas acidófilas
- ✓ Eflorescências salinas
- ✓ Hidróxidos de ferro



Figura 20. Ponto de amostragem V4w.

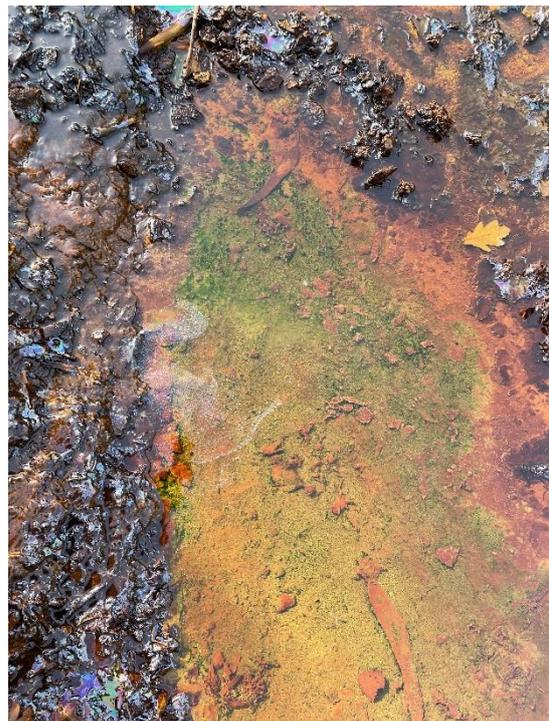


Figura 21. Água presente no local de amostragem de V4W com características de drenagem ácida.

Em todos os pontos de amostragem colheu-se uma amostra de 500 mL em frasco de polietileno de alta densidade. Adicionalmente, em cada local obteve-se também uma subamostra de 50 mL, para determinação de metais totais, filtrada com filtro seringa de porosidade 0.22 μm . Posteriormente foi adicionado HNO_3 , 65 % *suprapur Merck*, de modo a acidificar a amostra a um pH inferior a 2, permitindo a sua preservação e impedindo ocorrência de reações bioquímicas (Standard Methods 3010B) (Fig. 22).

A colheita das amostras foi realizada na parte superficial da escorrência. Em cada ponto foram analisados os parâmetros físico-químicos, medidos *in situ*, através do equipamento portátil multiparamétrico da marca Orion e de um medidor de potencial redox (Fig. 22).



Figura 22. Adição de ácido na amostra de modo a preservar as suas características.



Figura 23. Medição de parâmetros físico-químicos *in situ*.

As amostras recolhidas foram devidamente armazenadas e identificadas em frascos e posteriormente transportadas para o laboratório em condições de refrigeração e protegidas da luz solar. Foi recolhido no local cerca de 80 L de água para a realização dos ensaios piloto.



Figura 24. Recolha de amostra no ponto V4w.

4.2. Ensaio piloto

Este evento debruçou-se na realização de dois ensaios piloto distintos, um com o efluente filtrado e outro com o efluente original. Esta distinção teve como objetivo perceber o impacto da presença de material particulada e de coloides como um fator importante de toxicidade em águas de drenagem ácida e no tratamento de um efluente mineiro por fitorremediação. A realização dos ensaios piloto decorreu em quatro fases distintas: sendo a primeira fase de colheita de água da mina de Valdarças; a segunda fase a filtração das amostras da água recolhidas; a terceira fase a preparação das plantas utilizadas, *Phragmites australis*, com a montagem dos ensaios piloto (que decorreu nas instalações da empresa Phytoclean); a quarta fase, de análises, resume-se ao trabalho laboratorial que decorreu essencialmente no laboratório de águas do Departamento de Ciências da Terra da Universidade do Minho.

4.2.1. Preparação dos ensaios piloto

Posteriormente à recolha do efluente, realizou-se a fase de preparação dos ensaios piloto que incidiu inicialmente na preparação das plantas e filtração de parte do efluente recolhido. Esta etapa, decorreu nas instalações da Phytoclean, com início em fevereiro de 2022. A multiplicação vegetativa foi efetuada através de plantas adultas existentes nas *CW* exteriores da Phytoclean (Fig. 25), e colocadas em paletes de cuvetes com um solo de mistura conhecida e controlada, rico em matéria orgânica.

Os rebentos exigiram uma preparação delicada, pois são sensíveis e partem facilmente. Deste modo, a preparação dos mesmos requereu a utilização de tesoura de poda para cortar as raízes envolventes das plantas e o rizoma principal, para que fosse possível o envasamento na cuvette. O rizoma principal pode dar origem a mais do que um rebento, como é possível verificar na Figura 26.

Após o envasamento estar completo, as plantas permaneceram em estufa por alguns meses, com temperatura e humidade controladas, de forma a amplificar o seu desenvolvimento.

No dia 3 de maio de 2022 deu-se início à preparação dos ensaios piloto em si. Para a sua preparação foi necessário a utilização das plantas previamente tratadas, a água recolhida na mina de Valdarças (40 L filtrados e 40 L não filtrados), e as estruturas onde foram montados os ensaios. Foram realizados dois ensaios piloto com águas diferentes: uma água previamente filtrada em laboratório e outra com os coloides em suspensão (água não filtrada).



Figura 25. Planta adulta *Phragmites australis*, em preparação para a remoção de rebento.



Figura 26. Rizoma da planta adulta onde crescem os rebentos.

Cada ensaio foi representado por 3 réplicas, onde foram colocadas cerca de 20 espécimes de *Phragmites australis* por réplica, como se encontra esquematizado na figura 27. A réplica de controlo consistiu em cusetes de *Phragmites australis*, que permaneceram na estufa durante o mesmo período do ensaio e que não tiveram contacto com a AMD.

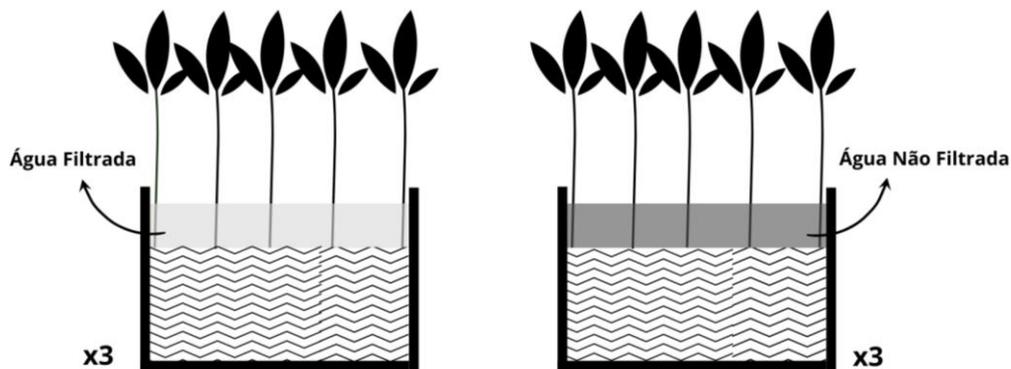


Figura 27. Esquema representativo dos ensaios piloto. Adaptado de Rodrigues (2021).

A montagem do ensaio piloto deu-se primeiramente, através da seleção de plantas com o mesmo estado de desenvolvimento e um bom sistema radicular (Fig. 28). Posteriormente foi adicionado 10 L de água em cada réplica. As preparações permaneceram na estufa, expostas a condições de temperatura e humidade controladas.



Figura 28. Planta jovem retirada da cuvete para a utilização no ensaio.

A monitorização dos ensaios piloto foi estabelecida para 21 dias, onde foi efetuada a medição de parâmetros físico-químicos diários em todas as réplicas, e o registo fotográfico sempre à mesma hora do dia (12:00 horas) (Fig. 29 e Fig. 30). Os parâmetros físico-químicos medidos foram os seguintes: pH; temperatura; sólidos totais dissolvidos; oxigénio; potencial redox e a condutividade elétrica, através do equipamento HQd Field Case da marca Hach. A temperatura presente na estufa e a sua humidade foram também registadas através de equipamento próprio existente na Phytoclean (sonda de humidade e temperatura HTX20-FTS-502 e controlador de temperatura e humidade NV Proclim 20). Estipulou-se a recolha de água de cada uma das réplicas dos ensaios piloto, ao 7º dia de monitorização e ao 21º, de modo a perceber o comportamento dos elementos potencialmente tóxicos (PTE) existentes, assim como dos sulfatos.



Figura 29. Medição parâmetros em situ na Phytoclean.

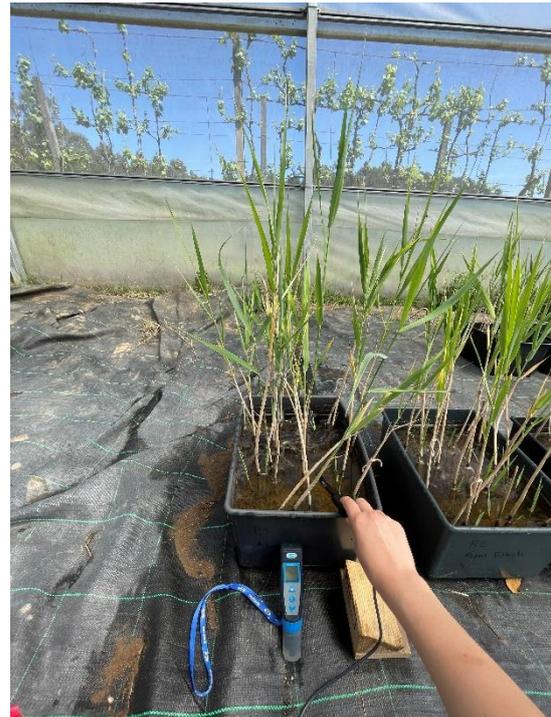


Figura 30. Medição dos parâmetros físico-químicos diários.

4.3. Trabalho laboratorial

4.3.1. Filtração das amostras

As amostras foram filtradas, a vácuo, cerca de 40 L de amostra da água da escombreira da mina de Valdarcas (Fig. 31).



Figura 31. Filtração em vácuo da amostra V4w.

Esta testou-se com dois filtros diferentes, um filtro de 0,22 μm e um de 0,45 μm . Como a velocidade de filtração era idêntica, foi escolhido o filtro de 0,22 μm de modo a retirar uma maior quantidade de coloides em suspensão do efluente recolhido. Os filtros foram trocados de 500 em 500 mL, aproximadamente.

Verificou-se diferenças na velocidade de filtração: nos primeiros 200 mL a velocidade de filtração era superior comparativamente aos restantes 300 mL de amostra, ocorrendo num regime de conta gotas. Isto deveu-se ao facto de o filtro colmatar, devido à elevada presença de matéria particulada, descrito na figura 32.

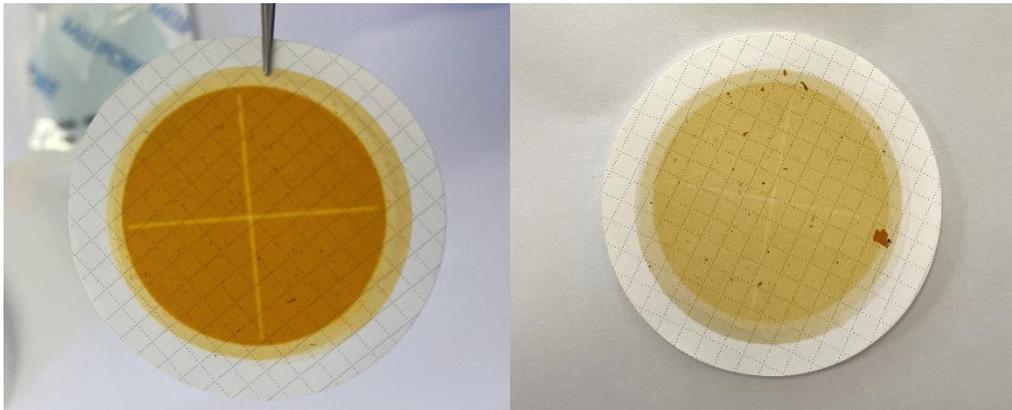


Figura 32. Filtros de 0,22 μm após a filtração de 500 ml de amostra.

4.3.2. Determinação da alcalinidade/acidez

As amostras C1 e C4 foram submetidas a ensaios de alcalinidade por apresentarem um $\text{pH} > 4$. Para a determinação da alcalinidade total, foi utilizado o método standard 2320 A, como titulante ácido clorídrico, HCl, e como indicador o verde de Bromocresol. Inicialmente utilizou-se HCl com molaridade de 0,01 M, contudo o volume equivalente obtido foi demasiado baixo, optando-se então por usar HCl com molaridade de 0,001 M. A figura 33 representa a tonalidade obtida após a titulação estar completa, uma cor amarelada.



