

FLORIAN PATRICIO

**Poluição Urbana e Industrial em Zonas Costeiras**  
Fitorremediação de Metais em Sedimentos de Sapal



2019



FLORIAN PATRICIO

**Poluição Urbana e Industrial em Zonas Costeiras**  
Fitorremediação de Metais em Sedimentos de Sapal

DISSERTAÇÃO  
MESTRADO EM CICLO URBANO DA ÁGUA

**Trabalho efetuado sob orientação de:**

Professora Doutora Manuela Moreira da Silva –ISE/ UAlg

Professor Doutor Duarte Nuno Ramos Duarte – FCT/UAlg



**INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA**

2019



# **Poluição Urbana e Industrial em Zonas Costeiras**

## **Fitorremediação de Metais em Sedimentos de Sapal**

### **Declaração de autoria de trabalho**

Declaro ser autor deste trabalho, que é original e inédito. Autores e trabalhos consultados estão devidamente citados no texto e constam da listagem de referências incluída

Copyright © Florian Patrício. A Universidade do Algarve reserva para si o direito, em conformidade com o disposto no Código do Direito de Autor e dos Direitos Conexos, de arquivar, reproduzir e publicar a obra, independentemente do meio utilizado, bem como de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição para fins meramente educacionais ou de investigação e não comerciais, conquanto seja dado o devido crédito ao autor e editor respetivos

# Índice

Índice de Figuras.....	iii
Índice de Tabelas .....	v
Lista de Abreviaturas .....	vii
Resumo .....	ix
Abstract .....	xi
I Introdução.....	1
I.1 Pressão Antrópica e Qualidade de Vida.....	1
I.3 As Cidades Costeiras.....	2
I.4 Faro uma Cidade Costeira Mediterrânica.....	5
I.5 Parque Natural da Ria Formosa .....	7
I.4 Metais de Origem Urbana e Industrial .....	9
I.6 Ecohidrologia e Fitorremediação com Halófitas Autóctones .....	11
I.7 Objetivos Geral e Específicos .....	14
II Metodologia .....	15
II.1 Quantificação de Metais Pesados nas Águas Pluviais de Faro .....	15
II.2 Quantificação de Metais nos Sedimentos e Toxicidade Associada .....	16
II.3 Fitorremediação de Metais Pesados pela <i>S. fruticosa</i> .....	19
III Análise e Discussão dos Resultados .....	19
III.1 Metais Pesados na Águas Pluviais de Faro .....	19
III.2 Discussão de metais pesados previamente analisados em sedimentos sem Plantas.....	21
III.2.1 Caracterização dos Sedimentos sem Plantas .....	21
III.2.2. – Discussão da concentração de metais previamente determinados nos Sedimentos sem Plantas e Toxicidade Associada. ....	23
III.3 Discussão de Metais pesados previamente publicados nos Rizosedimentos .....	27
III.3.1 Discussão da Concentração de Metais previamente publicados nos Rizosedimentos.....	27
III.3.2 Discussão dos Rizosedimentos, dados previamente publicados .....	29
III.3.3 Capacidade da <i>Sarcocornia fruticosa</i> para Fitorremediar os Metais.....	29
a) Discussão dos Metais na Biomassa da <i>Sarcocornia fruticosa</i> , dados previamente publicados .....	29
b) Fator de Enriquecimento .....	30
c) Translocação para os Órgãos Aéreos.....	31
IV Considerações Finais .....	33
V Referências Bibliográficas .....	35



## Índice de Figuras

FIGURA I.1 - REPRESENTAÇÃO DA RIA FORMOSA A ENVOLVER A CIDADE DE FARO E OLHÃO. ....	7
FIGURA I.2 - SARCOCORNIA FRUTICOSA (L.) A.J. SCOTT. ....	13
FIGURA II.1 - SUB-BACIAS DE DRENAGEM NO PERÍMETRO URBANO DE FARO (VELOSO, 2015). ....	15
FIGURA II.2 - ESTAÇÕES DE AMOSTRAGEM NO SAPAL DA RIA FORMOSA. ADAPTADO DE GOOGLE EARTH®. ....	17
FIGURA III.1 – COMPARAÇÃO DO FATOR DE ENRIQUECIMENTO (FE) DOS DIVERSOS METAIS NAS RAÍZES DE S. FRUTICOSA NAS TRÊS ESTAÇÕES ESTUDADAS. ....	31
FIGURA III.2 - COMPARAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DOS METAIS (%) PELOS ÓRGÃO AÉREOS CLOROFILINOS (1), ÓRGÃO AÉREOS NÃO-CLOROFILINOS (2) E RAÍZES (3) DA S. FRUTICOSA, NAS TRÊS ESTAÇÕES ESTUDADAS. ....	32



## Índice de Tabelas

TABELA I.1 METAIS EMITIDOS PELAS PRINCIPAIS ATIVIDADES ASSOCIADAS AOS USOS DO SOLO. ....	6
TABELA III.1 - CONCENTRAÇÃO DOS METAIS PESADOS NOS DOIS EVENTOS PLUVIOMÉTRICOS MONITORIZADOS EM 2015. ....	20
TABELA III.2 - GRANULOMETRIA DO SEDIMENTO SUPERFICIAL, SEM PLANTAS (0 A 10 CM), DAS TRÊS ESTAÇÕES DE AMOSTRAGEM. ....	21
TABELA III.3 - PARÂMETROS ANTERIORMENTE PUBLICADOS: MATÉRIA ORGÂNICA (M.O.), POTENCIAL REDOX (EH), PH. (MÉDIA ± DESVIO PADRÃO) DAS TRÊS ESTAÇÕES DE AMOSTRAGEM. ....	22
TABELA III.4 – COMPARAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE METAIS (MÉDIA ± DESVIO PADRÃO) PREVIAMENTE PUBLICADOS NO SEDIMENTO SUPERFICIAL, SEM PLANTAS (0 A 10 CM) COM A CLASSIFICAÇÃO NACIONAL, (DIÁRIO DA REPÚBLICA, 2007) PARA A CONTAMINAÇÃO DE METAIS EM SEDIMENTOS, PARA AS TRÊS ESTAÇÕES DE AMOSTRAGEM. ....	24
TABELA III.5 – COMPARAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE METAIS (MÉDIA ± DESVIO PADRÃO) PREVIAMENTE PUBLICADOS NO SEDIMENTO SUPERFICIAL, SEM PLANTAS (0 A 10 CM) ATENDENDO AOS VALORES DE REFERÊNCIA DE TOXICIDADE EM SEDIMENTOS ESTUARINOS, NAS TRÊS ESTAÇÕES DE AMOSTRAGEM. ....	25
TABELA III.6 - COEFICIENTE DE TOXICIDADE (T) (HAKANSON, 1980) E CONCENTRAÇÃO DE REFERÊNCIA (CR) PARA SEDIMENTOS SUPERFICIAIS NA RIA FORMOSA. ....	26
TABELA III.7 – RISCO POTENCIAL DE TOXICIDADE (E) ASSOCIADO A CADA METAL E ÍNDICE DE POTENCIAL RISCO ECOLÓGICO (PRE) NOS SEDIMENTOS SUPERFICIAIS NAS 3 ESTAÇÕES ESTUDADAS DA RIA FORMOSA. ....	26
TABELA III.8 – GRANULOMETRIA DOS RIZOSSEDIMENTOS SUPERFICIAIS (0 A 10 CM) DAS TRÊS ESTAÇÕES DE AMOSTRAGEM. ....	28
TABELA III.9 – PARÂMETROS PREVIAMENTE PUBLICADOS, MATÉRIA ORGÂNICA (M.O.), POTENCIAL REDOX (EH), PH. (MÉDIA ± DESVIO PADRÃO) DOS RIZOSSEDIMENTOS, DAS TRÊS ESTAÇÕES DE AMOSTRAGEM. ....	28
TABELA III.10 - CONCENTRAÇÃO DE METAIS (MÉDIA ± DESVIO PADRÃO) NOS RIZOSSEDIMENTOS DE S. FRUTICOSA (DE 0 A 10 CM) NAS TRÊS ESTAÇÕES DE AMOSTRAGEM, DE ACORDO COM ESTUDOS ANTERIORES. ....	29
TABELA III.11 – COMPARAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE METAIS (MÉDIA E DESVIO PADRÃO) NA BIOMASSA (PESO SECO) DA S. FRUTICOSA NAS TRÊS ESTAÇÕES DE AMOSTRAGEM. ....	30



## Lista de Abreviaturas

<b>Sigla</b>	<b>Descrição</b>
<b>Csa</b>	Clima mediterrânico de verão quente
<b>CME</b>	Concentração Médio do Evento
<b>DQA</b>	Diretiva Quadro da Água
<b>ETAR</b>	Estação de Tratamento de Águas Residuais
<b>FE</b>	Fator de Enriquecimento
<b>IDH</b>	Índice de Desenvolvimento Humano
<b>Lat.</b>	Latitude do sistema cartesiano
<b>Long.</b>	Longitude do sistema cartesiano
<b>LQ</b>	Limite de Quantificação
<b>MO</b>	Matéria Orgânica
<b>ONU</b>	Organização das Nações Unidas
<b>PIB</b>	Produto Interno Bruto
<b>P.M.O.T.</b>	Plano Municipal de Ordenamento do Território
<b>PNRF</b>	Parque Natural da Ria Formosa
<b>PRE</b>	Potencial Risco Ecológico
<b>SST</b>	Sólidos Suspensos Totais



## Resumo

Nos poluentes urbanos e industriais, os metais pesados são relevantes por serem persistentes, tóxicos e bioacumuláveis. Neste trabalho caracterizou-se as concentrações de Ni, Cd, Pb, Zn e Cr nas águas pluviais da cidade de Faro descarregadas na Ria Formosa. Consideraram-se 3 estações, (A, B) próximas da cidade de Faro, e (C) adjacente a uma zona industrial em Olhão. Quantificaram-se os metais nos sedimentos de sapal, avaliou-se o seu Potencial de risco ecológico (PRE) e a capacidade da *Sarcocornia fruticosa* para fitorremediar estes metais. As C.M.E das águas pluviais foram, por ordem decrescente  $Zn > Cr > Pb > Ni > Cd$ , sendo inferiores às obtidas noutras cidades. Nos sedimentos das estações A e B, os metais apresentaram concentrações por ordem decrescente  $Zn > Pb > Cr > Ni > Cd$ , sendo a estação A, a que apresentou maiores concentrações para todos os metais. Nos sedimentos da estação C as concentrações foram por ordem decrescente  $Zn > Cr > Pb > Ni > Cd$ . O PRE apresentou risco moderado na estação A e risco baixo para as estações B e C. As concentrações de Cd mostraram grande influência na toxicidade global dos sedimentos. Na estação A, a seguir ao Cd, o Pb foi o metal que mais contribuiu para a toxicidade do biota. Já na estação C, foi o Ni a segunda maior contribuição. A *S. fruticosa* remediou os metais estudados Fator de Enriquecimento (FE > 1) nas 3 estações, acumulando-os sobretudo nas raízes, este comportamento demonstrou dependência com o nível de contaminação. Nas estações mais contaminadas a planta manteve os metais mais tóxicos (Cd, Ni e Pb) indisponíveis na rizosfera adsorvidos às raízes e no rizosedimento, não os translocando para os órgãos aéreos. A *S. fruticosa* evidenciou contribuir para a melhoria da resiliência desta lagoa costeira aos metais de origem antrópica, diminuindo a sua biodisponibilidade, e reduzindo os riscos ambientais e de saúde pública. Estes estudos devem ser aprofundados para melhorar o conhecimento da fitorremediação com esta planta.

**Palavras- Chave:** Zonas Costeiras; Metais; Toxicidade; Fitorremediação; *S. fruticosa*.



## Abstract

Among urban and industrial pollutants, heavy metals are important as they are persistent, toxic and bioaccumulative. This work analyzed the concentrations of Ni, Cd, Pb, Zn and Cr from Faro city discharge, measured in two precipitation events in 2015 and their potential implications on Ria Formosa coastal lagoon. Three sample stations were selected, A and B nearby the urban settlement of Faro, and station C nearby an industrial zone, Olhão. The sediments were characterized and the metal concentrations were quantified. The (PER) was determined, as an indicator of toxicity for biota. *Sarcocornia fruticosa*'s ability to metal remediation was evaluated, using the (EF), and metal translocation to aerial organs. The Mean Event Concentrations in stormwater were, in decreasing order Zn > Cr > Pb > Ni > Cd, being lower than those already obtained for other cities. In sediments of stations A and B, under urban influence, metals concentrations were in decreasing order Zn > Pb > Cr > Ni > Cd, station A presented higher concentrations than B, for all metals. In the sediments of station C, under industrial influence, concentrations were in decreasing order Zn > Cr > Pb > Ni > Cd. The PER on station A presented a moderate risk, and in stations C and B a low risk, whereas the risk was higher in C than in B. Cadmium concentrations when analyzed individually did not appear to be of concern, but had a major influence on overall sediment toxicity at the 3 stations. At station A, after Cd, Pb was the metal that most contributed to biota toxicity. In station C, Ni had the 2<sup>nd</sup> largest contribution. *S. fruticosa* remediated the studied metals (EF > 1) in the 3 stations, accumulating them mainly in the roots, this behavior indicated dependence on the metal contamination levels. In the most contaminated stations, this specie kept the most toxic metals (Cd, Ni and Pb) unavailable in the rhizosphere adsorbed to the roots and in the rhizosediment, not translocating them to the aerial organs. Therefore *S. fruticosa* showed to improve the resilience of this coastal lagoon to these metals, reducing their bioavailability, and decreasing environmental and public health risks. These studies should be extended to more metals and other stations in Ria Formosa, in order to improve the knowledge of the *S. fruticosa*'s phytoremediation capacity.

**Key Words:** Coastal Zones; Heavy Metals; Toxicity; Phytoremediation; *S. fruticosa*.



# I Introdução

## I.1 Pressão Antrópica e Qualidade de Vida

Desde a existência do *Homo Sapiens*, a economia humana não parou de crescer, bem como os seus impactes urbanos e industriais nos ecossistemas costeiros (Malthus 1798; Gunderson e Holling, 2002; Allen *et al.*, 2014). Embora basicamente as economias retirem da Terra, energia e recursos naturais para produzirem bens e serviços, ao longo do tempo muitas variáveis se alteraram (Rockstrom *et al.*, 2009; Brown *et al.*, 2014). Partimos de civilizações de subsistência caçadoras e coletoras e chegamos às atuais economias industriais, tecnológicas e informacionais das sociedades contemporâneas. Os avanços na agricultura com recurso a água, o uso de fertilizantes e de novas variedades de plantas, com auxílio no trabalho, primeiro com recurso a animais e posteriormente a máquinas, têm levado à produção massiva de alimentos e fibras. As numerosas inovações tecnológicas nos domínios da pesca e da pecuária têm garantido às populações maior disponibilidade de alimentos ricos em proteína. Os avanços tecnológicos relacionados com os usos da madeira, de materiais cerâmicos (como o tijolo), do cimento, dos metais e do vidro, têm massificado a construção de habitações, de locais de trabalho e de lazer, em zonas urbanas, onde as populações reúnem as condições necessárias à sua sobrevivência e ao seu bem-estar. Os progressos da ciência no último século garantiram-nos vacinas e outros fármacos, que têm permitido o controlo de pragas e de doenças, potenciando a saúde dos indivíduos e o aumento da esperança média de vida. A energia necessária ao funcionamento das sociedades, inicialmente obtida pela queima da madeira ou de excrementos animais, tem sido altamente impulsionada e passou a ser gerada a partir de combustíveis fósseis, principalmente carvão e petróleo e gradualmente a ser complementada com gás natural, energia nuclear, solar, eólica e outras fontes renováveis. As questões da energia têm sido determinantes para o desenvolvimento da geografia económica das sociedades, cada vez mais complexas e culminando na atual civilização, com mega infraestruturas e economias globais, permanentemente conectadas à distância (Brown *et al.*, 2014).

Para que existam bons padrões de qualidade de vida, é necessário que se desenvolvam medidas eficazes de adaptação a condições adversas. Quando se avalia a qualidade de vida dos cidadãos, em diversas realidades geográficas, é importante utilizar uma medida robusta dos diversos aspetos que a condicionam (UNDP 2016). Durante muitos anos, considerou-se que o desenvolvimento económico, frequentemente medido pelo Produto Interno Bruto (PIB) era um

bom indicador da qualidade de vida das populações, uma vez que quantificava o valor de todos os bens e serviços finais, produzidos por cada país e por unidade de tempo, geralmente um ano. No entanto, recentemente a ONU definiu como alternativa, o Índice de Desenvolvimento Humano (IDH), um indicador social que assenta em três pilares: Vida longa e saudável, medida pela esperança média de vida do indivíduo à nascença; Educação, em que se contabiliza a taxa de alfabetização dos adultos, o número de anos de escolaridade obrigatória, e a taxa de indivíduos adultos com formação superior; e Nível de Vida, obtido pelo PIB *per capita* em dólares americanos. Deste modo, o IDH vem sugerir que a qualidade de vida não depende apenas da capacidade económica das nações e que pode mesmo ser incrementada, se for melhorada a eficácia dos processos e dos serviços em que as sociedades se baseiam, e eliminados os consumos desnecessários (UNDP 2016).

Em termos de alterações climáticas, nas zonas litorais as populações enfrentam, pela sua proximidade ao mar dificuldades adicionais. As zonas costeiras são particularmente vulneráveis a fenómenos extremos como ciclones, maremotos, inundações, intrusão salina, erosão de arribas, etc., que podem causar, atendendo às elevadas densidades populacionais aí existentes, danos humanos e materiais muito graves (Rahman & Rahman, 2015).

### I.3 As Cidades Costeiras

Pela primeira vez na história, a maioria da população mundial está a viver nas cidades, particularmente nas zonas costeiras, e nos últimos anos esta tendência tem-se acentuado mais nos países em desenvolvimento (Halvard & Urdal, 2013), prevendo-se que dentro de duas décadas 60% das pessoas sejam residentes urbanos principalmente nas zonas costeiras (UN HABITAT, 2008).

À escala global, as cidades contribuem atualmente pelo menos com 55% do PIB, nos países desenvolvidos, e com cerca de 85% nos países em desenvolvimento. É nas cidades que se utilizam  $\frac{3}{4}$  dos combustíveis fósseis e dos recursos naturais renováveis bem como de toda a energia produzida, desta forma, as cidades contribuem com  $\frac{3}{4}$  das emissões de gases atmosféricos com efeito de estufa (UNEP, 2009). Até 2050, calcula-se que passem a existir mais 3 mil milhões de pessoas a viver nas cidades, uma onda sem precedentes de crescimento urbano (McDonald *et al.*, 2011). A relevância das cidades para a economia das nações será cada vez maior, bem como os seus impactes ambientais negativos, devido aos elevados consumos de recursos naturais, à enorme produção de resíduos e à poluição que geram (Costanza *et al.*, 1997). O consumo cada vez maior de recursos naturais associado à degradação da paisagem,

levará a perdas na biodiversidade e à desregulação dos ecossistemas urbanos, resultando na diminuição da sua capacidade para assegurarem ecosserviços, nomeadamente de fornecimento de água, retenção de nutrientes, regeneração da qualidade da água e/ou do ar, e fornecimento de espaços de lazer para as populações. (Costanza *et al.*, 1997; Rockstrom *et al.*, 2009).

Cada vez mais se sentirá o impacte do crescimento populacional e da urbanização sobre os recursos hídricos. No ano 2000, 150 milhões de pessoas viviam em cidades com escassez permanente de água, ou seja, com menos de 100 L de água por pessoa e por dia (Vorosmarty, 2000). Em simultâneo, um número significativamente maior de pessoas, cerca de 886 milhões, viviam em cidades com escassez sazonal de água, isto é, com menos de 100 L de água por pessoa e por dia, durante pelo menos um mês por ano (McDonald *et al.*, 2011).

Quando se pensa na disponibilidade de água para as cidades, o conceito de ciclo urbano da água é relativamente recente, de *design* humano e diretamente associado ao impacte que a organização da vida dentro das cidades, tem no ciclo da água. As cidades foram crescendo, deformando a natureza e à sua volta foi-se instalando o ciclo urbano da água (Jiménez e Rose, 2009). Considera-se que a provisão de água doce para os residentes urbanos tem três condicionantes: a disponibilidade de água, isto é, se existe água suficiente nas proximidades; a qualidade da água, que passa por garantir o tratamento necessário antes da água ser utilizada para os diversos usos urbanos; e a entrega, ou seja se estão assegurados os sistemas de distribuição e os pontos de entrega necessários para fazer chegar a água às pessoas (McDonald *et al.*, 2011). Mas para que o ciclo urbano da água se complete, após a utilização da água, os efluentes urbanos têm que ser devidamente tratados, antes de serem novamente devolvidos aos ecossistemas envolventes, ou na situação ideal, antes de serem reutilizados, diminuindo assim, a pressão sobre os recursos hídricos disponíveis (Vorosmarty, 2000).

Em particular no Mediterrâneo, a diminuição da precipitação média e o aumento da temperatura média, que se assume como sendo mais provável de 4 °C até 2050 (Jordan *et al.*, 2013), principalmente associado à emissão de gases com efeito de estufa, irá contribuir para que dentro das cidades, as ilhas de calor sejam cada vez mais extensas, mais frequentes e de maior intensidade, assunto não ser desenvolvido no âmbito desta tese. As mudanças resultantes nos microclimas urbanos, juntamente com a má qualidade do ar atmosférico, irão comprometer cada vez mais a saúde pública e a qualidade de vida das populações (Jordan *et al.*, 2013). Nas últimas décadas na Europa as ondas de calor têm sido responsáveis pela morte prematura de dezenas de milhares de pessoas e a qualidade do ar atmosférico tem sido apontada como um dos principais riscos para a saúde pública (EEA, 2013). Por exemplo, no dia 14 de maio de 2013, o observatório Mauna Loa no Havai anunciou que pela 1ª vez desde que se efetuam

monitorizações dos gases atmosféricos em 1958 (e provavelmente durante 800 000 anos), que os níveis de dióxido de carbono terão excedido as 400 ppm (EEA, 2013).

Outro aspeto a considerar é que, a crescente implementação de cidades na orla costeira, verificada nos últimos séculos, veio aumentar a vulnerabilidade da gestão costeira (Bastos *et al.*, 2012). Historicamente, a *urbe* era criada em locais abrigados, longe do mar, como Roma, Paris, Madrid, Amsterdão, etc., ou em locais estuarinos, como Lisboa, em última instância em enseadas. O mar sempre acrescentou risco à vida humana (Dias *et al.*, 2009), sendo um exemplo disso o maior risco de cheias a que as cidades costeiras estão sujeitas (Hallegatte *et al.*, 2013). Os impactos de cidades costeiras são múltiplos e ambivalentes. Por um lado, existe um risco acrescido para as pessoas devido às alterações climáticas, na forma de cheias, do aumento do nível médio das águas do mar e de outras catástrofes naturais (como os *tsunamis*), mas também existe um impacto elevado das populações das cidades costeiras no ambiente, quer em termos de destruição direta dos ecossistemas devida à urbanização, quer através da poluição gerada (Costanza *et al.*, 1997; Bastos *et al.*, 2012).

A resiliência das cidades e em particular dos ciclos urbanos da água às alterações climáticas, é fundamental para se garantir a segurança e a qualidade de vida das populações (Vorosmarty *et al.*, 2000). De notar que, as cidades são locais de grande concentração de pessoas e infraestruturas, portanto particularmente vulneráveis às alterações climáticas. Não existe um modelo comum, cada cidade tem o seu metabolismo urbano, que gera um conjunto muito próprio de *inputs* e de *outputs* relativamente ao meio envolvente (Pincetl 2017). Em Portugal, as profundas alterações do modelo de organização do território ocorridas ao longo do último século, predominantemente suportadas na mobilidade rodoviária, e muitas vezes não planeadas, conduziram a uma elevada dependência energética e à baixa resiliência às alterações climáticas (MAOTDR, 2008; Campos and Mourão, 2012).

Neste enquadramento, a resiliência das cidades começa a ser suportada pelo desenvolvimento de soluções mais integradoras, abrangendo diversos domínios do conhecimento, que associam às tecnologias de vanguarda já existentes no século XXI, o domínio científico do funcionamento dos ecossistemas e a quantificação rigorosa dos *outputs* das populações urbanas (Pincetl 2017). Aparecem novas abordagens, alternativas às “engenharias pesadas”, menos consumidoras de energia e de recursos, mais económicas e mais integradas na paisagem. Assume-se assim que, transformar as sociedades atuais em sociedades com baixas pegadas de carbono é um dos nossos grandes desafios (Pincetl, 2017). No entanto, uma das dificuldades nesta transformação, é fazer com que os cidadãos comuns relacionem as

práticas do seu dia-a-dia com o impacto que elas têm nos ecossistemas envolventes, nomeadamente em termos de alterações climáticas (Ghilardi-Lopes *et al.*, 2015).