Figura 33. Titulação para a determinação da alcalinidade total.

Para o resultado da alcalinidade total das amostras, o volume equivalente obtido na titulação é substituído na seguinte fórmula.

$$\text{Alcalinidade Total} = \frac{V_{\text{eq}} \times M_{\text{HCl}}}{V_{\text{amostra}}} \times M_{\text{CaCO}_3} \times 10^3$$

De modo a determinar a acidez total das amostras, foram realizados ensaios de determinação da acidez por volumetria, utilizando o método standard 2310 B. As amostras foram submetidas a um pré-tratamento com peróxido de hidrogénio, de modo a que ocorresse a oxidação dos metais. Como titulante foi utilizado o hidróxido de sódio (NaOH), e como indicador a fenolftaleína. As amostras submetidas a análise da acidez foram a V4, V4w, V7 e V9, pois apresentavam pH inferiores a 4. As amostras V4, V4w e a 1ª réplica da V9 utilizaram NaOH com molaridade de 0,1 enquanto as restantes utilizaram molaridade de 0,001.

Para o resultado da acidez total das amostras, o volume equivalente obtido na titulação é substituído na seguinte fórmula.

$$\text{Acidez Total} = \frac{V_{\text{eq}} \times M_{\text{NaOH}}}{V_{\text{amostra}}} \times M_{\text{CaCO}_3} \times 10^3$$

4.3.3. Análise de sulfatos por Turbidimetria

As amostras V4, V4w, V7 e V9 foram analisadas por turbidimetria para a quantificação dos sulfatos presentes, através do método Standard 4500-SO4-2 E. O íão sulfato (SO_4^{2-}) precipita na presença do cloreto de bário. A absorvância de luz da suspensão de sulfato de bário é medida pelo equipamento, turbidímetro, e a concentração do íão sulfato é determinada através da leitura de uma curva padrão (Carvalho, 2011). Foi utilizado cerca de 25 mL de cada amostra para a análise de sulfatos e o equipamento utilizado foi o turbidímetro CyberScan IR Turbidimeter TB1000, da marca Eutech Instruments (Fig. 34).



Figura 34. Turbidímetro utilizado na quantificação dos sulfatos presentes nas amostras.

4.3.4. Análise da Clorofila

A clorofila desempenha um papel importante nas funções essenciais da planta. É o pigmento que confere a cor verde e é essencial para a fotossíntese, que por sua vez vai fornecer alimento e energia para a planta. Para além da qualidade e quantidade de luz, a produção e atividade da clorofila é também influenciada pela nutrição mineral e metabolitos químicos produzidos no sistema vegetal da planta (Ahmad et al., 2018). Realizou-se a análise da clorofila de ambos os ensaios piloto assim como das plantas de controlo, de modo a perceber o impacto da exposição da planta a PTE. A análise da clorofila decorreu após a monitorização dos ensaios piloto estar concluída. Foram recolhidas folhas, de cada

réplica de ambos os ensaios piloto, que caracterizasse de forma representativa as folhas existentes em cada réplica. Após a colheita, estas permaneceram guardadas a uma temperatura baixa e privadas de luz, de forma a evitar mais reações fotossintéticas.

A análise da clorofila foi realizada através de espectrofotometria. Foi utilizado um espectrofotômetro da marca pg instruments, do modelo UV/VIS Spectrometer T70. Este aparelho mede a intensidade da luz que passa através de uma solução de amostra numa cuvete, e compara-a com a intensidade da luz antes de passar através da amostra. A técnica é vantajosa pois permite a quantificação da clorofila através dos picos de absorção obtidos.

Para a análise da clorofila foi necessário tratar a amostra, as folhas das *Phragmites australis*. A quantidade de amostra definida para cada réplica foi cerca de 2 g de folhas, que foram pesadas e posteriormente moídas num almofariz com a ajuda de um pilão (Fig. 33). De seguida foi adicionado 20 mL de acetona a 80%. As amostras foram incubadas 24 horas a 4°C no escuro. Não foi necessário realizar centrifugação, pois a parte sólida estava depositada, conferindo à parte líquida da amostra a leitura no espectrofotômetro. Foi necessário a diluição da amostra para uma leitura correta, utilizando 2 mL do preparado inicial para um volume final de 10 mL, que era preenchido com acetona a 80% (Fig.



Figura 33. Almofariz e preparado de folhas.

34).



Figura 34. Amostra de clorofila para leitura no espectrofotômetro.

A absorvância foi medida a 663 e 646 nm. A concentração da clorofila foi calculada posteriormente seguindo as seguintes equações:

$$\text{Chl a} = 12.25 \times A_{663} - 2.79 \times A_{646}$$

$$\text{Ch b} = 21.5 \times A_{646} - 5.10 \times A_{663}$$

4.3.5. Cromatografia iónica

A cromatografia iónica foi utilizada com o objetivo de analisar e quantificar os sulfatos existentes nas amostras C1 e C4. As restantes amostras foram analisadas, relativamente aos sulfatos, por turbidimetria (como referido atrás), devido à especificidade dos efluentes em questão, em concreto a gama de concentrações esperada. O equipamento utilizado encontra-se representado na figura 35.



Figura 35. Equipamento utilizado para análise de sulfatos por cromatografia iónica com suspensão química.

4.3.6. Elementos Potencialmente Tóxicos

A determinação dos PTE presentes nos efluentes, foi realizada através do método analítico ICP-MS (espetrometria de massa por plasma acoplado indutivamente), no laboratório Actlabs (Ontário, Canadá).

5. Resultados e Discussão

Apresentam-se neste capítulo os resultados obtidos neste trabalho e discutem-se os mesmos. Aqui, compilam-se os dados que permitiram a caracterização hidroquímica dos efluentes com características de AMD na zona mineira de Covas - ribeiro do Poço Negro e rio Coura. Estes foram base integrante para a realização dos ensaios piloto efetuados com recurso a técnicas de fitorremediação. Neste sentido, foi avaliado a sua viabilidade, através da monitorização do desempenho das espécies aplicadas, assim como do seu desenvolvimento, aliado aos resultados de remediação obtidos nas diferentes etapas da investigação.

5.1. Propriedades físico-químicas da água - ribeiro do Poço Negro e rio Coura

A caracterização do ribeiro do Poço Negro e rio Coura foi realizada com o auxílio de seis pontos de amostragem, já referidos e identificados no capítulo da metodologia. Estes são: V4, V4w, V9, V7, C4 e C1. Os pontos V4, V4w, V9 e V7 portanto todos os representados pela letra V) aparentam apresentar influência da área mineira de Valdarcas, e os pontos C1 e C4, são representados pela letra C devido a serem pontos no rio Coura. Os parâmetros medidos em campo encontram-se descritos na tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros físico-químicos dos pontos de amostragem medidos *in situ* e Parâmetros Sulfato, Alcalinidade e Acidez total analisados em laboratório para os pontos de amostragem V4, V4w, V7, V9, C1 e C4.

Parâmetros	Pontos de Amostragem						
	V4	V4w	V9	V7	C1	C4	VMA
pH	3.40	3.19	2.88	3.3	5.88	6.43	5.0-9.0
CE (μ S/cm)	1637	2020	1554	615.3	52.29	53.27	-
TDS (mg/L)	804.2	990.4	762.2	302	26.12	26.6	-
Oxigénio (%)	66.6	56.5	89.5	106	99.5	101.7	50
Oxigénio dissolvido (mg/L)	6.90	6.35	9.41	11.33	11.06	11.51	-
Temperatura ($^{\circ}$ C)	12.5	8	12	9.3	9.6	9.3	30
Sulfato (mg/L)	23787	25209	17247	24571	3.35	3.62	250
Alcalinidade	-	-	-	-	6.925	6.163	-

(mg/L CaCO ₃)							
Acidez (mg/L NaOH)	692.5	762.5	403.5	103.5	-	-	-

Como forma de avaliação das massas de água amostradas são estabelecidos, na mesma tabela e segundo o Decreto – Lei nº 236/98, as normas e objetivos de qualidade para águas superficiais.

A tabela revela que o efluente do ribeiro do Poço Negro, caracteriza-se, de modo geral, por apresentar valores de pH baixos. Este resultado pode estar associado à elevada quantidade de sulfuretos que tendencialmente provocam uma diminuição do pH - característica típica de ambientes de drenagem ácida (Teixeira, 2007). O valor mais baixo registado é referente ao ponto V9, com 2.8. Apenas os pontos C1 e C4 estão dentro das normas da legislação, 5.0-9.0. Este resultado pode estar relacionado com o facto de estes últimos pertencerem ao rio Coura e como tal, não fazerem parte do efluente do ribeiro do Poço Negro. Aliado a isso, encontram-se a uma maior distância ao local de possível contaminação. Estes parecem apresentar menor influência dos lixiviados ácidos. Deste modo, os pontos de amostragem V4, V4w, V7 e V9, não respeitam as normas de qualidade exigidas para as massas de água superficiais (Decreto – Lei nº 236/98).

Relativamente à percentagem de oxigénio dissolvido, é possível observar que todos os pontos apresentam concentrações superiores ao VMA. O ponto de amostragem V7, foi o que registou valores mais elevados deste parâmetro, quando comparado com os pontos V4, V4w e V9. Este encontra-se mais afastado do local de contaminação, demonstrando que o oxigénio dissolvido pode tender a aumentar à medida que a distancia ao local de contaminação aumenta. Como seria de esperar, os pontos C1 e C4, apresentam valores de oxigénio mais elevados (11,06 e 11,51%, respetivamente).

A CE parece estar correlacionada com o pH. Com o aumento do pH, a CE tem tendência a diminuir, estando estes inversamente relacionados (Jiménez et al., 2009). É possível que os pontos mais afastados do local de contaminação, V7, C1 e C4, sejam os que apresentam valores de CE mais baixos e valor de pH mais elevados, concordantes com a condutividade medida. O local V4w apresenta o valor de CE mais elevado. Isto pode estar relacionado com o valor de sulfato medido neste ponto. A presença de sulfato está fortemente relacionada com a CE, deste modo é de esperar que o ponto com uma maior concentração de sulfato apresente uma maior CE (Valente et al., 2013), como é o caso do ponto V4w. A concentração de iões dissolvidos na água proporciona o aumento da CE, deste modo os pontos perto

do local de contaminação apresentam uma maior concentração de íões, levando a uma CE mais elevada (Cordeiro et al., 2017). O intervalo de normalidade para a condutividade nos rios é entre 10 e 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Teixeira, 2007). No ribeiro do Poço negro os pontos de amostragem V4, V4w, e V9 ultrapassam estes valores normais.

Os valores de TDS são diretamente proporcionais ao parâmetro da CE (Siqueira et al., 2017). As análises *in situ* confirmam esta afirmação, visto que os pontos com a CE mais elevada apresentam também os valores de TDS mais elevados. O excesso de TDS é tóxico para animais aquáticos tais como peixes, anfíbios e macroinvertebrados (Chen et al., 2021). Os ecossistemas de água doce apresentam valores de TDS relativamente baixos, quando comparado com ambientes salinos ou salobros, sendo menos de 0.5 g/L (Moran, 2018). Todos os pontos de amostragem apresentam valores muito superiores, devido à elevada presença de íões e compostos dissolvidos, muito provavelmente devido à fonte de contaminação.

A concentração de sulfato ao longo dos pontos de amostragem revela que praticamente todas as amostras excedem, em muito, o VMA de 250 mg/L para águas superficiais. A concentração mais elevada é referente ao ponto de amostragem V4w (25209 mg/L). Apenas dois pontos, C1 e C4, pontos estes localizados no rio Coura, apresentam concentrações dentro dos limites legais para as águas superficiais. Seria de esperar que o valor de sulfatos fosse mais baixo para o ponto de amostragem V7, pois é o que se encontra mais distante do local de contaminação, desse modo teria menos influencia dos lixiviados (Gomes et al., 2017). De um modo geral, o ribeiro do Poço Negro apresenta uma elevada quantidade de sulfato no seu percurso, devido à oxidação de sulfuretos das escombreliras da mina (Carvalho, 2011). Os resultados obtidos para o sulfato, vão de encontro com os valores de pH registados, pois as concentrações de sulfato medidas, são bastantes altas.

Quanto à análise da acidez, o valor mais baixo refere-se ao ponto V7, com 103.5 mg/L de NaOH. Este valor pode estar relacionado com a posição do ponto V7 relativamente à área mineira de Valdarcas, pois dos pontos amostrados é o que se encontra mais longe. A concentração mais elevada encontra-se associada ao ponto de amostragem V4w, de onde foi retirada água para a realização dos ensaios piloto. No ponto V4w, como descrito anteriormente, parece apresentar fortes características de drenagem ácida, nomeadamente através da presença de precipitados ocre, que por sua vez podem ser responsáveis pela acidez verificada no local (Gomes, 2021). Por sua vez, os pontos C1 e C4 apresentam alcalinidade, sugerindo o efeito da diluição e outros fenómenos de atenuação natural da acidez.