#### I.4 Faro uma Cidade Costeira Mediterrânica

Originalmente conhecida por *Ossónoba*, Faro é uma cidade costeira pré-romana que constituiu um dos principais centros urbanos a sul da Península Ibérica (Faria, 1999). Localizada 280 km a Sul de Lisboa e à latitude 37°1', é atualmente capital de distrito do Algarve, com uma população urbana de cerca de 47 000 habitantes (INE, 2013). A sua posição geográfica no Algarve, no sudoeste europeu, confere-lhe particularidades bioclimáticas especiais, uma vez que apesar de se situar junto ao Oceano Atlântico, dispõe de um clima temperado de características mediterrânicas, com mais de 3000 horas de sol por ano e uma fraca precipitação média anual. Segundo a classificação climática de Köppen, o clima de Faro é temperado com Verões quentes e secos (classificação Csa), em que a temperatura média do mês mais frio se situa entre os -3 °C e os 18 °C, e a precipitação resulta em grande parte da atividade de ciclones frontais (IPMA, 2001; Miranda, 2001). A distribuição anual de pluviosidade depende do movimento da frente polar, considerando-se, com base nas Normais Climatológicas 1971/2000 da estação meteorológica do aeroporto de Faro, que o período húmido se situa entre os meses de setembro/outubro e de abril/maio. De acordo com a mesma Normal Climatológica, a média da precipitação total anual em Faro é de 509,1 mm, sendo a máxima mensal de 115,6 mm em dezembro e o mês com menor precipitação é julho com 1,9 mm (IPMA, 2015).

Esta região do Algarve apresenta-se como um destino turístico muito privilegiado, sobretudo pela proximidade aos países do Norte da Europa. O Turismo assume-se assim como a principal atividade económica da região, representando cerca de 60% do total de emprego e 66% do PIB. De salientar que o Algarve recebe anualmente mais de 5 milhões de turistas. Atualmente na cidade de Faro estão disponíveis mais de três dezenas de unidades de alojamento turístico, que vão desde hosteis e Pousadas de Juventude até hotéis de cinco estrelas. A disponibilidade de companhias aéreas *Low Cost* permite viagens aéreas desde o Norte da Europa por poucas dezenas de euros, e tem feito chegar à cidade uma nova vaga de turistas, que procuram sobretudo, conhecer a realidade cultural, o contacto com a Natureza e com a famosa gastronomia algarvia, grandemente suportada pelos recursos da pesca local. À semelhança de outras regiões mediterrânicas, as alterações climáticas constituem uma ameaça ao turismo no Algarve, sobretudo, porque podem alterar as condições climáticas típicas das regiões para as

atividades turísticas que tradicionalmente aí se desenvolvem e ainda afetar a disponibilidade de água (Köberl *et al.*, 2015).

No distrito de Faro o uso dos solos está associado a um conjunto de atividades que se relacionam a com a emissão de metais pesados (considerados neste estudo) para o ambiente, sendo que, as mais relevantes se referem na Tabela I. 1.

*Tabela I.1* Metais emitidos pelas principais atividades associadas aos usos do solo.

	<b>Cádmio</b>	<b>Crómio</b>	<b>Chumbo</b>	<b>Níquel</b>	<b>Zinco</b>	<b>Referência</b>
<b>Aeroportos</b>		X	X			Costa-Böddeker et al., 2018.
<b>Agricultura</b>	X				X	Smolders e& Mertens, 2013.
<b>Compostagem de Resíduos</b>	X		X	X	X	Farrell M, Davey. L, Jones 2009.
<b>Destilarias</b>	X	X		X	X	Chopra et al., 2013.
<b>Estaleiros Navais</b>			X	X	X	Chiu et al., 2006, Dugan, et al., 1984.
<b>ETAR Urbanas</b>	X	X	X	X	X	Duan et al., 2017.
<b>Suiculturas</b>	X	X	X		X	Peng, et al., 2019, Nicholson, et al., 1999.
<b>Tráfego Rodoviário</b>	X		X		X	Chen, et al., 2010, Birch and Teutsch, 1996, Mamat, et al., 2014, Turer, 2002.

Segundo o Plano Municipal de Ordenamento do Território (PDM de Faro, 1995), em termos de usos do solo, Faro apresenta 84 % (195,2 ha) afetos ao turismo, 59,0 % (1367,3 ha) de uso urbano, 24,5 % (567,7 ha) com equipamentos e espaços verdes urbanos, e 8,1 % (188 ha) com usos industriais. O município de Faro apresenta uma densidade de 43,4 empresas/km<sup>2</sup>, o que representa um valor mais elevado do que a média no Algarve, que é de 11,7 empresas/km<sup>2</sup>, e mesmo do que a média nacional, que é de 12,1 empresas/km<sup>2</sup>. O parque empresarial é composto quase na totalidade (96,6%) por microempresas com menos de 10 trabalhadores, sendo que apenas 3,3 % correspondem a pequenas e médias empresas, com menos de 250 funcionários.

Estudos recentes sobre a caracterização das águas pluviais da cidade de Faro (Velooso *et al.*, 2015) demonstraram que sobretudo nos primeiros 45 minutos de precipitação, a quantidade de alguns poluentes, nomeadamente metais pesados podem ser suficientes para causar danos nos ecossistemas envolventes e na saúde pública.

## I.5 Parque Natural da Ria Formosa

Na envolvente da cidade de Faro encontra-se a Ria Formosa (Figura I 1), que é um sistema lagunar costeiro com uma zona intermareal que inclui sedimentos arenosos lodosos e salinas num total de cerca de 55 km (Este-Oeste). Apresenta também várias ilhas barreira e duas penínsulas, formando um canal aproximadamente triangular com um comprimento máximo de 6 km (Norte-Sul) (Pilkey, 1989; Newton and Mudge, 2003). Trata-se de um ecossistema costeiro de elevada importância ecológica, classificado como Ramsar *site*, com estatuto de Parque Natural desde 1987 e integrado na Natura 2000.

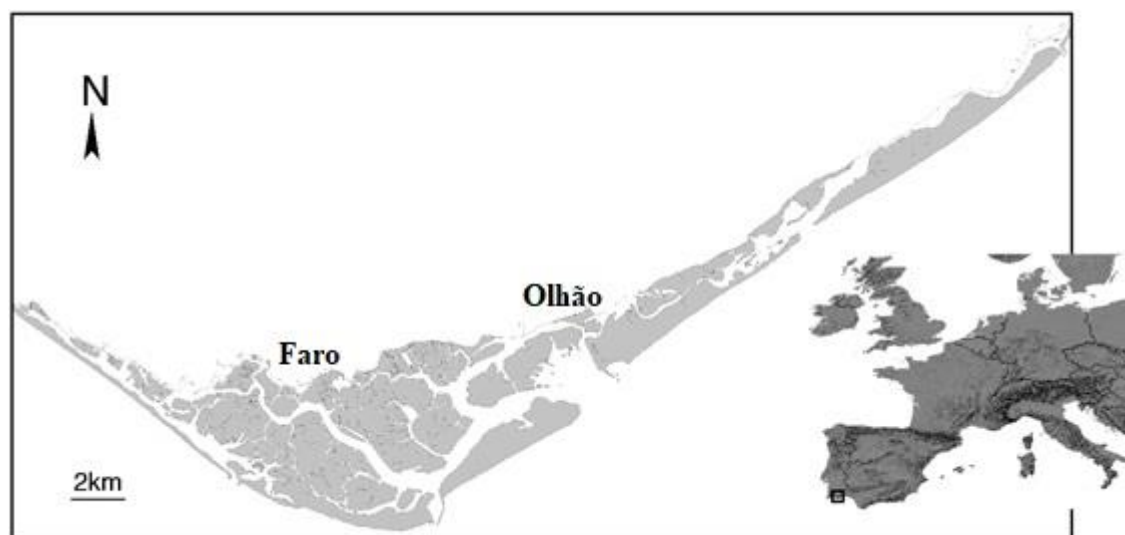


Figura I.1 - Representação da Ria Formosa a envolver a cidade de Faro e Olhão.

Com uma área de aproximadamente 49 km<sup>2</sup>, tem uma profundidade média de 2 m, amplitude de maré de 2 m, e um tempo de residência da água que varia entre 0,5 dias em maré viva e 2 dias em maré morta (Bettencourt *et al.*, 2004; Ferreira *et al.*, 2005). A quase inexistência de um período húmido e a existência de um período seco considerável, de abril a setembro, (ICNF) faz com que a entrada de água doce na lagoa seja negligenciável, mantendo-se a salinidade aproximadamente nos 36 g/kg, exceto durante eventos esporádicos de forte pluviosidade no inverno (Ferreira *et al.*, 2003).

Os valores de temperatura média anual são elevados (entre os 15,9°C e os 18°C), o que possibilita uma constante atividade vegetal que se regista a temperaturas acima dos 7,5°C (ICNF).

As características ecológicas particulares e a sua situação geográfica fazem com que o Parque Natural da Ria Formosa seja de extrema importância do ponto de vista da ecológico. Existem numerosos tipos de habitats na Ria Formosa, que constitui uma maternidade natural para numerosas espécies marinhas e uma área de grande interesse botânico, sobretudo pela vegetação das zonas de duna e sapal (Vale *et al.*, 2013), que são de grande importância nomeadamente no equilíbrio do ciclo da matéria orgânica e para a agregação e consolidação dos sistemas dunares funcionando como uma proteção costeira para a cidade (ICNF). Assim a Ria Formosa enquanto ecossistema costeiro apresenta uma grande produtividade e tem uma enorme importância para a qualidade de vida da população local em termos de serviços ecossistémicos (MEA, 2005; Lopes and Videira, 2013). Estes serviços ecossistémicos, definem-se como os benefícios diretos e/ou indiretos para a população, associados às funções dos ecossistemas (Costanza *et al.*, 1997; Costanza *et al.*, 2014). Os serviços ecossistémicos têm sido classificados (Carpenter and Folke, 2006; Lovell and Johnston, 2009) como: serviços de aprovisionamento se nos fornecem, por exemplo, alimento e oxigénio; serviços reguladores que ajudam a controlar o clima, a qualidade da água, dos solos e/ou algumas doenças; serviços socioculturais que permitem desenvolver atividades educacionais e/ou recreativas e pela sua importância em termos paisagísticos; e serviços de suporte pela sua produção primária e pela importância nos ciclos biogeoquímicos de nutrientes. É, portanto, frequente que os serviços assegurados por ecossistemas costeiros se distingam dos assegurados por ecossistemas interiores (Lopes and Videira, 2013; Zorrilla-Miras *et al.*, 2014).

Nos serviços ecossistémicos assegurados pela Ria Formosa, destacam-se a pesca, a piscicultura, a produção de bivalves e a salinicultura, que se podem considerar de grande importância económica para a região Algarvia. Igualmente relevantes são as atividades turísticas, ligadas ao contacto com a Natureza, às atividades náuticas e aos espaços balneares, sobretudo nas ilhas barreira. O PNRF dispõe ainda de numerosas iniciativas, organizadas regularmente, com carácter educacional e científico no domínio da proteção da Natureza, muito relevantes para a população local, e em particular para os mais jovens. Para além destes ecosserviços, também é de referir o importante efeito tampão que a zona de sapal exerce, protegendo quer as populações costeiras das tempestades marítimas, quer a Ria Formosa da poluição de origem terrestre (ICNF).

## I.4 Metais de Origem Urbana e Industrial

Diversos estudos (Järup, 2003; Dalia *et al.*, 2014; Mohammadizadeh *et al.*, 2015) têm evidenciado que, a urbanização, agricultura e atividades industriais causam acumulação de metais pesados e de compostos orgânicos nos solos, água e biota, sobretudo junto a áreas urbanas.

Devido à sua toxicidade, bioacumulação, persistência e biomagnificação (acumulação progressiva de um nível trófico para outro), os metais constituem uma ameaça para os ecossistemas e para a saúde humana (Dalia *et al.*, 2014). Depois de libertados pelas diversas fontes antrópicas (indústria, agricultura e urbanização) ou geológicas naturais, os metais atingem a superfície terrestre, sendo frequentemente levados até às zonas costeiras por deposição atmosférica, pelos cursos de água, e por escorrências urbanas (Liang *et al.*, 2018). Nos ecossistemas aquáticos costeiros, mais de 90 % destes metais acumula-se na matéria orgânica particulada e, são depositados e imobilizados nos sedimentos (Dalia *et al.*, 2014; Mohammadizadeh *et al.*, 2015). Portanto, nos ecossistemas aquáticos costeiros, os metais podem atingir níveis críticos de concentrações nos sedimentos, com toxicidade para os organismos que aí têm o seu habitat e para a saúde humana (Dalia *et al.*, 2014). Os sedimentos funcionam assim como um indicador precioso e muito utilizado para estudos de toxicidade ambiental (Agah *et al.*, 2016; Subha *et al.*, 2017).

O termo metal pesado refere-se a um elemento com propriedades metálicas (metal de transição, metaloide, actínídeo e actínídeo), com densidade maior ou igual a  $5 \text{ g/cm}^3$ , (Järup, 2003) e tóxico mesmo em baixas concentrações. Como normalmente os metais pesados existem no ambiente em concentrações muito baixas, utiliza-se também a designação de “elementos vestigiais” (Järup, 2003). Os metais pesados não têm todos a mesma toxicidade, dependendo do seu papel na fisiologia dos organismos e nas concentrações em que estão biodisponíveis (Mohammadizadeh *et al.*, 2015; Moreira da Silva *et al.*, 2015).

Nos metais abordados neste trabalho, o cádmio e o chumbo não têm qualquer papel fisiológico, isto é não são necessários aos organismos e por isso, são tóxicos mesmo em concentrações baixas. O zinco, o crómio e o níquel são micronutrientes essenciais para os organismos por desempenharem funções nos seus metabolismos, mas tornam-se tóxicos a partir de determinadas concentrações (Dalia *et al.*, 2014; Shahzad *et al.*, 2018).

O cádmio é um contaminante global e extremamente tóxico, (wan *et al.*, 2018), na Natureza aparece associado ao zinco e ao chumbo, e em maiores quantidades nas rochas sedimentares, sendo tão mais abundante consoante os teores de enxofre, carbono e fósforo

(Smolders and Mertens, 2013; Hugo 2015). A origem antrópica do cádmio está na queima de combustíveis fósseis, exploração mineira de chumbo, cobre e zinco e incineração de resíduos sólidos urbanos e industriais. O cádmio é utilizado pela indústria na pigmentação de tintas, pilhas de Ni-Cd, baterias, em ligas metálicas (para serem mais resistentes à corrosão) e funciona como estabilizante polimérico no fabrico de plásticos. O cádmio de origem antrópica pode atingir os ecossistemas naturais por deposição atmosférica, por descarga de efluentes indevidamente tratados, e associado ao uso de lamas de ETAR e de fertilizantes fosfatados na agricultura (Smolders and Mertens, 2013; Hugo 2015). A exposição crónica dos humanos ao cádmio, ainda que em baixas concentrações, está associada a doenças como hipertensão, cancro do pulmão (devido ao fumo do tabaco), disfunções renais, enfraquecimento do tecido ósseo, etc.

O chumbo existe na Natureza na forma mineral de galena, anglesite e cerusite. É facilmente maleável, resistente à corrosão e com baixo ponto de fusão, por isso muito utilizado para diversos usos, tais como nas indústrias de tintas, cerâmica, soldaduras, petrolífera, estabilização de plásticos, etc. (Rocha *et al.*, 2018). As diversas formas em que o chumbo existe, apresentam elevada toxicidade uma exposição prolongada tende a causar bioacumulação, provocando lesões graves no sistema nervoso central, patologias renais, alterações do trato gastrointestinal e doença de Alzheimer (Rubio *et al.*, 2005; Landrigan *et al.*, 2007; Paz *et al.*, 2019). Desde a década de quarenta do séc. XX, o chumbo foi massivamente utilizado como um aditivo na gasolina e a sua quantidade na atmosfera (e por consequência, nos solos e na água) aumentou drasticamente, passando a entrar em contacto com os organismos principalmente através da respiração, associado a partículas < 10 µm, e depositando-se nos pulmões (Adriano, 2001; Shahzad *et al.*, 2018). Curiosamente, em estudos recentes, alguns autores (Chrastný *et al.*, 2018), demonstram que a utilização de “gasolina sem chumbo” nos últimos anos continua a ser responsável pela emissão de chumbo (embora de outros isótopos), e em quantidades significativas.

O níquel na Natureza aparece sobretudo associado a rochas magmáticas e é utilizado em diversas atividades industriais desde o séc. XIX. Na atualidade, é massivamente utilizado na luta contra a corrosão, nomeadamente na produção de ligas como o aço inoxidável. Também se usa para a produção de baterias recarregáveis, em reações de catálise, na galvanização, na fundição metálica, em revestimentos metálicos, em próteses clínicas e dentárias e em cunhagens de moedas (Silva, 2004). Em termos fisiológicos, o níquel é considerado um micronutriente para as plantas e para certos animais, mas não para a espécie humana, em que existem muitas evidências da sua toxicidade. O chumbo está associado a muitas doenças do foro genético,

respiratórias (bronquites, asma, etc.), alergias dérmicas, e a câncros do sistema respiratório (Peana *et al.*, 2017).

O crómio existe na Natureza sobretudo em rochas ultrabásicas, e nos solos os seus iões ( $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{6+}$ ) estão normalmente associados à argila e à matéria orgânica, ou então em compostos insolúveis como óxidos de ferro e de alumínio. Enquanto o ião  $\text{Cr}^{3+}$  é um micronutriente importante em vários processos metabólicos, o  $\text{Cr}^{6+}$  é um ião muito tóxico estando associado a graves problemas de saúde, nomeadamente, deficiência imunitária, cancro de pulmão, lesões renais e hepáticas, problemas respiratórios e digestivos (Zhao *et al.*, 2012). O crómio é usado na nossa sociedade em muitos processos industriais, incluindo na produção de ferro e de aço, em cromagens, fabrico de tintas, processamento de peles e produção de madeira (Economou-Eliopoulos *et al.*, 2017).

O zinco é um elemento naturalmente presente na atmosfera e na água, sendo que nos solos surge como sulfureto de zinco ( $\text{ZnS}$ ), adsorvido às partículas de argila. O Zinco é um micronutriente importante para as plantas e para os animais incluindo os humanos. O zinco funciona como um cofator enzimático em alguns processos fisiológicos relacionados principalmente com o sistema imunológico, com algumas funções neuro sensoriais e com a síntese de insulina. Apesar disso, quando presente em concentrações mais elevadas, rapidamente desenvolve toxicidade, causando redução nas concentrações sanguíneas de cobre e de “colesterol bom”, deficiências imunitárias, e danos hepáticos, no pâncreas e rins (Perk, 2006; Hugo 2015). O zinco é muito utilizado pela indústria, sendo emitido pela extração de minérios, empresas de galvanização, queima de combustíveis fósseis, pneus e outros produtos de borracha, remoção e incineração de resíduos sólidos. Na agricultura, usa-se na constituição de fertilizantes e fitofármacos de síntese (ICZ, 2004).

O PRE, quantifica neste estudo, pode ser utilizado para se avaliar a toxicidade para biota causada pelo efeito sinérgico dos diversos metais presentes no ecossistema, (Hakanson 1980; Dalia *et al.*, 2014).

## I.6 Ecohidrologia e Fitorremediação com Halófitas Autóctones

A manutenção de todas as funções do ecossistema Ria Formosa, e o conseqüente provisionamento dos bens e serviços, deve ser considerada na perspectiva da integração dos processos ecohidrológicos ao longo da bacia hidrográfica. A Ecohidrologia é uma nova e desafiante abordagem na gestão dos ecossistemas aquáticos, que considera a dupla regulação,

do biota e da hidrodinâmica, como o aspeto chave para reabilitação e manutenção a longo prazo, do bom funcionamento dos sistemas aquáticos. Assim é importante considerar a contribuição das cidades na alteração dos fluxos ecohidrológicos, ao nível da bacia hidrográfica. Apenas desta forma é possível assegurar a sustentabilidade dos bens e serviços para os ecossistemas e para a sociedade (Chícharo *et al.*, 2015).

Uma das abordagens ecohidrológicas mais frequentes, baseia-se no estudo aprofundado do papel das espécies vegetais nos ecossistemas costeiros /aquáticos e na utilização de fitotecnologias para a remoção/estabilização de poluentes oriundos da atividade antrópica. As fitotecnologias, em alternativa às tecnologias de “engenharia pesada”, podem permitir a baixos custos criar soluções muito funcionais, em termos de controlo de caudais e de remoção de poluentes.

Quando os poluentes atingem a zona de sapal são dispersos pela maré, interagindo com os sedimentos e com as plantas vasculares superiores (halófitas) que o colonizam. As halófitas têm a capacidade para acumular e/ou reter junto às suas raízes alguns poluentes, nomeadamente os metais pesados (Caçador *et al.*, 1996; Reboreda e Caçador, 2007b; Oosten & Maggio, 2015; Moreira da Silva *et al.*, 2015). Esta capacidade permite que algumas espécies halófitas possam ser utilizadas para extração e/ou estabilização, e/ou degradação desses poluentes nos rizosedimentos.

A Fitorremediação pode assim ser feita de 3 formas distintas (Oosten& Maggio, 2015):

- Fitoextração remoção de poluente do solo por parte de plantas;
- Fitoestabilização, se os poluentes são confinados numa área restrita devido à influência das plantas;
- Fitodegradação, se as plantas degradam poluentes orgânicos, que são absorvidos e degradados através de reações metabólicas. Quando as raízes libertam exsudatos que degradam os poluentes orgânicos nos sedimentos, o processo denomina-se de rizodegradação.

Três grandes fatores parecem controlar a distribuição espacial das comunidades existentes: a salinidade, o nível freático e o período de submersão (ICNF). As zonas mais altas do sapal são expostas a uma maior concentração de sais do que as mais baixas, por este motivo as formações vegetais que aqui se encontram apresentam adaptações específicas que lhes permitem colonizar estas áreas.

Em locais mais altos e inundados apenas duas vezes por dia, durante a maré-alta, surge uma das principais espécies autóctones dos sapais Mediterrânicos, e em particular do médio-

alto sapal na Ria Formosa é a *Sarcocornia fruticosa* (Figura I.2), que pertence à família Chenopodeacea com órgãos aéreos não-clorofilinos e clorofilinos (similares a folhas suculentas). Segundo os autores Fuente *et. al*, 2015 propõem para a *Sarcocornia fruticosa* para os territórios Ibéricos a designação de *Sarcocornia lagascae*, que no âmbito deste trabalho, continua-se a designar por *Sarcocornia fruticosa*.

Para resistirem à toxicidade dos metais, as plantas tendem a compartimentalizá-los através da sua translocação para os vacúolos ou para as paredes celulares (Oosten & Magio, 2015):

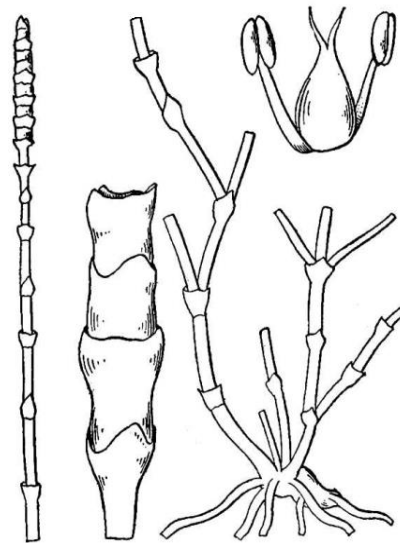


Figura I.2 - *Sarcocornia fruticosa* (L.) A.J. Scott.

Estudos prévios na Ria Formosa e em outros ecossistemas estuarinos e costeiros, demonstram que a *Sarcocornia fruticosa*, tem uma elevada capacidade para oxidar o sedimento e em seguida absorver os metais pesados, acumulando-os principalmente nas raízes (Carvalho *et al.*, 2010; Moreira da Silva *et al.*, 2015; Said *et al*, 2018). Assim, as zonas de sapal colonizadas por esta espécie, acumulam maior quantidade de metais do que outras zonas de sapal que não tenham halófitas.

Neste estudo para avaliar a capacidade da *S. fruticosa* para acumular os diferentes metais estudados nas raízes, nas 3 estações de amostragem, comparou-se o Fator de Enriquecimento (FE), sendo que se considera que a planta tem a capacidade de acumular metais nas suas raízes se  $FE > 1$ . O cálculo é feito através da fórmula:

$$FE = \text{Concentração de Metal nas Raízes} / \text{Concentração de Metal no Rizosedimento}$$

Para se compreender o destino final dos metais no organismo da planta, calculou-se as biomassas (peso seco) nos diversos órgãos, aéreos (clorofilinos e não-clorofilinos) e raízes com a finalidade de comparar a translocação ocorrida na planta, e a distribuição dos diferentes metais, nas três estações estudadas.

## I.7 Objetivos Geral e Específicos

Neste estudo, pretende-se utilizar uma abordagem ecohidrológica para mitigar os efeitos da contaminação por metais de origem urbana e industrial, na Ria Formosa. Foram compilados dados já publicados e são tratados dados obtidos durante este trabalho. É feita uma análise conjunta e estimada a toxicidade para o biota através do PRE, potencial de risco ecológico. Comparam-se três estações com diferentes níveis de contaminação, no sapal da Ria Formosa, e é analisado o comportamento da *Sarcocornia fruticosa*, em termos de remediação, para os diversos metais pesados.

Os objetivos específicos que se pretende atingir são:

Numa primeira fase compilar informação relativa à descarga de metais pesados resultante de dois episódios de precipitação ocorridos em Faro em 2015, considerando alguns dados publicados e outros obtidos durante este trabalho, utilizando amostras previamente conservadas em ácido nítrico, (a  $\text{pH} < 2$ ), e quantificando-se Zn e Cr. Cruzar a informação da caracterização analítica das águas pluviais com as possíveis origens antrópicas dos diversos metais monitorizados através da informação sobre os usos de solo com potencial de emissão dos metais para a região em estudo;

Na segunda parte do trabalho, pretende-se comparar as características dos sedimentos de três zonas de sapal da Ria Formosa com diferentes influências de urbanização e indústria. Efetuou-se a caracterização dos solos (já recolhidos e previamente conservados) e discutiu-se as concentrações dos metais nestes três cenários, analisando-se a toxicidade cumulativa que eles representam para a comunidade biótica (através do PRE).