Apresentando o ribeiro do Poço Negro sinais mais evidentes de contaminação, é exposto na tabela 2, os resultados obtidos relativamente à concentração de alguns PTE existentes nos 3 pontos de amostragem:

V4w, V7 e V9. Estes elementos foram escolhidos por se encontrarem referenciados na legislação e por apresentarem características disruptoras para o ambiente e animais (Gomes & Valente, 2019)

Tabela 2. Concentração de PTE nos pontos de amostragem V4w, V7 e V9 em µg/L. A negrito estão destacados os valores mais elevados de cada elemento face aos pontos de amostragem. (Decreto – Lei nº 236/98).

<i>Parâmetro</i>	<i>VMA</i>	<i>Pontos de Amostragem</i>		
		V4w	V7	V9
<i>As</i>	100 µg/L	78.6	0.94	1.77
<i>Pb</i>	50 µg/L	3.27	1.43	1.24
<i>Cr</i>	50 µg/L	<2	0.7	2.9
<i>Cu</i>	100 µg/L	52.1	36.6	50.3
<i>Hg</i>	1 µg/L	<0.8	<0.2	<0.4
<i>Ni</i>	50 µg/L	129	38.1	97.3
<i>Zn</i>	500 µg/L	686	174	469
<i>Cd</i>	10 µg/L	3.97	1.48	3.79
<i>Al</i>	-	43000	15400	49000
<i>Fe</i>	-	>200000	440	8100
<i>Na</i>	-	7780	6380	6900
<i>Mg</i>	-	11400	4050	9110
<i>Ca</i>	-	85500	28400	79400
<i>W</i>	-	0.94	0.03	<0.04
<i>Si</i>	-	16000	9600	22100
<i>K</i>	-	3390	1110	2370

No que diz respeito aos PTE referenciados no Decreto-Lei para a qualidade das águas superficiais, apenas o ponto V4w apresenta valores de Ni e Zn superiores ao VMA e, o ponto V9 excede apenas nos valores de Ni. O ponto V7 apresenta os valores mais baixos de PTE. De entre os 3 pontos de amostragem, este último é o que se encontra mais distante das escombreliras reativas, não apresentando nenhum elemento acima do VMA.

Dos restantes elementos, destaca-se o Fe, com concentrações superiores ao limite de quantificação do método, de 200000 mg/L. É possível observar, de uma forma quase sistemática, que o ponto V4W é o que apresenta maior concentração de PTE, seguido do ponto V9, sendo o V7 o menos contaminado. O ponto V4W aparenta ser o que se encontra mais afetado pelos efeitos da drenagem ácida. Neste ponto (V4w), observa-se uma maior quantidade de sulfatos, de acidez e uma maior CE. Do ponto de vista visual, parece ser também o mais deteriorado, pois é possível visualizar a presença de algas acidófilas, produtos ocres precipitados.



Figura 36. Sinais de deterioração no ponto v4w.

Os resultados obtidos para as concentrações de PTE confirmam a afirmação anterior. Verifica-se uma diminuição gradual de PTE e da contaminação no geral, à medida que a distancia ao local de contaminação aumenta. Apesar deste último ponto - V7 - representar o colmatar de inputs auferidos pelo sistema mineiro, é-lhe conferido um grau apaziguador, concedido, muito provavelmente, pelo fator de diluição e outros fenómenos de atenuação, como a precipitação de minerais de drenagem ácida. Aqui as neoformações mineralógicas, tais como jarosite e goethite, precipitadas ao longo do canal e a formação de coloides, que podem incluir por vezes partículas nanométricas, podem também estar a reter elementos com características ambientalmente tóxicas (Valente et al., 2021). Este fenómeno foi também observado noutros locais (e.g. Gomes et al., 2018).

5.2. Ensaio piloto de fitorremediação - água filtrada/água não filtrada

Devido ao ponto V4W ter sido o que apresentou uma maior contaminação, de entre os locais amostrados, urge a sua remediação de forma a reduzir/controlar as suas características ambientalmente tóxicas. Segundo a Comissão Europeia (2000), o principal objetivo da Diretiva-Quadro da Água é alcançar uma boa qualidade ecológica e química para todos os rios e ribeiros europeus. Neste sentido, realizou-se para este ponto, ensaios piloto que visaram avaliar o potencial de remediação da água amostrada. Este potencial foi avaliado em duas vertentes: água filtrada e água não filtrada. O estudo teve o intuito de perceber, também, qual o impacto do conteúdo de matéria em suspensão (típico de ambientes AMD), incluindo colóides de dimensão nanométrica, poderiam apresentar no tratamento por fitorremediação.

5.2.1 Monitorização hidroquímica diária

A realização dos ensaios piloto pretendia contemplar um período de 21 dias, contudo devido às condições ambientais que se fizeram sentir de elevada evaporação, a monitorização dos ensaios decorreu apenas por um período de 12 dias. Porém, uma das réplicas (R2F) permaneceu sobre monitorização por mais 3 dias, pelo facto de ter apresentado água por mais tempo. Os parâmetros hidroquímicos foram medidos diariamente, à mesma hora.

De modo a obter gráficos que fossem representativos de cada ensaio piloto, foram feitas as médias das três réplicas que constituíam cada ensaio piloto. A figura 37 representa a evolução dos parâmetros analisados, no decorrer da monitorização. Os valores por réplica encontram-se descritos no Anexo I.

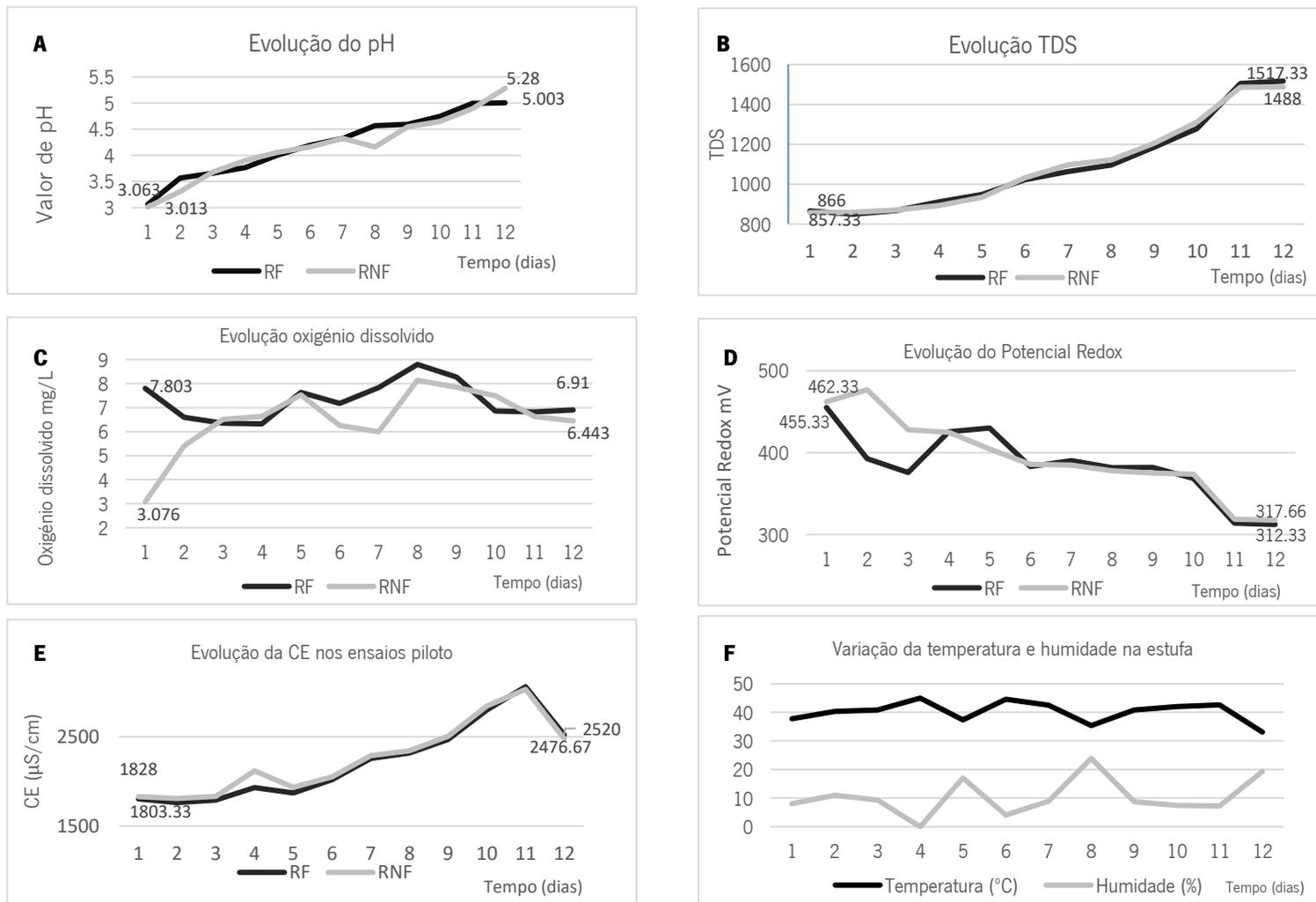


Figura 37. Média dos parâmetros analisados nos ensaios piloto: pH; : OD = oxigênio dissolvido (mg/L); TDS (mg/L); Eh = potencial redox (mV) e CE= condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$) e sulfato (mg/L).

É possível observar através da figura 37 que inicialmente o pH apresentava um valor inferior ao requerido pela legislação, sendo de 3.06 para o ensaio piloto de água filtrada e 3.01 para o ensaio piloto de água não filtrada. Ambos os ensaios piloto mostraram uma evolução positiva nas medições de pH. Os valores finais obtidos foram bastantes promissores, encontrando-se mais perto da neutralidade. A evolução do pH sob a ação de remediação da espécie *Phragmites australis* apresenta um comportamento semelhante para ambas as réplicas: RF e RNF. A réplica de água não filtrada atingiu um pH máximo de 5.28. Os valores finais obtidos para as duas réplicas encontram-se, assim, dentro do limite estabelecido pela legislação (5.0 e 9.0). Este resultado vai de encontro à melhoria da qualidade da água assim como no tratamento dos impactos de AMD.

A CE do local de recolha da água utilizada nos ensaios piloto (V4w) era de 2020 $\mu\text{s}/\text{cm}$ e o seu pH de 3.19. Contudo estes valores diferem ligeiramente dos observados no primeiro dia de medição, com uma redução imediata. Contudo, os ensaios revelaram um aumento por volta do 7º dia, terminando ambos com CE muito semelhantes (2520 e 2476 $\mu\text{s}/\text{cm}$ nas réplicas Filtradas e Não filtradas, respetivamente) não foi observado. A evolução do efluente, nomeadamente a dissolução hidroxissulfatos presentes na água (filtrada e não filtrada), juntamente com as reações de interação entre o efluente, as plantas e o solo podem justificar o aumento da CE observada.

A avaliação dos sólidos totais dissolvidos (TDS) é um parâmetro importante pois, a presença de TDS em quantidades elevadas pode afetar negativamente os ecossistemas aquáticos, tanto a fauna como a flora (Timpano et al., 2010; Weber-Scannell & Duffy, 2007). Num período de 12 dias os TDS tiveram um aumento importante, tendo o ensaio piloto para a água filtrada (RF), registado o valor mais elevado, de 1517mg/L. As duas réplicas apresentaram um comportamento semelhante na evolução deste parâmetro, pois ambas viram aumentar a sua concentração gradualmente no decorrer do ensaio. Este resultado pode representar um problema ambiental, pois os TDS em grandes quantidades nos sistemas aquáticos, podem causar efeitos tóxicos no ambiente. O aumento deste parâmetro vai de encontro aos resultados obtidos para a CE, visto que estes dois parâmetros são diretamente proporcionais (Siqueira et al., 2017).

Relativamente ao oxigénio dissolvido as réplicas RF e RNF mostram inicialmente valores bastante distintos. A amostra NF apresenta concentrações bastante inferiores (3,08 mg/L) quando comparada com a amostra F (7,80 mg/L), logo no 1º dia. Verifica-se uma evolução positiva de aumento da concentração deste parâmetro até ao 7º/8º dia. Contudo, após este período, o valor do oxigénio tendeu a diminuir, acabando por se aproximar nas duas experiências (6,91 e 6,44 mg/L, não filtrada e filtrada,

respetivamente). Estes valores finais encontram-se dentro da classificação Bom/Razoável de qualidade, segundo Critérios para a Classificação das Massas de Água da APA (Agência Portuguesa do Ambiente, 2021).