Em seguida compara-se a capacidade de fitorremediação desses metais pela *S. fruticosa*, no sapal da Ria Formosa nos três cenários distintos, de forma a compreender o papel que esta espécie halófito tem para acautelar o impacto dos metais pesados de origem urbana e industrial na comunidade biótica da Ria Formosa e na saúde pública.

## II Metodologia

### II.1 Quantificação de Metais Pesados nas Águas Pluviais de Faro

A cidade de Faro tem 7 sub-bacias de drenagem de águas pluviais (Figura II 1), e neste estudo utilizou a caracterização das águas pluviais de uma dessas sub-bacias, previamente selecionada, por ser a mais representativa, com base nas suas características, nomeadamente na acessibilidade, na representatividade de todo o perímetro urbano e na segurança para realização da colheita (Veloso *et al.*, 2015).

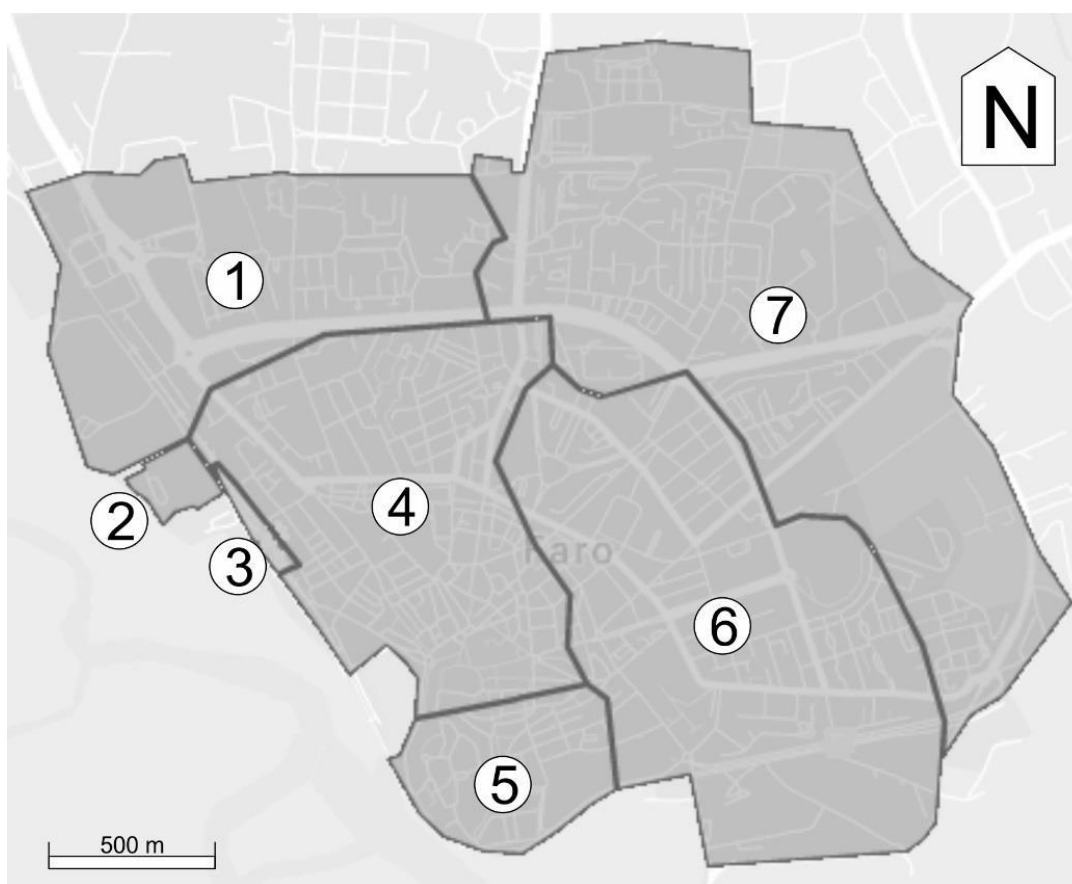


Figura II.1 - Sub-bacias de drenagem no perímetro urbano de Faro (Veloso, 2015).

Foram recolhidas águas pluviais resultantes de dois episódios de precipitação de 2014/15, ocorridos no primeiro trimestre de 2015 (15 de janeiro e 17 de março). Foi tido em conta o período de acumulação, definido como o intervalo de tempo antecedente ao episódio monitorizado em que não houve precipitação  $> 1$  mm/dia, considerada a mínima necessária

para provocar arrastamento de poluentes (Velooso 2015). Os períodos de acumulação foram respetivamente, de 30 e 34 dias, nos eventos de precipitação de 15 de janeiro e 17 de março. Em cada um destes eventos de precipitação, foram colhidas amostras de pluviais de 15 em 15 minutos durante a primeira hora, e de 30 em 30 minutos até ao final da terceira hora no caso do episódio de 15 de janeiro, e até ao fim do evento no dia 17 de março.

Após a recolha das amostras estas foram devidamente acondicionadas e transportadas para posterior análise no Laboratório de Engenharia Sanitária ISE/UAlg. Foram monitorizadas as concentrações de Cd, Ni e Pb. Utilizaram-se amostras conservadas com ácido nítrico (a pH < 2) para se quantificar posteriormente o Cr e o Zn. A quantificação foi feita segundo o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* por Espectrometria de Absorção Atómica (GBC Avanta Sigma, Austrália), de acordo com (Eaton *et al.*, 2005).

Os resultados obtidos para as concentrações de metais, foram tratados de acordo com o estudo previamente realizado por Velooso *et al.*, 2015. Determinou-se a Concentração Média do Evento (CME), isto é a concentração média de cada metal durante a totalidade do evento. A CME (expressa em mg/L) é determinante para se poder perceber a contribuição do escoamento das águas pluviais para o ecossistema, e calcula-se com a fórmula abaixo indicada:

$$\text{CME (mg/L)} = \text{Massa total de metal descarregado (mg)} / \text{Volume de escorrência total (L)}$$

Em seguida foram calculados a Carga Mássica (massa total de cada metal descarregado, expressa em Kg) e a Carga por Unidade de Área (expressa em Kg/km<sup>2</sup>), extrapolando-se para todo o perímetro urbano da cidade de Faro, de acordo com Velooso *et al.*, 2015.

Foi feita a recolha de informação junto da Comissão Coordenadora da Região do Algarve, relativa aos usos do solo no distrito de Faro, de forma a rastrearem-se as diversas atividades antrópicas associadas à emissão dos metais monitorizados (Tabela I.1).

## II.2 Quantificação de Metais nos Sedimentos e Toxicidade Associada

Selecionaram-se 3 estações (ou locais) de amostragem no sapal da Ria Formosa com diferentes tipos de pressão antrópica (Figura II. 2). A estação A junto a uma conduta principal de drenagem de águas pluviais da cidade de Faro, a estação B, numa zona sob a influência da cidade, mas sujeita ao efeito das marés, e a estação C no Canal de Marim na proximidade da cidade de Olhão, e sob a influência de uma ribeira que passa junto à Zona Industrial.

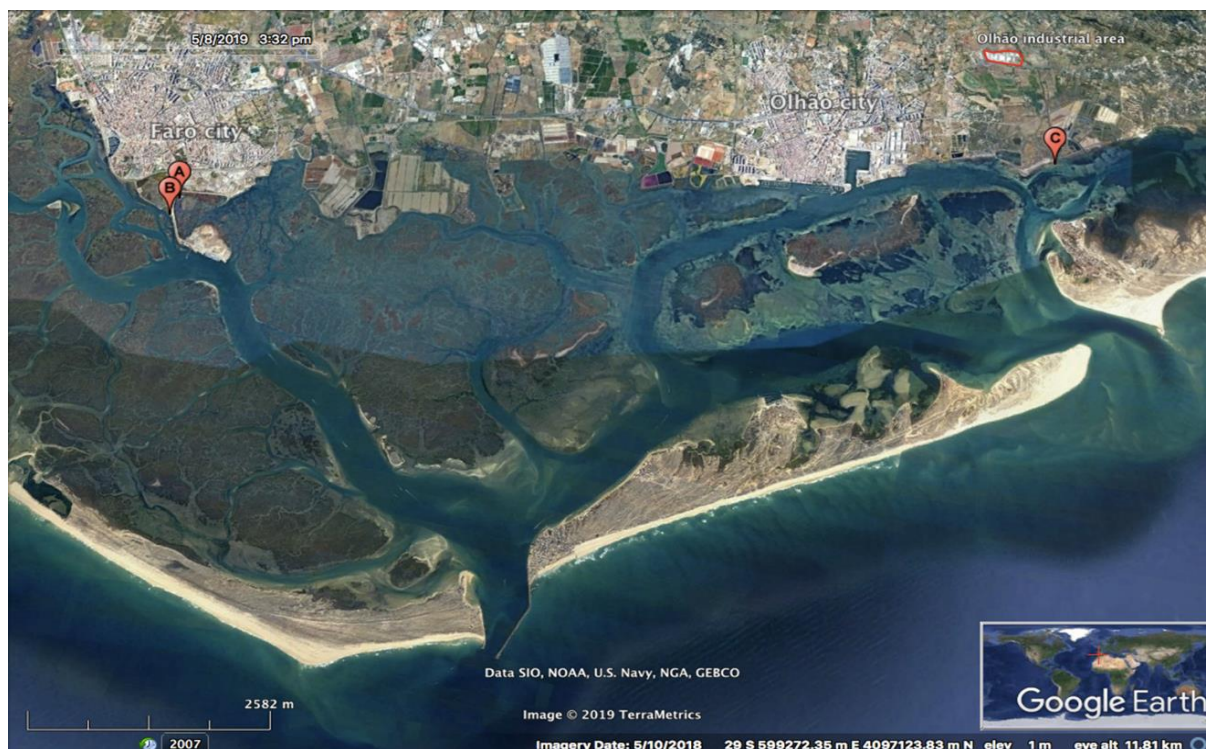


Figura II.2 - Estações de amostragem no sapal da Ria Formosa. Adaptado de Google Earth®.

A localização das estações A, B e C foi registada com coordenadas geográficas com um GPS *Garmin*, com a resolução de 3m, no sistema Universal Transversa de Mercator (UTM), Hayford-Gauss: Estação A: zona 29 S, Lat. = 595642.71 m E, Long. = 4096529.95 m N; Estação B: zona 29 S, Lat. = 595586.76 m, Long. = 4096243.29 m N; Estação C: zona 29 S, Lat. = 606116.02 m E, Long. = 4098971.52 m N;

Em estudos anteriores (Moreira da Silva *et al*, 2015; Said *et al.*, 2018) foram selecionados dois pontos para cada estação de amostragem, um sem plantas e outro adjacente colonizado exclusivamente por *S. fruticosa*. Em todas as estações procedeu-se à medição in situ do pH e do Potencial Redox utilizando-se um medidor HANNA pH/mV (HI 931401) com um eléctrodo combinado de platina (HI 3131 B) para Potencial Redox e um eléctrodo combinado de vidro para o pH. Foram recolhidas amostras de sedimento superficial (de 0 a 10 cm de profundidade). No caso dos sedimentos colonizados pela *S. fruticosa*, transportaram-se com as respectivas plantas, cuidadosamente, devidamente acondicionados para o Laboratório de Engenharia Sanitária ISE/UAlg para análise posterior. Em laboratório os sedimentos foram secos a 40 °C e pesados. Determinou-se a Matéria Orgânica por perda a 600 °C durante 2 horas (Otte, 1991). Cada amostra de sedimento foi dividida em 2 porções, uma para análise granulométrica e a outra foi homogeneizada num moinho de ágata e posteriormente digerida

em micro-ondas (Milestone Ethos Touch) para quantificação de Cd, Cr, Ni, Pb e Zn, por Espectrometria de Absorção Atômica (GBC Avanta Sigma), de acordo com (Eaton *et al.* 2005), utilizando-se para controlo de qualidade um Material de Referência Certificado SRM1646a (sedimento estuarino de Chesapeake Bay).

A granulometria foi determinada por crivagem com um intervalo de 0.5  $\phi$ , após secagem das amostras a 40 °C e pesagem. O tempo de peneiração correspondeu a 20 minutos. Todas as frações foram pesadas e calculados os respetivos parâmetros estatísticos e texturais, com recurso ao programa Gradistat.

Neste estudo, atendendo às concentrações de metais, os sedimentos sem plantas foram classificados de acordo com a legislação nacional (Decreto Lei de 2007), e avaliou-se a sua toxicidade de acordo com concentrações de referência para metais em sedimentos costeiros (MacDonald *et al.*, 1992; Long *et al.*, 1995). Procedeu-se ao cálculo do Índice de Potencial Risco Ecológico (PRE) para as três estações estudadas, de acordo com Hakanson, 1980). Atendendo ao facto de existirem interações sinérgicas entre os diversos metais pesados presentes nos sedimentos (Dalia *et al.*, 2014) neste trabalho procedeu-se ao estudo integrado da toxicidade dos diversos metais.