O Eh é utilizado para caracterizar a capacidade de redução ou oxidação de um sistema. A sua evolução mostra que este parâmetro diminuiu para os dois ensaios piloto. Apesar dos valores finais apresentarem melhorias, segundo Reddy & DeLaune (2008), continuam a refletir o ambiente oxidante em que se encontram, visto apresentarem valores no intervalo entre 700 mV a 300 mV.

A temperatura medida na estufa apresentou valores elevados, oscilou entre os 30 e os 50 graus, e a humidade entre o 0 e 25%. Os dias mais quentes apresentavam um humidade mais baixa.

5.2.2 Monitorização periódica – PTE e sulfato

A monitorização das concentrações de sulfato e PTE decorreu por duas vezes, tendo sido a primeira ao 7º dia e a segunda ao 11º dia de duração dos ensaios. Os resultados da tabela 5 revelaram que ocorreu um aumento substancial na concentração de sulfato em ambos os ensaios. Estes tiveram uma tendência de aumento nas duas etapas de amostragem realizadas (ao 7º e 11º dia), comparando com o valor inicial observado em V4w (25209.11 mg/L). Do ponto de vista da qualidade ambiental, todos os valores ultrapassam o VMA de 250 mg/L, para o sulfato, representando este, um dos problemas da AMD.

Tabela 3. Concentração de PTE e sulfato nos ensaios piloto realizados para as duas campanhas de monitorização. Os resultados a negrito representam os elementos que apresentaram uma diminuição nas concentrações.

Parâmetro	VMA	Amostragens				
		V4w	Réplica Água Filtrada		Réplica Água Não Filtrada	
			1º Recolha	2º Recolha	1º Recolha	2º Recolha
<i>Sulfatos</i>	250 mg/L	25209	35195.5	42721.2	35905	42275.7
<i>As</i>	100 µg/L	78.6	0.743	0.756	0.653	0.826
<i>Pb</i>	50 µg/L	3.27	0.643	0.526	0.883	0.867
<i>Cr</i>	50 µg/L	<2	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
<i>Cu</i>	100 µg/L	52.1	7.6	113.47	4.57	463.1
<i>Hg</i>	1 µg/L	<0.8	<0.2	1.633	<0.2	0.767
<i>Ni</i>	50 µg/L	129	32.06	28	24.5	28.8
<i>Zn</i>	500 µg/L	686	186.5	102.9	148.33	189.4

<i>Cd</i>	10 µg/L	3.97	0.756	0.423	0.806	0.61
<i>Al</i>	-	43000	5680	2062.67	5673.33	2866.67
<i>Fe</i>	-	>200000	196.6	206.67	193.33	150
<i>Na</i>	-	7780	31433.3	45966.67	30600	47533.33
<i>Mg</i>	-	11400	107333.3	173333.33	102000	167666.67
<i>Ca</i>	-	85500	340666.67	463000	326000	476666.67
<i>W</i>	-	0.94	2.35	319.33	1.27	173
<i>Si</i>	-	16000	32433.33	39100	32266.67	43166.67
<i>K</i>	-	3390	12200	21333.33	11376.67	12166.67

No que diz respeito aos PTE, os elementos que se encontram presentes na tabela são os que constam no Decreto – Lei nº 236/98, relativamente à qualidade das águas superficiais. Contudo, foram adicionados outros por poderem apresentar características tóxicas para o ambiente (Gomes e Valente, 2019) e por revelarem variações consideráveis durante as monitorizações realizadas.

Elementos como o As, Pb, Cr e Cd possuíam concentrações abaixo do VMA no efluente inicial (V4W). Estes acabaram por reduzir ainda mais os seus valores, ao longo dos ensaios piloto.

Já o Ni e Zn, que apresentavam concentrações acima dos VMA, diminuíram as suas concentrações ao longo das experiências. O Al e, principalmente o Fe, obtiveram reduções consideráveis. Este último passou de mais de 200000 mg/L para 150 mg/L (valor mais baixo), na segunda amostragem (11º dia), no ensaio RNF. Contudo, concentrações de elementos como o Na, Mg, Ca, Si e K, aumentaram de forma quase exponencial no decorrer dos ensaios, até ao final deste. Uma possível hipótese para este acontecimento poderá estar relacionada com um desequilíbrio no sistema efluente-planta-substrato.

O substrato industrial, utilizado para a produção de plantas aquáticas, poderá ter reagido negativamente ao efluente administrado, acabando por libertar para o mesmo os nutrientes adsorvidos na matéria orgânica, argilas e noutras partículas coloidais. Já o Cu, que apresentava valores perto dos limites de VMA, ao 7º dia as concentrações foram reduzidas. Porém, a última campanha de amostragem revelou valores a excederem em muito os VMA, apresentando a RNF concentrações de 463,1 mg/L. O mesmo padrão foi coincidente com o aumento do pH. É possível que o aumento deste facilite a dissolução de PTE na água, aumentando, por outro lado, a contaminação (Moreno et al., 2019). Ao contrário do verificado por outros autores (e.g. Gomes et al., 2017), e relativamente ao que foi descrito acima, o pH

aumenta, aumentando também a CE. Este comportamento é coincidente também com o aumento da concentração de sulfato nos ensaios piloto. Outro acontecimento verificado, que pode estar relacionado com o aumento da CE, é o aumento da concentração de elementos tais como o Na, Mg, Ca e K. Estes não influenciam no pH, pois não há adição de iões H⁺ à solução, contudo incrementam a CE.

A presença de partículas coloidais tem implicações no transporte, destino e biodisponibilidade de PTE (Moreno et al., 2019). Contudo e, de um modo geral, não foi possível observar diferenças relevantes entre os ensaios RF e RNF. Dados sugerem que os PTE estarão principalmente retidos em colóides ricos em sulfato e Fe, como a schwertmanite, em óxidos de ferro com baixa cristalinidade e materiais amorfos (Moreno et al., 2019). Estes, podem ter sido formados através de processos de neutralização (aumento do pH verificado ao longo dos ensaios), ficando contidos no substrato (Valente et al., 2011). Segundo os mesmos autores, as análises químicas aos solos demonstraram altos níveis de As e outros potencialmente tóxicos, retidos nas frações mais finas.

Os ensaios piloto realizados parecem assim ser capazes de reter/reduzir quantidades elevadas de contaminantes. Acredita-se que a interação com o substrato, através da precipitação mineral, seja um elemento chave para a ocorrência de processos dinamizadores da fitorremediação. Estes parecem apresentar um papel fulcral no que toca à retenção de PTE a longo prazo (DeBusk et. al, 2001), sendo deveras importante o seu estudo mais aprofundado.

De forma a perceber as taxas de remoção verificadas para os ensaios em questão, alguns dos elementos foram avaliados, através da seguinte expressão:

$$\text{Percentagem de remoção} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100$$

Onde C_i representa a concentração inicial (Ponto de amostragem V4w) e C_f representa a concentração final, equivalente à segunda recolha (Wu et al., 2022). A capacidade de remoção dos ensaios piloto encontra-se na tabela 6.

Tabela 4. Capacidade de remoção de metal da *Phragmites australis* em %.

PTE'S	RF	RNF
<i>As</i>	99%	99%
<i>Pb</i>	84%	73%
<i>Cr</i>	75%	75%

<i>Ni</i>	78%	78%
<i>Zn</i>	85%	72%
<i>Cd</i>	89%	85%
<i>Al</i>	95%	93%
<i>Fe</i>	99%	99%

Ambos os ensaios apresentaram percentagens de remoção elevadas para os elementos descritos. Destaca-se o As com uma percentagem de remoção de 99%, indo de encontro ao referido acima. Tal como já constatado, não foram visíveis diferenças significativas nas taxas de remoção para os dois ensaios – RF e RNF.

Apesar de ser um período relativamente curto (12 dias), os ensaios realizados sugerem poder contribuir, de uma maneira geral, para uma melhoria da qualidade ambiental das massas de água. As espécies introduzidas e as condições de baixo fluxo que se fizeram sentir aquando da experiência, podem ter contribuído também, para a remoção física dos contaminantes, através de processos de sedimentação de partículas (DeBusk et al., 2001).

5.2.3 Evolução vegetativa

A *Phragmites australis* é uma espécie mundialmente usada no tratamento de água contaminada, devido à sua resistência a PTE, apresentando características que promovem uma fitorremediação eficiente (Rezania et al., 2019b). No sentido de perceber a evolução da própria planta face a situações de stress, foi realizado uma contagem que visa a analisar capacidade de desenvolvimento através do aumento ou não do nº de rebentos. A tabela 7 apresenta esses resultados, sendo perceptível o número de rebentos final, face ao número inicial.

Tabela 5. Análise dos rebentos que surgiram no decorrer da monitorização.

Quantificação de rebentos <i>Phragmites australis</i>				
<i>Réplica</i>	Número de rebentos		Diferença	Média
	Início	Final		
<i>Réplica 1 Água Filtrada</i>	8	50	42	35
<i>Réplica 2 Água Filtrada</i>	12	35	23	
<i>Réplica 3 Água Filtrada</i>	13	53	40	
<i>Réplica 1 Água não Filtrada</i>	10	39	29	28

<i>Réplica 2 Água não Filtrada</i>	16	43	27
<i>Réplica 3 Água não Filtrada</i>	11	39	28

Os resultados indicam que ambos os ensaios apresentaram um aumento do n° de rebentos no final das experiências. Estes tiveram comportamentos idênticos em ambos os ensaios piloto para a Água Filtrada e Água não Filtrada, apresentando contudo, o ensaio água filtrada um maior número (média de 35). O número de rebentos no ensaio de Água Filtrada, pode estar relacionado com a diminuição de colóides em suspensão. Este aumento, surgiu de forma mais evidente, junto aos caules das *Phragmites australis* de maior porte.

É possível observar através da Figura 38 uma réplica dos ensaios, que contém Água Filtrada, no 1° e 12° dia de monitorização. As plantas, de uma maneira geral apresentaram um bom crescimento e desenvolvimento.

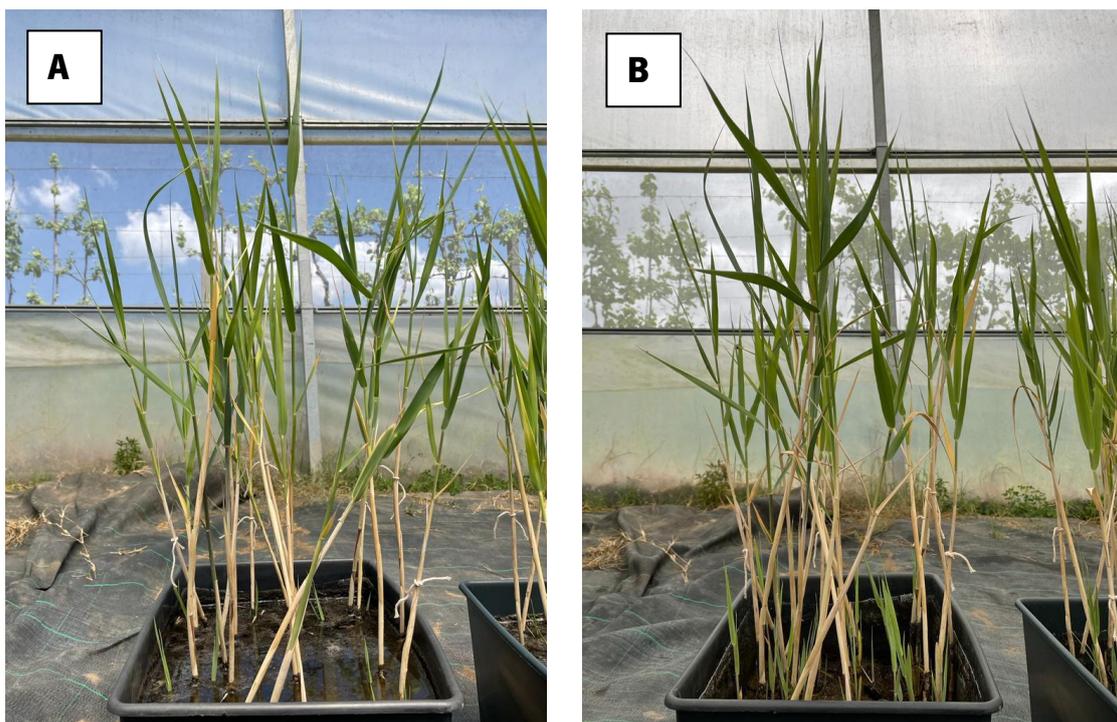


Figura 38. Réplica do Ensaio Piloto de Água Filtrada. O número 1 corresponde ao 1° dia de monitorização e o 2 ao 12° dia.