O PRE foi calculado para dar a indicação da sensibilidade da comunidade biológica aos metais presentes nos sedimentos, e ilustra o potencial risco ecológico causado pela contaminação cumulativa desses metais.

Assumiu-se que:

Índice de Potencial Risco Ecológico (PRE) =  $\Sigma E$

Em que,

Risco Potencial de Cada Metal (E) = T.C

T = Coeficiente de toxicidade de cada metal

C = Fator de contribuição de cada metal

Fator de contribuição de cada metal (C) =  $C_a / C_r$

$C_a$  = Concentração de cada metal na amostra

$C_r$  = Concentração de referência para cada metal

### II.3 Fitorremediação de Metais Pesados pela *S. fruticosa*

As plantas recolhidas nos três cenários estudados (Moreira da Silva *et al.*, 2015; Said *et al.*, 2018), foram cuidadosamente separadas dos rizosedimentos. Nas plantas, separaram-se os órgãos aéreos em clorofilinos e não-clorofilinos, e as raízes. Procedeu-se a uma lavagem cuidadosa de todos os tecidos vegetais em água corrente, à secagem a 40 °C e à pesagem. Em seguida todo o material vegetal foi moído em moinho de ágata, digerido em micro-ondas (Milestone Ethos Touch), e feita a quantificação de Cd, Cr, Ni, Pb e Zn por Espectrometria de Absorção Atómica (GBC Avanta Sigma), utilizando-se para controlo de qualidade um Material de Referência Certificado CRM281 (centeio).

## III Análise e Discussão dos Resultados

### III.1 Metais Pesados na Águas Pluviais de Faro

Atendendo aos objetivos definidos, neste capítulo apresentam-se tabelas que incluem também dados anteriormente publicados, devidamente citados, de forma a poder-se fazer a discussão integrada com novos dados. A Concentração Média do Evento (CME) nas águas pluviais dos diferentes metais pesados quantificados, bem como as Cargas Mássica e Carga por unidade Área, na bacia do perímetro urbano e sub-bacia representativa da cidade de Faro, são apresentadas na Tabela III.1 para os dois eventos de precipitação monitorizados.

Em ambos os eventos de precipitação as cargas Mássicas mais elevadas dos metais pesados quantificados nas águas pluviais de Faro foram, por ordem decrescente zinco > crómio > chumbo > níquel > cádmio.

As CME foram mais elevadas no evento de 17 de março, para todos os metais exceto, para o Ni. Esta diferença pode estar associada, ao maior período de acumulação no evento de março e à sazonalidade de algumas atividades antrópicas (ver Tabela III.1). Em março comparativamente a janeiro há mais tráfego aéreo e rodoviário, associados ao turismo. Por outro lado, março corresponde à altura do ano em que se faz aplicação de fertilizantes nas culturas agrícolas locais e nos espaços jardins privados e públicos (Wong *et al.* 2002), e pode ter havido lixiviação de metais (sobretudo Zn e Cd) de origem agrícola.

*Tabela III.1 - Concentração dos metais pesados nos dois eventos pluviométricos monitorizados em 2015.*

	Sub-bacia Representativa da Cidade de Faro						Bacia do Perímetro Urbano	
	CME mg/L		Carga Mássica kg		Carga por Unidade de Área kg/km <sup>2</sup>		Carga Mássica kg	
	15/Jan	17/mar	15/Jan	17/mar	15/Jan	17/mar	15/Jan	17/mar
<b>Níquel</b> (1)	0.007	0.003	0.099	0.29	0.084	0.246	0.394	1.155
<b>Cádmio</b> (1)	0.0008	0.0018	0.012	0.012	0.010	0.010	0.048	0.048
<b>Chumbo</b> (1)	0.033	0.046	0.493	0.492	0.418	0.417	2	2
<b>Zinco</b> (2)	0.241	0.491	3.545	5.299	3.004	4.491	14	21
<b>Crómio</b> (2)	0.093	0.127	1.376	1.369	1.166	1.160	5	5

(1) Veloso (2015); (2) Este Trabalho

Comparando os resultados obtidos neste estudo para as CME destes metais, com trabalhos anteriores em cidades do Norte da Europa e dos Estados Unidos da América (Brezonik and Stadelmann, 2002; Mitchell, 2005; Ellis and Mitchell, 2006; Ellis and Revit, 2008), os valores obtidos nas águas pluviais de Faro são na generalidade inferiores, provavelmente devido a uma menor pressão urbana. Mesmo assim, se atendermos às Cargas Mássicas de metais descarregados, referida na Tabela III.1, e sabendo que a produção de bivalves, no PNRF, é de elevada relevância local, e estes organismos, podem bioacumular metais, e assim afetar a cadeia trófica, e consequentemente a saúde pública seria recomendável que as águas pluviais de Faro fossem tratadas antes de atingirem o ambiente (Bebianno, 1995; Morgado and Bebianno, 2005).

## III.2 Discussão de metais pesados previamente analisados em sedimentos sem Plantas

### III.2.1 Caracterização dos Sedimentos sem Plantas

Foram comparados os sedimentos superficiais (0-10 cm) das três estações estudadas, em termos de Matéria Orgânica, Potencial Redox, pH e Granulometria (Tabela III.2 e 3), uma vez que estas características são fundamentais para podermos interpretar a imobilização/biodisponibilidade dos metais que atingem e se depositam nos sedimentos costeiros. (Caetano *et al.*, 2002; Subha *et al.*, 2017; Liang *et al.*, 2017).

A estação A, sob a influência da descarga direta das águas pluviais da cidade de Faro, é o que apresenta o sedimento com maior teor de matéria orgânica. (10.79 %). Atendendo a que os iões metálicos se tendem a ligar às paredes celulares (por ligações eletrostáticas), normalmente os metais tendem a acumular-se em sedimentos ricos em matéria orgânica (Caetano, 1998; Subha *et al.*, 2017).

Tabela III.2 - Granulometria do sedimento superficial, sem plantas (0 a 10 cm), das três estações de amostragem.

	Granulometria %						
	>2000 µm	1000- 2000 µm	500- 1000 µm	250- 500 µm	125- 250 µm	63- 125 µm	<63 µm
<b>Estação A<sup>(1)</sup></b>	0.00	0.00	0.00	0.53	7.35	12.42	79.70
<b>Estação B<sup>(1)</sup></b>	14.00	30.35	29.38	20.18	5.05	0.92	0.80
<b>Estação C<sup>(2)</sup></b>	1.29	15.04	38.13	31.48	7.86	3.21	1.94

<sup>(1)</sup>Este Trabalho; <sup>(2)</sup>Moreira da Silva, 2008

A natureza mineralógica condiciona a retenção de metais porque estes têm tendência para serem adsorvidos pelas partículas finas de argila (<63 µm), que são carregadas negativamente (Jenny 1966; Deneff *et al.*, 2005). A granulometria do sedimento da Estação A revela, comparando as 3 estações, que este é o sedimento mais argiloso, com granulometria mais fina e maior área superficial de contacto com os iões metálicos, (Deneff *et al.*, 2005) o que

também irá contribuir para que se acumulem nesta estação (Jenny 1966; Caetano, 1998; Liang *et al.*, 2017).

*Tabela III.3* - Parâmetros anteriormente publicados: Matéria Orgânica (M.O.), Potencial Redox (Eh), pH. (Média  $\pm$  Desvio Padrão) das três estações de amostragem.

	<b>Matéria Orgânica</b> %	<b>Eh</b> mV	<b>pH</b> sorensen
<b>Estação A<sup>(1)</sup></b>	10.79 $\pm$ 3.49	39.4 $\pm$ 2.8	6.48 $\pm$ 0.20
<b>Estação B<sup>(1)</sup></b>	3.78 $\pm$ 0.65	27.7 $\pm$ 2.6	7.25 $\pm$ 0.17
<b>Estação C<sup>(2)</sup></b>	4.45 $\pm$ 1.50	-95 $\pm$ 147	7.65 $\pm$ 0.15

<sup>(1)</sup>Said *et al.*, 2018; <sup>(2)</sup>Moreira da Silva, 2008

Por outro lado, o sedimento da estação A é o mais ácido (pH = 6.48) das três estações. Trabalhos anteriores (por ex. Liang *et al.*, 2017) referem que pH baixos nos sedimentos costeiros, aumentam a solubilidade dos metais, e, portanto, a sua biodisponibilidade.

A estação B, próximo da cidade de Faro, mas sob a influência das marés, apresenta um sedimento muito mais pobre em M.O. (3.78 %), mais arenoso e com um pH mais alto ( $\pm$ 7.25) e um Potencial Redox ligeiramente mais baixo (27.7 mV). Portanto, nas estações A e B, estes sedimentos superficiais são oxidantes, evitando a formação de sulfuretos metálicos que são formas insolúveis, e ao ligarem-se aos cátions metálicos, reduzem a biodisponibilidade dos metais (Subha *et al.*, 2017).

A estação C tem uma granulometria intermédia, com menos areia do que na estação B e menos argila do que na estação A, apresenta um teor de M.O. também intermédio entre as duas estações (4.45 %), o pH deste sedimento é o mais elevado ( $\pm$ 7.65).

No que diz respeito ao Potencial Redox dos sedimentos nas estações A e B, estes são oxidantes (39.4 e 27.7 mV respetivamente), evitando a formação de sulfuretos metálicos, já a Estação C, apresenta sedimento com Potencial Redox muito variável, mas em média redutor (-95 mV).

### III.2.2. – Discussão da concentração de metais previamente determinados nos Sedimentos sem Plantas e Toxicidade Associada.

Foram comparadas as concentrações de metais nos sedimentos superficiais das três estações, atendendo a resultados referidos na legislação que classifica a qualidade dos sedimentos costeiros (Diário da República, 2007), tal como se apresenta na Tabela III.4. Os valores que superam a classe 1, estão assinados a negrito.

A Estação A foi a que apresentou concentrações mais elevadas de Zn, Pb e Cd, confirmando o efeito da descarga de águas pluviais da cidade de Faro. A Estação C é a que apresenta concentrações mais elevadas de Cr e Ni, provavelmente associados a diversas atividades que envolvem pinturas, e que são existentes na Zona Industrial a esta estação.

Nas estações A e B, sob a influência urbana, os metais que apresentaram concentrações mais elevadas foram por ordem decrescente  $Zn > Pb > Cr > Ni > Cd$ , sendo que a estação A apresentou concentrações mais altas do que a estação B, para todos os metais.

Na estação C, sujeita a uma pressão antrópica de cariz mais industrial e agrícola e menos urbana, as concentrações mais elevadas são por ordem decrescente  $Zn > Cr > Pb > Ni > Cd$ .

De acordo com esta classificação de qualidade dos sedimentos, a estação A apresenta-se ligeiramente contaminado por Pb e com contaminação vestigial de Cr e Zn, que são metais claramente relacionados com o tráfego aéreo (pela proximidade ao aeroporto), rodoviário e com as escorrências urbanas. A estação B apresenta apenas contaminação vestigial de Zn, talvez porque apesar de ainda estar próxima da influência da cidade, está mais sujeita à ação das marés, é um sedimento mais arenoso, com menos matéria orgânica e tem um pH mais próximo da neutralidade.

A estação C apresenta contaminação vestigial de Pb, Ni e de Zn, provavelmente oriundos das atividades industriais na área adjacente, onde se utilizam tintas e se produzem caixilharias com ligas metálicas para construção civil.

*Tabela III.4 – Comparação da concentração de metais (Média ± Desvio Padrão) previamente publicados no sedimento superficial, sem plantas (0 a 10 cm) com a classificação nacional, (Diário da República, 2007) para a contaminação de metais em sedimentos, para as três estações de amostragem.*

	<b>Cádmio</b> µg.g <sup>-1</sup>	<b>Chumbo</b> µg.g <sup>-1</sup>	<b>Níquel</b> µg.g <sup>-1</sup>	<b>Crómio</b> µg.g <sup>-1</sup>	<b>Zinco</b> µg.g <sup>-1</sup>
<b>Estação A<sup>(1)</sup></b>	0.50±0.01	<b>152±9</b>	14.7±0.3	<b>50.2±2.9</b>	<b>329±6</b>
<b>Estação B<sup>(1)</sup></b>	0.18±0.05	34±3	10.7±1.9	28.5±6.8	<b>111±7</b>
<b>Estação C<sup>(2)</sup></b>	0.37±0.03	<b>59±4</b>	<b>35±4</b>	<b>79±10</b>	85±3
<b><i>Classificação dos Sedimentos</i></b> (Diário da República, 2007)					
<b>Classe 1 - Limpo</b>	<1	<50	<30	<50	<100
<b>Classe 2 - Vestigialmente Contaminado</b>	1-3	50-150	30-75	50-100	100-600
<b>Classe 3 - Ligeiramente Contaminado</b>	3-5	150-500	75-125	100-400	600-1500
<b>Classe 4 - Contaminado</b>	5-10	500-1000	125-250	400-1000	1500-5000

<sup>(1)</sup>Said et al., 2018; <sup>(2)</sup>Moreira da Silva, 2008

Para se discutir os possíveis efeitos das concentrações de metais quantificadas nos sedimentos, comparou-se os valores previamente obtidos nas três estações da Ria Formosa, com as concentrações de referência para os mesmos metais em sedimentos costeiros (MacDonald *et al*, 1992; Long *et al*, 1995), tal como se se apresenta na Tabela III.5, os valores assinalados a negrito estão acima da classificação sem efeitos observáveis.