De um modo geral as espécies utilizadas mantiveram-se saudáveis, do ponto de vista visual, e não apresentaram sinais de perda de vitalidade. As folhas, com coloração amarelada observadas, são as mesmas que se encontravam no início da monitorização, não existindo sinais de senescência.

De modo a analisar o crescimento das plantas no decorrer da monitorização foi utilizado o programa Adobe Photoshop 2020 para obter as medidas de uma planta aleatória de cada réplica, do 1º e do 12º dia de monitorização. Para cada imagem foi necessário a realização de uma escala própria. No programa, a largura da caixa utilizada para a realização dos ensaios era medida em pixéis e posteriormente associou-se o tamanho ao tamanho em centímetros. Através destas medições foi elaborada a tabela 7 e realizado um cálculo para a percentagem de crescimento.

Tabela 6. Tabela de crescimento das *Phragmites australis* realizada através das medições do Adobe Photoshop 2020.

Tabela de crescimento das <i>Phragmites australis</i> em cm.						
Medições	Réplicas					
	R1F	R2F	R3F	R1NF	R2NF	R3NF
1º Dia	17.06	24.56	23.99	22.74	20.87	22.86
12º Dia	20.9	28.24	24.63	23.51	26.11	23.48
Diferença	3.84	3.68	0.64	0.77	5.24	0.62
%	22.5	14.98	2.66	3.38	25.10	2.71
Média %	13.38			10.39		

Os resultados revelam que o Ensaio Piloto de Água Filtrada apresenta um crescimento maior do que o ensaio Piloto de Água não Filtrada. Foram também realizadas medições dos rebentos através do mesmo programa, Adobe Photoshop 2020. Para cada réplica foi selecionado um rebento, e através de uma escala própria de cada fotografia, foram retiradas as medidas do 1º dia de ensaio e do 12º dia para que fosse possível fazer a diferença e obter o crescimento, que se encontra registado na tabela 8.

Tabela 7. Tabela de crescimento dos rebentos de *Phragmites australis* realizada através das medições do Adobe Photoshop 2020.

Tabela de crescimento dos rebentos <i>Phragmites australis</i> em cm.						
Medições	Réplicas					
	R1F	R2F	R3F	R1NF	R2NF	R3NF
1º Dia	4.92	6.27	4	3.5	7.17	8.36
12º Dia	11.59	11.48	9.22	10.37	12.13	10.96
Diferença	6.67	5.21	5.22	6.87	4.96	2.6
Média	5.7			4.81		

De modo geral as plantas *Phragmites australis* do Ensaio Piloto de Água Filtrada apresentam resultados melhores, no entanto a diferença perante Ensaio Piloto de Água não Filtrada não é significativa. Ambas os ensaios apresentaram as suas plantas com aspeto saudável e aumento do número de rebentos. A exposição ao efluente não teve consequências visíveis nas *Phragmites australis* utilizadas. Os elevados valores de CE, sulfato, TDS e a presença de PTE, parecem não ter criado restrições para que estas se desenvolvessem, como é constatado pela formação de novos rebentos. As plantas demonstraram, assim, em todas as réplicas, uma boa adaptação e desenvolvimento face às condições sujeitas.

5.2.3.1. Pigmentos fotossintéticos: clorofila a e b

A clorofila, pigmento essencial na realização da fotossíntese, é responsável pela absorção da luz solar, processo esse relacionado com a produção de energia na planta (Khaleghi et al., 2012). As quantidades de Chl a e de Chl b variam consideravelmente, pois cada uma desempenha uma função diferente na fotossíntese, absorvendo a luz em diferentes comprimentos de onda. A Chl a é responsável por absorver a luz em comprimentos de onda mais elevados, do laranja ao vermelho, enquanto que a Chl b absorve comprimentos de onda mais baixos, do violeta ao verde. A Chl a apresenta um papel de destaque quando comparado com a Chl b, apresentando a planta naturalmente maior concentração de Chl a (Li et al., 2018). Para o trabalho em questão, este parâmetro foi avaliado, no final dos ensaios, para ambas as réplicas: filtrada e não filtrada. A figura 42 revela esses resultados, como considera também o grupo de controlo, plantas não sujeitas a AMD.

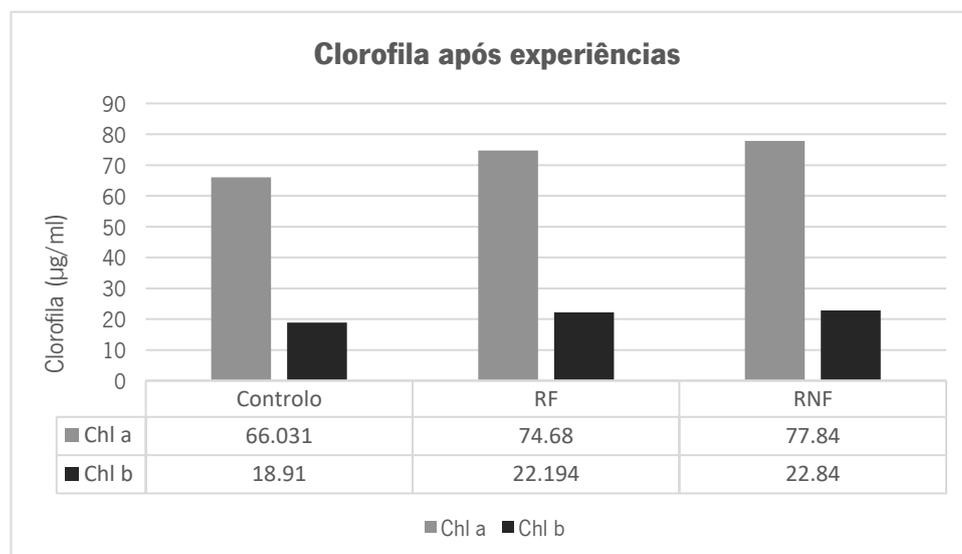


Figura 39. Concentração da Chl a e da Chl b nos ensaios realizados: RF, RNF e controlo.

Os resultados indicaram que o ensaio piloto RNF apresenta valores de Chl a e Chl b superiores aos do grupo de controlo e do ensaio RF. Contudo, a diferença entre este último não foi relevante. É possível que os elementos característicos deste tipo de águas, tenham potenciado o desenvolvimento da planta, fomentando também as suas taxas de clorofila. Os resultados parecem indicar que as plantas utilizadas para o tratamento do efluente mineiro, apresentam uma atividade normal mesmo estando expostas a diversos poluentes e a um pH baixo. Segundo Khaleghi et al. (2012), o stress hídrico pode potenciar uma diminuição da concentração da clorofila, devido à sensibilidade que este pigmento possui a pressões ambientais. Contudo, tal facto não foi constatado. Ou seja, a planta utilizada nos ensaios de fitorremediação, apesar de sujeita a condições de evaporação elevadas, não só manteve, como aumentou as suas concentrações de clorofila a e b, não apresentando sinais de senescência. Os mesmos resultados já teriam sido reportados por Gomes et al. (2020), em estudos relacionados com algas acidófilas, onde os autores referiram obter maiores concentrações de clorofila na época seca, onde as evidências de AMD eram mais intensas.

Acredita-se, portanto, que a espécie *Phragmites australis*, por meio da técnica de fitorremediação, possa apresentar resistência aos PTE contidos nos seus efluentes. Conforme observado por outros autores (e.g. Romaní e Sabater, 2000), apesar das condições extremas, o fotossistema II (PSII) não é danificado, muito provavelmente devido a mecanismos de adaptação. Por conseguinte, pensa-se que as plantas utilizadas apresentam as suas funções vitais estáveis, não tendo a quantidade de clorofila sido afetada.

6. Conclusão

O estudo revelou que, de uma maneira geral, as escombreyras abandonadas, apesar de terem sido sujeitas a reabilitação, continuam a produzir lixiviados ácidos. As propriedades físico-químicas das águas amostradas manifestaram que os efluentes respeitantes ao ribeiro do Poço Negro, apresentaram características de drenagem ácida: baixo pH, elevada concentração de sulfatos e elementos potencialmente tóxicos. A amostra utilizada para os ensaios piloto (V4W) foi, de entre todas, a que apresentou maior contaminação. Os efluentes captados no rio Coura, não exibiram evidências claras de contaminação. A maior distância às escombreyras reativas, assim como o efeito de diluição, parece ter contribuído para a atenuação do potencial de contaminação.

Os ensaios piloto realizados demonstraram que, de uma maneira geral, ocorreu uma redução no potencial contaminante da AMD. A monitorização revelou um aumento do pH e diminuição da concentração de alguns PTE, como o caso do Al, potencialmente tóxico para plantas e animais, que apresentou taxas de remoção de 99%. No entanto, a CE e o sulfato, não exibiram sinais de atenuação. Estes dois ensaios – água filtrada e água não filtrada - não apresentaram diferenças consideráveis entre si, quer na monitorização diária efetuada, quer nos parâmetros avaliados semanalmente.

As plantas inseridas nos ensaios (*Phragmites australis*), pareceram ser capazes de suportar quantidades elevadas de contaminantes, sendo eficientes na redução de elementos com características disruptoras para o ambiente. A monitorização dos ensaios revelou que estas mantiveram as suas taxas de crescimento e desenvolvimento saudável, onde incluiu a formação de novos rebentos. As concentrações de clorofila a e b foram, ainda, superiores ao grupo de controlo, não evidenciando sinais de senescência. Acredita-se que a interação destas com o substrato possa ser a chave para a ocorrência de processos dinamizadores da fitorremediação, sendo deveras importante o seu estudo mais aprofundado.

Com as temperaturas elevadas que se fizeram sentir aquando do período experimental (entre 40 a 50°C), as espécies em questão não apresentaram sinais de stress hídrico, podendo ser escolhas viáveis na aplicação em cenários de seca extrema.

A qualidade dos recursos hídricos é primordial na perspetiva humana, bem como na conservação dos ecossistemas, exibindo um papel de destaque nos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável das Nações Unidas. As AMD podem ser um fator limitante do uso da água, bem como a principal fonte de degradação ecológica dos sistemas fluviais. Desta forma, a fitorremediação parece ser uma técnica eficaz na

remediação de locais afetados por drenagem ácida, podendo ainda ser aplicada em contextos de escassez de água.

7. Referências Bibliográficas

- Abreu, E. M. de. (2015). Avaliação da Eficiência de Projetos de Reabilitação Ambiental de Áreas Mineiras Abandonadas: O caso da área mineira de Covas. *Univerisdade Do Minho*.
- Abubakar, M. M., Ahmad, M. M., & U. Getso, B. (2014). Rhizofiltration of Heavy Metals from Eutrophic Water Using Pistia Stratiotes in a Controlled Environment. *IOSR Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology*, 8(6), 01–03. <https://doi.org/10.9790/2402-08630103>
- Agência Portuguesa do Ambiente. (2021). *Critérios para a Classificação das Massas de Água*. 160. https://apambiente.pt/sites/default/files/_Agua/DRH/ParticipacaoPublica/PGRH/2022-2027/3_Fase/PGRH_3_SistemasClassificacao.pdf
- Ahmad, H. R., Zia-ur-Rehman, M., Sohail, M. I., Anwar ul Haq, M., Khalid, H., Ayub, M. A., & Ishaq, G. (2018). Effects of Rare Earth Oxide Nanoparticles on Plants. *Nanomaterials in Plants, Algae, and Microorganisms*, 1, 239–275. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811487-2.00011-6>
- Amorim, A. B. da C. C., & Freitas, J. A. G. (2015). O Arquivo das Minas do Norte de Portugal (1839-2011) Construção do Arquivo Digital de Informações. In *Boletim de Minas. Direção Geral de Energia e Geologia: Vol. 50 nr 2*.
- Angle, J. S., & Usda-ars, C. L. B. (2007). *Improved Understanding of Hyperaccumulation Yields Commercial Phytoextraction and Phytomining Technologies. September*. <https://doi.org/10.2134/jeq2006.0514>
- Baker, A. J.M. (2008). Accumulators and excluders -strategies in the response of plants to heavy metals. <https://doi.org/10.1080/01904168109362867>, 3(1–4), 643–654.
- <https://doi.org/10.1080/01904168109362867>
- Baker, Alan J. M., Ernst, W. H. O., van der Ent, A., Malaisse, F., & Ginocchio, R. (2012). Metallophytes: the unique biological resource, its ecology and conservational status in Europe, central Africa and Latin America. *Ecology of Industrial Pollution*, 7–40. <https://doi.org/10.1017/cbo9780511805561.003>
- Bilal, G. (2019). Study the Control of Nutrients Removal from Wastewater by Using Local Plants in Constructed Wetlands as Tertiary Treatment. *The Academic Research Community Publication*, 3(1), 187. <https://doi.org/10.21625/archive.v3i1.440>
- Biorede. (2021). *Biorede- Phragmites australis*. <http://www.biorede.pt/page.asp?id=598>
- Black, H. (1995). Absorbing possibilities: phytoremediation. *Environmental Health Perspectives*, 103(12), 1106. <https://doi.org/10.1289/EHP.951031106>
- Burke, D. J., Weis, J. S., & Weis, P. (2000). Release of metals by the leaves of the salt marsh grasses *Spartina*

- alterniflora and Phragmites australis. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 51(2), 153–159.
<https://doi.org/10.1006/ecss.2000.0673>
- Cabral, M. V. (1979). *Portugal na Alvorada do Século XX. Forças sociais, poder político e crescimento económico de 1890 a 1914*. Lisboa: A Regra do Jogo.
- Carvalho, D. (2011). *Monitorização de áreas mineiras abandonadas: Metodologias de amostragem e análise*. Universidade do Minho.
- Carvalho, F. P. (2017). Mining industry and sustainable development: time for change. *Food and Energy Security*, 6(2), 61–77. <https://doi.org/10.1002/FES3.109>
- Chen, G., Ye, Y., Yao, N., Hu, N., Zhang, J., & Huang, Y. (2021). A critical review of prevention, treatment, reuse, and resource recovery from acid mine drainage. *Journal of Cleaner Production*, 329.
<https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2021.129666>
- Chen, S., Xie, J., & Wen, Z. (2021). Microalgae-based wastewater treatment and utilization of microalgae biomass. *Advances in Bioenergy*, 6(1), 165–198. <https://doi.org/10.1016/BS.AIBE.2021.05.002>
- Choudhary, A. K., Kumar, S., & Sharma, C. (2011). Constructed wetlands : an approach for wastewater treatment. *Pollution*, 37(January), 3666–3672.
- Chung, A. K. C., Wu, Y., Tam, N. F. Y., & Wong, M. H. (2008). Nitrogen and phosphate mass balance in a sub-surface flow constructed wetland for treating municipal wastewater. *Ecological Engineering*, 32(1), 81–89.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2007.09.007>
- Cicero-Fernández, D., Peña-Fernández, M., Expósito-Camargo, J. A., Antizar-Ladislao, B., Cicero-Fernández, D., Peña-Fernández, M., & Expósito-Camargo, J. A. (2016). Role of Phragmites australis (common reed) for heavy metals phytoremediation of estuarine sediments.
<https://doi.org/10.1080/15226514.2015.1086306>, 18(6), 575–582.
<https://doi.org/10.1080/15226514.2015.1086306>
- Clemens, S., Palmgren, M. G., & Krämer, U. (2002). A long way ahead: Understanding and engineering plant metal accumulation. *Trends in Plant Science*, 7(7), 309–315. [https://doi.org/10.1016/S1360-1385\(02\)02295-1](https://doi.org/10.1016/S1360-1385(02)02295-1)
- Clima*. (2022). <https://www.altominho.pt/pt/sobre/clima/>
- Climate Data*. (n.d.). Retrieved January 11, 2023, from <https://pt.climate-data.org/europa/portugal/viana-do-castelo/viana-do-castelo-6869/>
- Coelho, J. (1993). *Os “skarns” cálcicos, pós-magmáticos, mineralizados em sheelite do Distrito Mineiro de*

Covas, V. N. de Cerveira (Norte de Portugal). 328.

- Coutinho, P., Acco, D., Maia, L., & Celso, A. (2015). ALTERNATIVAS DE REMEDIAÇÃO E DESCONTAMINAÇÃO DE SOLOS : BIORREMEDIAÇÃO E FITORREMEDIAÇÃO ALTERNATIVE SOIL REMEDIATION : BIOREMEDIATION AND. *Nucleus*, 59–68. <https://doi.org/10.3738/1982.2278.1400>
- Cunningham, S. D., Berti, W. R., & Huang, J. W. (1995). Phytoremediation of contaminated soils. *Trends in Biotechnology*, 13(9), 393–397. [https://doi.org/10.1016/S0167-7799\(00\)88987-8](https://doi.org/10.1016/S0167-7799(00)88987-8)
- Da Silva, T. J., Hansted, F. A. S., Tonello, P. S., & Goveia, D. (2019). Phytoremediation of soils contaminated with metals: Current outlook and prospects of use of forest species. *Revista Virtual de Quimica*, 11(1), 18–34. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20190003>
- De Klein, J. J. M., & Van der Werf, A. K. (2014). Balancing carbon sequestration and GHG emissions in a constructed wetland. *Ecological Engineering*, 66, 36–42. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2013.04.060>
- DeBusk, W. F., White, J. R., & Reddy, K. R. (2001). *Modeling Carbon and Nitrogen Dynamics for Soil Management*. Lewis Publishers, Boca Raton.
- Deeksha, & Shukla, A. K. (2022). Ecosystem Services: A Systematic Literature Review and Future Dimension in Freshwater Ecosystems. *Applied Sciences*, 12(17), 8518. <https://doi.org/10.3390/app12178518>
- Derakhshan Nejad, Z., Jung, M. C., & Kim, K. H. (2018). Remediation of soils contaminated with heavy metals with an emphasis on immobilization technology. *Environmental Geochemistry and Health*, 40(3), 927–953. <https://doi.org/10.1007/s10653-017-9964-z>
- DGEG - Direcção Geral de Energia e Geologia. (2011). *A herança das minas abandonadas*. 182.
- Dickinson, N. M. (2000). Strategies for sustainable woodland on contaminated soils. *Chemosphere*, 41(1–2), 259–263. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00419-1](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00419-1)
- Ding, Z., Fang, Q., Daraz, U., & Sun, Q. (2021). Physiological responses and metal distributions of different organs of *Phragmites australis* shoots under acid mine drainage stress. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(3), 3375–3385. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10700-8>
- DuPoldt, C., Edwards, R., Garber, L., Isaacs, B., & Lapp, J. (1996). A Handbook of Constructed Wetlands: General Considerations. *Ecological Engineering*, 1(1996), 53. <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.169.7471&rep=rep1&type=pdf%0Awww.unhabitat.org>
- Fernández-Caliani, J. C., Giráldez, M. I., & Barba-Brioso, C. (2019). Oral bioaccessibility and human health risk assessment of trace elements in agricultural soils impacted by acid mine drainage. *Chemosphere*, 237,

124441. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2019.124441>
- Filho, I., Lima, H., & Santos, S. (2015). Tolerância da *Typha domingensis* a Efluente de Alta Carga Orgânica. *Revista Brasileira de Geografia*, 3, 82–95. <https://doi.org/10.5935/1984-2295.20150034>
- Florestas.pt*. (2021). O Que São Os Serviços Do Ecossistema? <https://florestas.pt/saiba-mais/o-que-sao-os-servicos-do-ecossistema/>
- Freitas, A. P. P., Schneider, I. A. H., & Schwartzbold, A. (2011). Biosorption of heavy metals by algal communities in water streams affected by the acid mine drainage in the coal-mining region of Santa Catarina state, Brazil. *Minerals Engineering*, 24(11), 1215–1218. <https://doi.org/10.1016/J.MINENG.2011.04.013>
- Galhano, C. (2013). Importância da Indústria Mineira na Sociedade Envolvente. *III Congresso de Jovens Investigadores Em Geociências & 6th Meeting of Post-Graduation in Physics and Earth Sciences of University of Évora, Estremoz, Pp. 213-218, March*.
- Gibbs, J. P. (2000). Wetland Loss and Biodiversity Conservation. *Conservation Biology*, 14(1), 314–317. <https://doi.org/10.1046/J.1523-1739.2000.98608.X>
- Gomes, F. P. D. S. S. (2011). *Processos de reabilitação natural em escombreliras de minas abandonadas – Estudo de Casos* *Processos de reabilitação natural em escombreliras de minas abandonadas – Estudo de Casos*.
- Gomes, F. P. D. S. S. (2021). *Impacto dos processos de drenagem ácida na qualidade ambiental e acumulação potencial de metais estratégicos em barragens localizadas na Faixa Piritosa Ibérica*. Universidade do Minho.
- Gomes, H. I. (2012). Phytoremediation for bioenergy: challenges and opportunities. *Environmental Technology Reviews*, 1(1), 59–66. <https://doi.org/10.1080/09593330.2012.696715>
- Gomes, P., Valente, T. M. F., Grande, J. A., & Cordeiro, M. (2017). *Occurrence of sulphate efflorescences in São Domingos mine*. 104, 83–89. <https://repositorium.sdum.uminho.pt/handle/1822/65713>
- Gomes, Patrícia, & Valente, T. (2019). Physical and chemical conditions for colonization by *Euglena mutabilis* : case studies in two acid mine drainage sites. In *MINE WATER: TECHNOLOGICAL AND ECOLOGICAL CHALLENGES: IMWA 2019*, 419–424.
- Gomes, Patrícia, Valente, T., Geraldo, D., & Ribeiro, C. (2020). Photosynthetic pigments in acid mine drainage: Seasonal patterns and associations with stressful abiotic characteristics. *Chemosphere*, 239, 124774. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2019.124774>

- Gomes, Patricia, Valente, T., Pamplona, J., Sequeira Braga, M. A., Pissarra, J., Grande Gil, J. A., & de la Torre, M. L. (2014). Metal Uptake by Native Plants and Revegetation Potential of Mining Sulfide-Rich Waste-Dumps. *International Journal of Phytoremediation*, *16*(11), 1087–1103.
<https://doi.org/10.1080/15226514.2013.810586>
- Gomes, Patricia, Valente, T., & Pereira, P. (2018). Addressing Quality and Usability of Surface Water Bodies in Semi-Arid Regions with Mining Influences. *Environmental Processes*, *5*(4), 707–725.
<https://doi.org/10.1007/S40710-018-0329-0/FIGURES/9>
- Gouma, S., Fragoeiro, S., Bastos, A. C., & Magan, N. (2014). Bacterial and Fungal Bioremediation Strategies. *Microbial Biodegradation and Bioremediation*, 302–323. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800021-2.00013-3>
- Gozlan, R. E., Karimov, B. K., Zadereev, E., Kuznetsova, D., & Brucet, S. (2019). Status, trends, and future dynamics of freshwater ecosystems in Europe and Central Asia. *Inland Waters*, *9*(1), 78–94.
<https://doi.org/10.1080/20442041.2018.1510271>
- Hanna, D. E. L., Tomscha, S. A., Ouellet Dallaire, C., & Bennett, E. M. (2018). A review of riverine ecosystem service quantification: Research gaps and recommendations. *Journal of Applied Ecology*, *55*(3), 1299–1311. <https://doi.org/10.1111/1365-2664.13045>
- Hansen, D. L., Lambertini, C., Jampeetong, A., & Brix, H. (2007). Clone-specific differences in *Phragmites australis*: Effects of ploidy level and geographic origin. *Aquatic Botany*, *86*(3), 269–279.
<https://doi.org/10.1016/j.aquabot.2006.11.005>
- Hernández-Pérez, C., Martínez-Sánchez, M. J., García-Lorenzo, M. L., Bech, J., & Pérez-Sirvent, C. (2021). Phytoremediation of potentially toxic elements using constructed wetlands in coastal areas with a mining influence. *Environmental Geochemistry and Health*, *0123456789*, 1385–1400.
<https://doi.org/10.1007/s10653-021-00843-z>
- Holzbach, J. C., Krauser, M. D. O., & Siebeneichler, S. C. (2020). The evolution and interdisciplinarity in the research on phytoremediation of organic pollutants: The case of TNT. *Revista Virtual de Química*, *12*(3), 659–667. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20200052>
- Honeker, L. K., Gullo, C. F., Neilson, J. W., Chorover, J., & Maier, R. M. (2019). Effect of Re-acidification on Buffalo Grass Rhizosphere and Bulk Microbial Communities during Phytostabilization of Metalliferous Mine Tailings. *Frontiers in Microbiology*, *10*(MAY), 1209. <https://doi.org/10.3389/FMICB.2019.01209/BIBTEX>
- Hossu, C. A., Iojă, I. C., Onose, D. A., Niță, M. R., Popa, A. M., Talabă, O., & Inostroza, L. (2019). Ecosystem services appreciation of urban lakes in Romania. Synergies and trade-offs between multiple users. *Ecosystem Services*, *37*, 100937. <https://doi.org/10.1016/J.ECOSER.2019.100937>