*Tabela III.5 – Comparação da concentração de metais (Média ± Desvio Padrão) previamente publicados no sedimento superficial, sem plantas (0 a 10 cm) atendendo aos valores de referência de toxicidade em sedimentos estuarinos, nas três estações de amostragem.*

	<b>Cádmio</b> μg.g <sup>-1</sup>	<b>Chumbo</b> μg.g <sup>-1</sup>	<b>Níquel</b> μg.g <sup>-1</sup>	<b>Crómio</b> μg.g <sup>-1</sup>	<b>Zinco</b> μg.g <sup>-1</sup>
<b>Estação A<sup>(1)</sup></b>	0.50±0.01	<b>152±9</b>	14.7±0.3	<b>50.2±2.9</b>	<b>329±6</b>
<b>Estação B<sup>(1)</sup></b>	0.18±0.05	<b>34±3</b>	10.7±1.9	<b>28.5±6.8</b>	<b>111±7</b>
<b>Estação C<sup>(2)</sup></b>	0.37±0.03	<b>59±4</b>	<b>35±4</b>	<b>79±10</b>	<b>85±3</b>
<b>Sem Efeitos Observáveis</b> (MacDonald, 1992)	--	21	--	33	68
<b>Efeitos Reduzidos</b> (Long <i>et al</i> , 1995)	1.2	47	21	81	150
<b>Efeitos Médios</b> (Long <i>et al</i> , 1995)	9.6	218	52	370	410

<sup>(1)</sup>Said et al., 2018; <sup>(2)</sup>Moreira da Silva, 2008

De acordo com os valores de referência apresentados na Tabela III.5, na estação A o Pb e Zn já estão presentes em concentrações passíveis de causarem efeitos reduzidos de toxicidade no ecossistema. No caso do Cr presente na Estação A, as concentrações são suficientes para se começarem a observar efeitos tóxicos no biota.

A estação B, embora apresente concentrações de todos os metais inferiores às da estação A, Pb, Cr e Zn existem em concentrações que já podem desencadear efeitos tóxicos observáveis.

No que diz respeito à estação C, Pb e Ni podem desencadear efeitos tóxicos reduzidos, e Cr e Zn efeitos tóxicos observáveis.

### **Índice de Potencial Risco Ecológico (PRE)**

Na Tabela III.6, para além dos Coeficientes de toxicidade, apresentam-se as concentrações de referência para os diversos metais estudados, considerando-se como as

concentrações mais baixas já quantificadas nos sedimentos superficiais (0 a 10 cm) da Ria Formosa, em estudos anteriores (Caetano 1998; Moreira da Silva, 2008).

*Tabela III.6* - Coeficiente de toxicidade (T) (Hakanson, 1980) e Concentração de Referência (Cr) para sedimentos superficiais na Ria Formosa.

	<b>Cádmio</b>	<b>Chumbo</b>	<b>Níquel</b>	<b>Crómio</b>	<b>Zinco</b>
<b>Coeficiente de toxicidade (T)</b>	30	5	6	2	1
<b>Concentração de referência (Cr)</b>	0.18	34	11	28	85

De acordo com Gan *et al.*, (2000), em sedimentos costeiros para a análise do E e PRE, considera-se que,

<b>Risco Baixo:</b>	E < 30;	PRE < 100
<b>Risco Moderado:</b>	30 < E < 50;	100 < PRE < 150
<b>Risco Elevado:</b>	50 < E < 100;	150 < PRE < 200
<b>Risco Muito Elevado:</b>	100 < E < 150 ;	200 < PRE < 300
<b>Risco Catastrófico:</b>	E > 150;	PRE > 300

Os resultados obtidos para o E e PRE nos sedimentos da Ria Formosa nas Estações A, B e C estão apresentados na Tabela III.7.

O PRE na estação A é considerado de Risco Moderado, indicando contaminação de origem urbana, reforçando a influência da pressão urbanística na toxicidade associada a potenciais impactes no biota. Na estação C, o PRE é mais elevado do que na estação B, apesar de ambos serem considerados de Risco Baixo.

*Tabela III.7* – Risco Potencial de Toxicidade (E) associado a cada metal e Índice de Potencial Risco Ecológico (PRE) nos sedimentos superficiais nas 3 estações estudadas da Ria Formosa.

	<b>Cádmio</b>	<b>Chumbo</b>	<b>Níquel</b>	<b>Crómio</b>	<b>Zinco</b>	<b>PRE</b>	<b>Risco</b>
<b>Estação A</b>	83	22	8	4	4	121	Moderado
<b>Estação B</b>	30	5	6	2	1	44	Baixo
<b>Estação C</b>	62	9	19	6	1	96	Baixo

Da análise da Tabela III.7 verifica-se que o Risco Potencial de Toxicidade (E) de Cd têm uma grande influência na toxicidade global dos sedimentos nas 3 estações. Analisando o E do Cd, na estação A e C, verifica-se que o risco deste metal no ecossistema destes locais é elevado ( $50 < E < 100$ ) e que na estação B apresenta ter um risco moderado ( $30 < E < 50$ ) evidenciando a que a sua toxicidade é muito elevada mesmo quando este se encontra em pequenas concentrações (Tabela III.4).

Na estação A, a seguir ao Cd, o Pb apresenta-se como o metal que mais contribui para a toxicidade do biota. Na estação C, observa-se que é o Ni a segunda maior contribuição de toxicidade. O valor elevado de Ni evidência a contaminação de origem industrial na estação C.

### III.3 Discussão de Metais pesados previamente publicados nos Rizosedimentos

#### III.3.1 Discussão da Concentração de Metais previamente publicados nos Rizosedimentos

A presença de plantas halófitas altera as características dos sedimentos que existem à volta dos seus sistemas radiculares, isto é dos rizosedimentos (Caçador *et al.*, 2000; Carvalho *et al.*, 2010; Moreira da Silva *et al.*, 2015; Núñez 2005; Said *et al.*, 2018).

Procedeu-se à comparação dos rizosedimentos nas Estações A, B e C (Tabela III.8 e 9). Quando comparados com os sedimentos sem plantas (Tabela III.2 e 3) os rizosedimentos apresentam teores mais elevados de matéria orgânica. Isto deve-se ao facto das raízes tenderem a aprisionar partículas orgânicas, e libertarem oxigénio e outros exsudatos, que promovem o desenvolvimento da comunidade de fungos e microbiana na rizosfera (Ingham *et al.*, 1985; Barbosa 2006; Moreira da Silva *et al.*, 2015). O oxigénio produzido, através da fotossíntese, nos tecidos aéreos clorofilinos move-se até às raízes, e quando não é totalmente consumido na respiração celular é difundido para a rizosfera (Caçador *et al.*, 2000; Caetano *et al.*, 2008). Assim, tal como nesses estudos prévios, os rizosedimentos apresentam valores de Potencial Redox mais elevados do que os sedimentos sem plantas (Tabela III.3).

Tabela III.8 – Granulometria dos rizosedimentos superficiais (0 a 10 cm) das três estações de amostragem.

	Granulometria %						
	>2000 µm	1000- 2000 µm	500- 1000 µm	250- 500 µm	125- 250 µm	63- 125 µm	<63 µm
<b>Estação A<sup>(1)</sup></b>	0.00	0.00	0.00	0.22	3.62	8.97	87.19
<b>Estação B<sup>(1)</sup></b>	21.59	35.53	19.30	13.55	7.26	2.52	0.25
<b>Estação C<sup>(2)</sup></b>	3.38	2.63	20.23	39.2	14.58	8.69	3.64

<sup>(1)</sup>Este Trabalho; <sup>(2)</sup>Moreira da Silva, 2008

Tabela III.9 – Parâmetros previamente publicados, Matéria Orgânica (M.O.), Potencial Redox (Eh), pH. (Média ± Desvio padrão) dos rizosedimentos, das três estações de amostragem.

	Matéria Orgânica %	Eh mV	pH sorensen
<b>Estação A<sup>(1)</sup></b>	18.11±7.48	41.4±3.7	5.98±0.02
<b>Estação B<sup>(1)</sup></b>	4.46±0.79	158±30	7.25±0.07
<b>Estação C<sup>(2)</sup></b>	3.70±2.92	257±59	7.07±0.02

<sup>(1)</sup>Said et al., 2018; <sup>(2)</sup>Moreira da Silva, 2008

Nas Estações A e C os valores de pH nos rizosedimentos foram mais baixos do que nos sedimentos sem plantas, o que confirma estudos anteriores (Caçador *et al.*, 1996; Caçador *et al.*, 2000), que também encontraram sedimentos mais ácidos na rizosfera de plantas halófitas. Na estação B, provavelmente, por ser um sedimento mais arenoso e sujeito à ação das marés, o pH do sedimento sem plantas é similar ao do rizosedimento. Na granulometria associada à presença das plantas não parecem existir diferenças relevantes nas 3 estações estudadas.

### III.3.2 Discussão dos Rizosedimentos, dados previamente publicados

Na Tabela III.10, estão as concentrações de Cd, Pb, Ni, Cr e Zn nos rizosedimentos das estações A, B e C. Comparativamente à concentração de metais nos sedimentos sem plantas (Tabela III.4), os rizosedimentos apresentam em geral teores de metais mais elevados destes metais, a mesma tendência pode ser observada em diversos estudos (Reboreda e Caçador, 2007; Tripathi *et al.*, 2014; Jacob and Otte, 2003). São exceções a esta tendência o Pb na estação C e o Cr na estação B. O facto da presença das plantas halófitas contribuir para a retenção de metais pesados nos sedimentos, pode diminuir a sua biodisponibilidade e assim a sua bioacumulação ao longo da cadeia trófica, diminuindo a toxicidade (Jacob and Otte, 2003; Reboreda e Caçador, 2007).

Tabela III.10 - Concentração de metais (Média  $\pm$  Desvio padrão) nos rizosedimentos de *S. fruticosa* (de 0 a 10 cm) nas três estações de amostragem, de acordo com estudos anteriores.

	<b>Cádmio</b> $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	<b>Chumbo</b> $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	<b>Níquel</b> $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	<b>Crómio</b> $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	<b>Zinco</b> $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
<b>Estação A<sup>(1)</sup></b>	0.61 $\pm$ 0.03	168 $\pm$ 4	20 $\pm$ 1	57 $\pm$ 1	409 $\pm$ 4
<b>Estação B<sup>(1)</sup></b>	0.19 $\pm$ 0.05	135 $\pm$ 25	10 $\pm$ 5	26 $\pm$ 3	222 $\pm$ 5
<b>Estação C<sup>(2)</sup></b>	0.06 $\pm$ 0.02	40 $\pm$ 1	39 $\pm$ 3	84 $\pm$ 4	121 $\pm$ 5

<sup>(1)</sup> Said et al., 2018; <sup>(2)</sup> Moreira da Silva, 2008

### III:3.3 Capacidade da *Sarcocornia fruticosa* para Fitorremediar os Metais

#### a) Discussão dos Metais na Biomassa da *Sarcocornia fruticosa*, dados previamente publicados

Após a adsorção dos catiões metálicos às paredes radiculares, se estes forem absorvidos pelas raízes da *S. fruticosa*, podem ser aí armazenados ou translocados para os órgãos aéreos, clorofilinos e não-clorofilinos. Na Tabela III.11 comparam-se as concentrações dos metais estudados nos diversos órgãos vegetais desta espécie halófito, nas três estações, de acordo com

dados obtidos em (Moreira da Silva *et al.*, 2015) para a estação C e em (Said *et al.*, 2018) para as estações A e B.

Tabela III.11 – Comparação da concentração de metais (média e desvio padrão) na biomassa (peso seco) da *S. fruticosa* nas três estações de amostragem.