- Jacobs, J. A., Lehr, J. H., & Testa, S. M. (2014). Acid Mine Drainage, Rock Drainage, and Acid Sulfate Soils: Causes, Assessment, Prediction, Prevention, and Remediation. *Acid Mine Drainage, Rock Drainage, and Acid Sulfate Soils: Causes, Assessment, Prediction, Prevention, and Remediation*, 9780470487860, 1–486. <https://doi.org/10.1002/9781118749197>
- Jiménez, A., Aroba, J., de la Torre, M. L., Andujar, J. M., & Grande, J. A. (2009). Model of behaviour of conductivity versus pH in acid mine drainage water, based on fuzzy logic and data mining techniques. *Journal of Hydroinformatics*, 11(2), 147–153. <https://doi.org/10.2166/hydro.2009.015>
- Jones, C. M. (2005). Fitorremediação de Solos Contaminados - O Estado da Arte. *Anais VIII Congresso Brasileiro de Defesa Do Meio Ambiente 2005, January*.
- Khaleghi, E., Arzani, K., Moallemi, N., & Barzegar, M. (2012). Evaluation of Chlorophyll Content and Chlorophyll Fluorescence Parameters and Relationships between Chlorophyll a , b and Chlorophyll Content Index under Water Stress in *Olea europaea* cv . Dezful. *International Scholarly and Scientific Research & Innovation*, 6(8), 2108–2111.
- Kiviat, E. (2013). Ecosystem services of Phragmites in North America with emphasis on habitat functions. *AoB PLANTS*, 5. <https://doi.org/10.1093/aobpla/plt008>
- Lamego, F. P., & Vidal, R. A. (2007). Fitorremediação: Plantas Como Agentes De Despoluição? *Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, 17(February 2008). <https://doi.org/10.5380/pes.v17i0.10662>
- Lei, Y., Carlucci, L., Rijnaarts, H., & Langenhoff, A. (2022). Phytoremediation of micropollutants by *Phragmites australis*, *Typha angustifolia*, and *Juncus effusus*. *International Journal of Phytoremediation*, 0(0), 1–7. <https://doi.org/10.1080/15226514.2022.2057422>
- Li, Y., He, N., Hou, J., Xu, L., Liu, C., Zhang, J., Wang, Q., Zhang, X., & Wu, X. (2018). Factors influencing leaf chlorophyll content in natural forests at the biome scale. *Frontiers in Ecology and Evolution*, 6(JUN), 64. <https://doi.org/10.3389/FEVO.2018.00064/BIBTEX>
- Li, Y. M., Chaney, R., Brewer, E., Roseberg, R., Angle, J. S., Baker, A., Reeves, R., & Nelkin, J. (2003). Development of a technology for commercial phytoextraction of nickel: Economic and technical considerations. *Plant and Soil*, 249(1), 107–115. <https://doi.org/10.1023/A:1022527330401>
- Licht, L. A., & Isebrands, J. G. (2005). Linking phytoremediated pollutant removal to biomass economic opportunities. *Biomass and Bioenergy*, 28(2), 203–218. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2004.08.015>
- Marchiol, L., Assolari, S., Sacco, P., & Zerbi, G. (2004). Phytoextraction of heavy metals by canola (*Brassica*

- napus) and radish (*Raphanus sativus*) grown on multicontaminated soil. *Environmental Pollution*, 132(1), 21–27. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2004.04.001>
- Martins, C. (2015). Ouro e volfrâmio em Covas (Vila Nova de Cerveira): da exploração mineira aos problemas ambientais Palavras-chave. *Oppidum*, 23–42.
- Matthews, N. (2016). People and Fresh Water Ecosystems: Pressures, Responses and Resilience. *Aquatic Procedia*, 6, 99–105. <https://doi.org/10.1016/j.aqpro.2016.06.012>
- McCormick, M. K., Whigham, D. F., Stapp, J. R., Hazelton, E. L. G., McFarland, E. K., & Kettenring, K. M. (2020). Shoreline modification affects recruitment of invasive *Phragmites australis*. *Wetlands Ecology and Management*, 28(6), 909–919. <https://doi.org/10.1007/s11273-020-09757-6>
- Milke, J., Gałczyńska, M., & Wróbel, J. (2020). The importance of biological and ecological properties of *Phragmites Australis* (Cav.) Trin. Ex steud., in phytoremediation of aquatic ecosystems-The review. *Water (Switzerland)*, 12(6). <https://doi.org/10.3390/w12061770>
- Moodley, I., Sheridan, C. M., Kappelmeyer, U., & Akcil, A. (2018). Environmentally sustainable acid mine drainage remediation: Research developments with a focus on waste/by-products. *Minerals Engineering*, 126, 207–220. <https://doi.org/10.1016/J.MINENG.2017.08.008>
- Morais, S., Garcia E Costa, F., De, M., & Pereira, L. (2012). Heavy Metals and Human Health. *Environmental Health - Emerging Issues and Practice*. <https://doi.org/10.5772/29869>
- Moran, S. (2018). Clean water characterization and treatment objectives. *An Applied Guide to Water and Effluent Treatment Plant Design*, 61–67. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811309-7.00006-0>
- Moreno, F., Valente, T., Gomes, P., Fonseca, R., Costa, M. R., & Costa, A. (2019). *Partitioning of potentially toxic elements among two colloidal fractions and relevance for their mobility in different water types*. 09020, 3–7.
- Nanda Kumar, P. B. A., Dushenkov, V., Motto, H., & Raskin, I. (2002). Phytoextraction: The Use of Plants To Remove Heavy Metals from Soils. *Environmental Science and Technology*, 29(5), 1232–1238. <https://doi.org/10.1021/ES00005A014>
- Nedjimi, B. (2009). *Can calcium protect Atriplex halimus subsp. schweinfurthii against cadmium toxicity?* / Request PDF. <https://doi.org/10.1080/12538078.2009.10715082>
- Nedjimi, B. (2021). Phytoremediation: a sustainable environmental technology for heavy metals decontamination. *SN Applied Sciences*, 3(3), 1–19. <https://doi.org/10.1007/s42452-021-04301-4>
- Odoh, C. K., Zabbey, N., Sam, K., & Eze, C. N. (2019). Status, progress and challenges of phytoremediation - An

- African scenario. *Journal of Environmental Management*, 237(February), 365–378.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.02.090>
- Oertli, B. (2008). The use of dragonflies in the assessment and monitoring of aquatic habitats. *Dragonflies and Damselflies: Model Organisms for Ecological and Evolutionary Research*.
<https://doi.org/10.1093/ACPROF:OSO/9780199230693.003.0007>
- Oh, D. H., Kowalski, K. P., Quach, Q. N., Wijesinghe, C., Tanford, P., Dassanayake, M., & Clay, K. (2022). Novel genome characteristics contribute to the invasiveness of *Phragmites australis* (common reed). *Molecular Ecology*, 31(4), 1142–1159. <https://doi.org/10.1111/mec.16293>
- Oliveira, J. (2011). *Fenómenos de contaminação metálica associados à evolução supergénica de paragénese sulfuretadas em formações do Silúrico (Caminha, N Portugal)*.
- Packer, J. G., Meyerson, L. A., Skálová, H., Pyšek, P., & Kueffer, C. (2017). Biological Flora of the British Isles: *Phragmites australis*. *Journal of Ecology*, 105(4), 1123–1162. <https://doi.org/10.1111/1365-2745.12797>
- Padmavathamma, P. K., & Li, L. Y. (2007). Phytoremediation technology: Hyper-accumulation metals in plants. *Water, Air, and Soil Pollution*, 184(1–4), 105–126. <https://doi.org/10.1007/s11270-007-9401-5>
- Pagés, J. L. (1993). Las alteraciones ambientales en sistemas naturales provocadas por la minería metálica. *Cuadernos Laboratorio Xeoloxico de Laxe*, 18, 18. <http://hdl.handle.net/2183/6137>
- Park, I., Tabelin, C. B., Jeon, S., Li, X., Seno, K., Ito, M., & Hiroyoshi, N. (2019). A review of recent strategies for acid mine drainage prevention and mine tailings recycling. *Chemosphere*, 219, 588–606.
<https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2018.11.053>
- Patra, D. K., Pradhan, C., & Patra, H. K. (2020). Toxic metal decontamination by phytoremediation approach: Concept, challenges, opportunities and future perspectives. *Environmental Technology and Innovation*, 18, 100672. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100672>
- Phytoclean*. (2022). <http://www.phytoclean.pt/>
- Pires, F. R., Souza, C. M., Silva, A. A., Procópio, S. O., & Ferreira, L. R. (2003). Fitorremediação de solos contaminados com herbicidas. *Planta Daninha*, 21(2), 335–341. <https://doi.org/10.1590/s0100-83582003000200020>
- Rai, P. (2018). *Phytoremediation of Emerging Contaminants in Wetlands*. CRC Press.
- Raskin, I., Smith, R. D., & Salt, D. E. (1997). Phytoremediation of metals: Using plants to remove pollutants from the environment. *Current Opinion in Biotechnology*, 8(2), 221–226. <https://doi.org/10.1016/S0958->

1669(97)80106-1

Reddy, K. R., & DeLaune, R. D. (2008). *Biogeochemistry of Wetlands : Science and Applications*. CRC Press.

<https://doi.org/doi.org/10.1201/9780203491454>

Rezaie, B., & Anderson, A. (2020). Sustainable resolutions for environmental threat of the acid mine drainage.

Science of the Total Environment, 717. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2020.137211>

Rezania, S., Park, J., Rupani, P. F., Darajeh, N., Xu, X., & Shahrokhishahraki, R. (2019a). Phytoremediation potential and control of *Phragmites australis* as a green phytomass: an overview. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(8), 7428–7441. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04300-4>

<https://doi.org/10.1007/s11356-019-04300-4>

Rezania, S., Park, J., Rupani, P. F., Darajeh, N., Xu, X., & Shahrokhishahraki, R. (2019b). Phytoremediation potential and control of *Phragmites australis* as a green phytomass: an overview. *Environmental Science and Pollution Research* 2019 26:8, 26(8), 7428–7441. <https://doi.org/10.1007/S11356-019-04300-4>

<https://doi.org/10.1007/S11356-019-04300-4>

Roberts, J. (2000). Changes in *Phragmites australis* in South-Eastern Australia: A habitat assessment. *Folia*

Geobotanica, 35(4), 353–362. <https://doi.org/10.1007/BF02803548>

Rocha, A. C. S., Almeida, C. M. R., Basto, M. C. P., & Vasconcelos, M. T. S. D. (2014). Antioxidant response of *Phragmites australis* to Cu and Cd contamination. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 109, 152–160.

<https://doi.org/10.1016/J.ECOENV.2014.06.027>

Rodrigues, M. (2021). *Estudo da toxicidade da drenagem ácida através do uso de plantas tolerantes*.

Universidade do Minho.

Romani AM, Sabater S. Influence of algal biomass on extracellular enzyme activity in river biofilms. *Microb Ecol*.

2000 Jul;40(1):16-24. doi: 10.1007/s002480000041. PMID: 10977873.

Rzymiski, P., Niedzielski, P., Klimaszuk, P., & Poniedziałek, B. (2014). Bioaccumulation of selected metals in bivalves (Unionidae) and *Phragmites australis* inhabiting a municipal water reservoir. *Environmental Monitoring and Assessment*, 186(5), 3199–3212. <https://doi.org/10.1007/s10661-013-3610-8>

Santos Oliveira, J. M. ., Farinha Ramos, J. ., Matos, J. X. ., Ávila, P. ., Rosa, C. ., Canto, Machado, M. J. ., Daniel,

F. S. ., Martins, L. ., & Machado Leite, M. R. (2002). Diagnóstico Ambiental das Principais Áreas Mineiras

Abandonadas do País. *Boletim de Minas*, 39(January), 67–85.

Sas-Nowosielska, A., Kucharski, R., Małkowski, E., Pogrzeba, M., Kuperberg, J. M., & Kryński, K. (2004).

Phytoextraction crop disposal - An unsolved problem. *Environmental Pollution*, 128(3), 373–379.

<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2003.09.012>

Sharma, S., Singh, B., & Manchanda, V. K. (2014). Phytoremediation: role of terrestrial plants and aquatic

macrophytes in the remediation of radionuclides and heavy metal contaminated soil and water.

- Environmental Science and Pollution Research*, 22(2), 946–962. <https://doi.org/10.1007/S11356-014-3635-8>
- Singh, S., & Chakraborty, S. (2020). Performance of organic substrate amended constructed wetland treating acid mine drainage (AMD) of North-Eastern India. *Journal of Hazardous Materials*, 397(February), 122719. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122719>
- Siqueira, J. C. De, Fia, R., & Matos, M. (2017). Determinação da concentração de sólidos dissolvidos totais por meio da medição da condutividade elétrica. *CONBEA, XLVI Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola, May 2021*, 4.
- Sravva, K., & Sangeetha, S. (2022). Microbial bioremediation of heavy metals. In *MATERIALS TODAY-PROCEEDINGS* (Vol. 51, Issue 2). <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.12.364>
- Teixeira, P. S. M. N. (2007). *Efeito da drenagem ácida da mina do Lousal nas comunidades de diatomáceas*. Universidade de Aveiro.
- Thomas, G., Sheridan, C., & Holm, P. E. (2022). A critical review of phytoremediation for acid mine drainage-impacted environments. *Science of the Total Environment*, 811. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.152230>
- Timpano, A. J., Schoenholtz, S. H., Zipper, C. E., & Soucek, D. J. (2010). Isolating effects of total dissolved solids on aquatic life in central appalachian coalfield streams. *Joint Mining Reclamation Conf. 2010 - 27th Meeting of the ASMR, 12th Pennsylvania Abandoned Mine Reclamation Conf. and 4th Appalachian Regional Reforestation Initiative Mined Land Reforestation Conf., 2*, 1284–1302. <https://doi.org/10.21000/JASMR10011284>
- Tomscha, S. A., Gergel, S. E., & Tomlinson, M. J. (2017). The spatial organization of ecosystem services in river-floodplains. *Ecosphere*, 8(3), e01728. <https://doi.org/10.1002/ECS2.1728>
- Tong, L., Fan, R., Yang, S., & Li, C. (2021). Development and Status of the Treatment Technology for Acid Mine Drainage. *Mining, Metallurgy and Exploration*, 38(1), 315–327. <https://doi.org/10.1007/S42461-020-00298-3/TABLES/9>
- Unfried, K., Kis-Katos, K., & Poser, T. (2022). Water scarcity and social conflict. *Journal of Environmental Economics and Management*, 113(February), 102633. <https://doi.org/10.1016/j.jeem.2022.102633>
- Valente, T. M., & Gomes, C. (2005). *Caraterização dos produtos ocre de drenagem na escombreira da mina de Valdarças - Indicadores do estado e das condições de drenagem ácida*.
- Valente, T., Barroso, A., Antunes, I. M., Gomes, P., Fonseca, R., Pinho, C., Pamplona, J., Amália, M., Braga, S., & Sousa, J. P. S. (2021). Acid Mine Drainage Precipitates at the Nanometric Scale – Properties and

- Environmental Role. *IMWA Congress – “Mine Water Management for Future Generations”, IMWA’2021*, 625–631.
- Valente, T., Ferreira, M. J., Grande, J. A., de la Torre, M. L., & Borrego, J. (2013). PH, electric conductivity and sulfate as base parameters to estimate the concentration of metals in AMD using a fuzzy inference system. *Journal of Geochemical Exploration*, *124*, 22–28. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2012.07.013>
- Valente, T., Gomes, P., Pamplona, J., & de la Torre, M. L. (2012). Natural stabilization of mine waste-dumps — Evolution of the vegetation cover in distinctive geochemical and mineralogical environments. *Journal of Geochemical Exploration*, *123*, 152–161. <https://doi.org/10.1016/J.GEXPLO.2012.05.005>
- Valente, Teresa M., Antunes, M. D., Braga, M. A. S., & Pamplona, J. M. (2011). Geochemistry and mineralogy of ochre-precipitates formed as waste products of passive mine water treatment. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, *11*(2), 103–106. <https://doi.org/10.1144/1467-7873/09-IGAS-009>
- Valente, Teresa M., Guise, L. M., & Leal Gomes, C. A. (2011). Instability of AMD samples and evolution of ochre precipitates under laboratory conditions. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, *11*(2), 71–77. <https://doi.org/10.1144/1467-7873/09-IGAS-003>
- Valente, Teresa Maria, Ferreira, M. J., & Gomes, C. L. (2011). Application of fuzzy logic to qualify the environmental impact in abandoned mining sites. *Water, Air, and Soil Pollution*, *217*(1–4), 303–315. <https://doi.org/10.1007/s11270-010-0587-6>
- Van Nevel, L., Mertens, J., Oorts, K., & Verheyen, K. (2007). Phytoextraction of metals from soils: How far from practice? *Environmental Pollution*, *150*(1), 34–40. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2007.05.024>
- Vári, Á., Podschun, S. A., Erős, T., Hein, T., Pataki, B., Iojă, I. C., Adamescu, C. M., Gerhardt, A., Gruber, T., Dedić, A., Ćirić, M., Gavrilović, B., & Báldi, A. (2022). Freshwater systems and ecosystem services: Challenges and chances for cross-fertilization of disciplines. *Ambio*, *51*(1), 135–151. <https://doi.org/10.1007/s13280-021-01556-4>
- Viadero, R. C., Zhang, S., Hu, X., & Wei, X. (2020). Mine drainage: Remediation technology and resource recovery. *Water Environment Research*, *92*(10), 1533–1540. <https://doi.org/10.1002/WER.1401>
- Wang, L., Rinklebe, J., Tack, F. M. G., & Hou, D. (2021). A review of green remediation strategies for heavy metal contaminated soil. *Soil Use and Management*, *37*(4), 936–963. <https://doi.org/10.1111/SUM.12717>
- Watson, K. E. (2018). *Impacts of Acid Mine Drainage on Breeding Birds and Benthic*. <https://doi.org/DOI:10.5772/29869>
- Weber-Scannell, P. K., & Duffy, L. K. (2007). Effects of total dissolved solids on aquatic organisms: A review of literature and recommendation for salmonid species. *American Journal of Environmental Sciences*, *3*(1),

1–6. <https://doi.org/10.3844/ajessp.2007.1.6>

- Wei, W., Tong, J., & Hu, B. X. (2019). Study on ecological dynamic model for phytoremediation of farmland drainage water. *Journal of Hydrology*, 578(May), 124026. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2019.124026>
- Weis, J. S., Glover, T., & Weis, P. (2004). Interactions of metals affect their distribution in tissues of *Phragmites australis*. *Environmental Pollution*, 131(3), 409–415. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2004.03.006>
- Wiessner, A., Müller, J. A., Kusch, P., Kappelmeyer, U., Kästner, M., Liu, Y. J., & Stottmeister, U. (2014). Environmental pollution by wastewater from brown coal processing - A remediation case study in Germany. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*, 22(1), 71–83. <https://doi.org/10.3846/16486897.2013.808640>
- Wu, A., Zhang, Y., Zhao, X., Li, J., Zhang, G., Shi, H., Guo, L., & Xu, S. (2022). Experimental Study on the Hydroponics of Wetland Plants for the Treatment of Acid Mine Drainage. *Sustainability (Switzerland)*, 14(4). <https://doi.org/10.3390/su14042148>
- Yahya, R. T. (2014). Uptake of Zinc Nanoparticles by *Prosopisfarcta L.Plants Callus Cultures*. 32(3), 3–4.
- Zhang, C., Wen, L., Wang, Y., Liu, C., Zhou, Y., & Lei, G. (2020). Can constructed wetlands be wildlife refuges? A review of their potential biodiversity conservation value. *Sustainability (Switzerland)*, 12(4). <https://doi.org/10.3390/su12041442>

Anexo I

Tabela 8.Registos diários para cada réplica, realizado no período de monitorização.

Dias		Água Filtrada			Água Não Filtrada			
		Parâmetros	R1	R2	R3	R1	R2	R3
4 de Maio	1º	pH	2.89	2.84	3.46	3.02	2.97	3.05
		TDS	877	876	845	854	863	855
		Temp.	29.3	27.8	28.8	26.3	25.8	25.1
		Oxigénio	8.16	8.39	6.86	3.25	3.12	2.86
		Redox	479	499	358	455	463	469
		Condutividade	1813	1822	1775	1824	1838	1822
5 de Maio	2º	pH	3.36	3.24	4.10	3.48	3.25	3.19
		TDS	851	845	853	845	857	876
		Temp.	26.3	25.4	27	28.6	27.8	29.3
		Oxigénio	6.96	7.23	5.62	5.88	5.38	4.96
		Redox	415	439	324	455	484	492
		Condutividade	1728	1765	1792	1776	1801	1847
6 de Maio	3º	pH	3.73	3.52	3.72	3.83	3.72	3.48
		TDS	858	841	905	866	855	889
		Temp.	26.6	25.4	28.2	29.1	28.2	29.2
		Oxigénio	6.93	7.16	4.98	6.57	6.77	6.20
		Redox	370	390	368	405	410	469
		Condutividade	1722	1752	1894	1834	1799	1865
7 de Maio	4º	pH	3.75	3.63	3.92	4.09	3.96	3.65
		TDS	908	883	943	885	873	923
		Temp.	31.8	31.7	33.5	33.7	32.7	33.3
		Oxigénio	6,21	6,28	6,49	6,90	6,90	6,09
		Redox	424	425	428	409	424	442
		Condutividade	1937	1874	1977	2128	2057	2166
8 de Maio	5º	pH	3.96	3.80	4.25	4.24	4.14	3.79
		TDS	950	917	981	911	905	956
		Temp.	26.3	25.7	26.2	26.8	26.1	26.8
		Oxigénio	7.63	7.96	7.32	7.50	7.87	7.21
		Redox	432	438	421	401	408	405
		Condutividade	1852	1787	1966	1945	1876	1979
9 de Maio	6º	pH	4.13	3.98	4.47	4.36	4.23	3.89
		TDS	1015	976	1078	1035	1004	1060
		Temp.	35.5	34.7	35.4	35.1	34.8	35.5

		Oxigénio	6.98	7.32	7.23	5.88	6.81	6.10
		Redox	377	394	378	380	382	397
		Condutividade	2014	1940	2106	2056	1998	2096
10 de Maio	7º	pH	4.27	4.09	4.61	4.56	4.40	4.01
		TDS	1049	1019	1123	1104	1061	1126
		Temp.	32.9	32.4	34.3	35.7	33.7	34.1
		Oxigénio	7.70	8.05	7.75	4.13	7.15	6.71
		Redox	400	398	373	377	385	393
		Condutividade	2.37 (ms/cm)	2.16	2.24	2.30	2.20	2.36
11 de Maio	8º	pH	4.48	4.23	4.99	4.86	4.57	4.12
		TDS	1077	1043	1169	1125	1081	1160
		Temp.	21.4	21.0	22.8	24.2	23.6	23.9
		Oxigénio	8.87	8.65	8.88	7.33	8.43	8.67
		Redox	390	389	366	371	373	390
		Condutividade	2.31	2.20	2.44	2.36	2.26	2.41
12 de Maio	9º	pH	4.58	4.31	4.90	4.84	4.62	4.17
		TDS	1168	1119	1269	1214	1152	1252
		Temp.	25.7	25.2	27.2	28.1	27.3	27.6
		Oxigénio	8.74	8.68	7.39	7.08	8.14	8.32
		Redox	396	386	364	362	373	391
		Condutividade	2.47	2.32	2.62	2.52	2.39	2.60
13 de Maio	10º	pH	4.69	4.43	5.12	5.00	4.72	4.22
		TDS	1244	1182	1413	1320	1235	1382
		Temp.	27.5	27.2	31.3	29.6	29.5	28.6
		Oxigénio	6.85	8.69	5.03	6.83	7.67	8.00
		Redox	376	377	353	365	373	383
		Condutividade	2.78	2.56	3.06	2.83	2.66	3.04
14 de Maio	11º	pH	4.82	4.68	5.48	5.23	5.17	4.27
		TDS	1487	1346	1681	1478	1374	1607
		Temp.	33.4	32.9	33.1	32.2	31.4	32.4
		Oxigénio	7.89	7.84	4.73	5.19	7.42	7.28
		Redox	311	324	307	308	310	339
		Condutividade	3.03	2.75	3.40	3.01	2.81	3.27
15 de Maio	12º	pH	4.78	4.61	5.62	5.32	5.60	4.92
		TDS	1501	1379	1672	1496	1378	1590
		Temp.	25.1	24.7	24.5	24.3	25.2	24.9
		Oxigénio	8.01	7.91	4.81	5.04	7.26	7.03
		Redox	306	317	314	321	307	325
		Condutividade	2.50	2.30	2.76	2.49	2.30	2.64
16 de Maio	13º	pH		4.83				
		TDS		1489				
		Temp.		26.7				
		Oxigénio		8.47				
		Redox		335				
		Condutividade		3.04				
17 de Maio	14º	pH		5.06				
		TDS		1530				
		Temp.		20.6				
		Oxigénio		9.27				

		Redox		370				
		Condutividade		3.07				
18 de Maio	15º	pH		5.63				
		TDS		1562				
		Temp.		24.8				
		Oxigênio		7.92				
		Redox		348				
		Condutividade		3.19				