		<b>Cádmio</b> μg.g <sup>-1</sup>	<b>Chumbo</b> μg.g <sup>-1</sup>	<b>Níquel</b> μg.g <sup>-1</sup>	<b>Crómio</b> μg.g <sup>-1</sup>	<b>Zinco</b> μg.g <sup>-1</sup>
<b>Estação A</b>	<b>Órgãos aéreos clorofilinos</b>	<0.08*	<0.3*	0.44±0.10	0.64±0.81	29±1
	<b>Órgãos aéreos não-clorofilinos</b>	<0.08*	2.5±0.2	1.2±0.2	0.91±0.02	31±1
	<b>Raízes</b>	1.2±0.1	210±50	22±1	81±28	860±6
<b>Estação B</b>	<b>Órgãos aéreos clorofilinos</b>	<0.08*	<0.3*	0.93±0.11	0.67±0.02	54±1
	<b>Órgãos aéreos não-clorofilinos</b>	<0.08*	3.1±0.2	3.3±0.1	2.2±0.1	37±1
	<b>Raízes</b>	0.04±0.02	170±20	10±1	34±1	760±10
<b>Estação C</b>	<b>Órgãos aéreos clorofilinos</b>	0.45±0.05	2.6±0.2	1.7±0.1	1.3±0.3	53±4
	<b>Órgãos aéreos não-clorofilinos</b>	0.24±0.04	0.9±0.2	3.3±0.1	1.5±0.2	39±1
	<b>Raízes</b>	3.36±1,21	141±9	32±3	118±14	364±17

\* Inferior ao Limite de Quantificação

Para cada metal, as concentrações mais elevadas foram sempre determinadas nas raízes, o que comprova outros estudos anteriores com esta espécie, realizados na Ria Formosa e noutros ecossistemas estuarinos e costeiros (Caetano *et al.*, 2008).

#### b) Fator de Enriquecimento

De forma a visualizar melhor a capacidade da *S. fruticosa* de captar metais para os tecidos radiculares elaborou-se a Figura III.1, representando-se de forma diferente os dados de (Moreira da Silva *et al.*, 2015 e Said *et al.*, 2018), com o Fator de Enriquecimento dos diversos metais nas três estações. De acordo com a análise desta figura, verifica-se que em todas as estações a *S. fruticosa* demonstra capacidade de remediar Pb, Cr e Zn, sendo que não conseguiu remediar Cd na estação B. Possivelmente nesta estação, o valor de pH é mais elevado (sempre

superior a 7.00) reduzindo a biodisponibilidade do Cd para a planta (Caetano, 1998; Liang *et al.*, 2017). Na estação C, esta halófita não remediou o Ni, provavelmente porque as concentrações de Ni nesta estação, podem estar associadas a alguma toxicidade para a própria planta. Veja-se a Tabela III.7, em que o valor para o Ni na estação C apresenta o valor de risco potencial de toxicidade mais elevado ( $E = 19$ ).

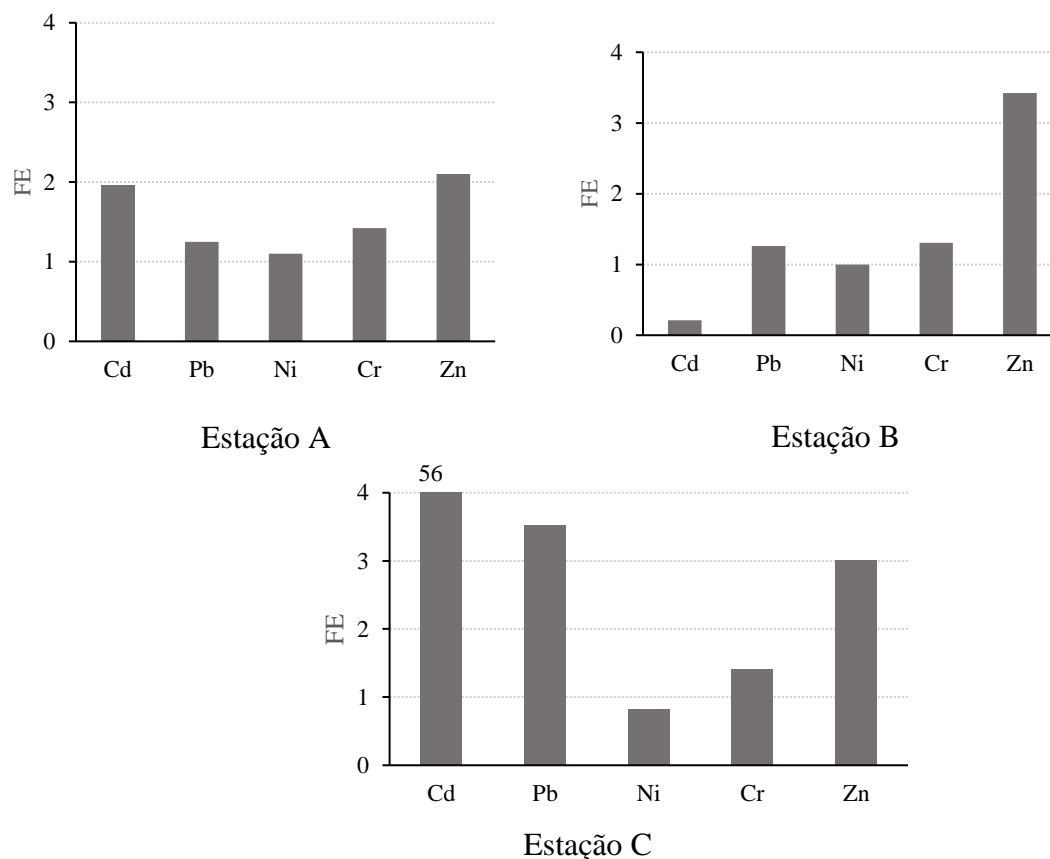


Figura III.1 – Comparação do Fator de Enriquecimento (FE) dos diversos metais nas raízes de *S. fruticosa* nas três estações estudadas

### c) Translocação para os Órgãos Aéreos

Para se comparar como estes metais se distribuem nos diversos órgãos desta halófita, nas três estações estudadas, elaborou-se a Figura III 2. Na qual se apresenta a distribuição em termos percentuais, dos diversos metais.

Verifica-se que de um modo geral os metais acumulam-se nas raízes. O Zn é o que sofre mais translocação para os órgãos aéreos clorofilinos, este facto deve estar associado à sua necessidade para várias reações fisiológicas da planta, nomeadamente associadas à fotossíntese nos tecidos aéreos (Reboreda e Caçador *et al.*, 2007a; Caetano *et al.*, 2008).

Atendendo a que estamos a estudar uma planta que nasce espontâneamente nos sapais, e que normalmente não é recolhida, a translocação dos metais para os órgãos aéreos pode constituir um problema, porque em períodos de senescência os tecidos aéreos mortos, podem remobilizar os metais para o ecossistema, contribuindo novamente para a sua biodisponibilidade (Caçador *et al.*, 1996).

Local A	Local B	Local C
<b>1 . Órgãos aéreos clorofilinos (%)</b>		
Cd 0.00	Cd 0.00	Cd 11.1
Pb 0.00	Pb 0.00	Pb 1.79
Ni 1.86	Ni 6.53	Ni 4.59
Cr 0.77	Cr 1.81	Cr 1.07
Zn 3.15	Zn 6.34	Zn 11.6
<b>2 . Órgãos aéreos não-clorofilinos (%)</b>		
Cd 0.00	Cd 0.00	Cd 5.92
Pb 1.20	Pb 1.79	Pb 0.62
Ni 5.07	Ni 23.2	Ni 8.91
Cr 1.10	Cr 5.96	Cr 1.24
Zn 3.36	Zn 4.34	Zn 8.55
<b>3 . Raízes (%)</b>		
Cd 100	Cd 100	Cd 82.96
Pb 98.80	Pb 98.21	Pb 97.59
Ni 93.07	Ni 70.27	Ni 86.50
Cr 98.13	Cr 92.23	Cr 97.69
Zn 93.49	Zn 89.32	Zn 79.85



Figura III.2 - Comparação da Distribuição dos metais (%) pelos órgão aéreos clorofilinos (1), órgão aéreos não-clorofilinos (2) e raízes (3) da *S. fruticosa*, nas três estações estudadas.

Nas Estações A e B, o Zn é menos translocado do que o Ni, podendo dever-se ao facto do E (Risco Potencial de Toxicidade) do Ni ser mais baixa comparativamente à estação C, o que está representado na Tabela III.7. Também na Tabela III. 5, se pode verificar que na estação C a concentração de Ni no sedimento já é superior à definida como causadora de efeitos tóxicos reduzidos (Long *et al.*, 1995). A concentração de Ni no rizossedimento da Estação C é bastante mais elevada (Tabela III.10) do que nas Estações A e B. Ou seja, provavelmente na Estação C com maior toxicidade devida ao Ni, a planta transloca menor percentagem de Ni, protegendo-se de eventuais danos nos órgãos aéreos.

Relativamente ao Cd, a sua concentração no rizossedimento da Estação C é muito inferior às das Estações A e B (Tabela III.10), e apesar da sua elevada toxicidade, como é muito

menos abundante na Estação C, é em valor relativo mais absorvido pelas raízes (ver FE na Figura III.1). Assim, o Cd que está nas raízes da *S. fruticosa*, que coloniza a Estação C, uma parte significativa (23.02 %) é translocada para os órgãos aéreos não-clorofilinos.

Nas três estações estudadas no sapal da Ria Formosa, os resultados deste estudo, parecem indicar que a *S. fruticosa* tem comportamento de fitorremediação, mantendo parte dos metais nas raízes. A translocação evidencia um comportamento que depende da toxicidade global do sedimento, patente na Tabela III.7, onde se verifica que na estação A o nível da contaminação é moderado (PRE=121) sendo que nesta estação também se observa menor translocação para os órgão aéreos (Fig. III.2)

#### **IV Considerações Finais**

Com a comparação de resultados englobados neste estudo, integrando informação nova com outra já publicada, conseguiu-se caracterizar os metais pesados (Cd, Pb, Ni, Cr e Zn) que atingem a Ria Formosa (Estações A e B) após fenómenos de precipitação e estimar a toxidade a eles associada nos sedimentos do sapal. Noutra zona de sapal (estação C) estimou-se a toxicidade causada pelos mesmos metais, mas devido à influência de uma zona industrial próxima. A estação com maiores concentrações de Cd, Pb e Zn nos sedimentos, foi a mais próxima da descarga das águas pluviais da cidade de Faro (Estação A), sugerindo a necessidade do seu tratamento antes da descarga no meio ambiente. A Estação C foi a que apresentou sedimentos com maiores concentrações de Ni e Cr, diretamente associados ao efeito das atividades industriais na proximidade.

Utilizando-se dados anteriormente publicados, esta espécie halófita autóctone (*S. fruticosa*), comparou-se a sua capacidade para fitorremediar os metais nestas três estações. Constatou-se que na estação A, mais sujeita à contaminação urbana e onde o Potencial de Risco Ecológico (PRE) já é considerado moderado (com uma magnitude de 121), esta espécie halófita apresenta menores Fatores de Enriquecimento (FE) exceto para Cd e Ni. Como estes metais são os que apresentam toxicidade mais elevada (Cd: T=30 e Ni: T=6), quando ligados às raízes, esta espécie não revelou grande capacidade para translocar o Cd e ainda menos o Ni, comparativamente ao que se observou nas outras estações. Este facto é relevante, porque, nas estações mais contaminadas com um PRE mais elevado, a planta mantém os metais indisponíveis na rizosfera (adsorvidos às raízes e nos rizosedimentos), impedindo que atinjam os órgãos aéreos e que causem disfunções celulares. Assim a *S. fruticosa* parece contribuir para

a melhoria da resiliência desta lagoa costeira, à poluição urbana, causada pela drenagem de águas pluviais da cidade, contaminadas com metais, diminuindo a sua biodisponibilidade, e reduzindo, portanto, riscos ambientais e de saúde pública.

Mais estudos carecem de ser realizados, noutros locais da Ria Formosa igualmente sujeitos a pressão antrópica, para se melhorar a robustez do conhecimento do comportamento desta halófito autóctone, que incluam outros contaminantes urbanos e industriais.

Atualmente, as zonas húmidas envolventes às cidades costeiras constituem alvo de numerosos trabalhos de investigação, recorrendo-se a abordagens ecohidrológicas que utilizam plantas autóctones (e outros organismos), associadas a técnicas de engenharia convencional e a novas tecnologias. É necessário continuar-se a investir esforços, para se enfrentar os diversos desafios das sociedades atuais, que estão permanentemente a utilizar novos produtos que se vão tornando novos contaminantes e que carecem de ser estudados. Sobretudo em regiões como o Mediterrâneo, onde com as alterações climáticas, a precipitação média diminuiu há grandes períodos de acumulação, e a frequência dos fenómenos de precipitação extrema é cada vez maior (IPCC, 2007). Também no Mediterrâneo, ainda se observam com frequência situações indevidas de descargas de efluentes industriais. Por outro lado, os recursos hídricos superficiais têm frequentemente caudais muito reduzidos na época estival, estando particularmente vulneráveis aos efeitos da contaminação.

## V Referências Bibliográficas

- Adriano, D.C., 2001. Trace Elements in the Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals. Springer, New York.
- Agah, Homira, Abolfazl Saleh, Kazem Darvish Bastami, and Neda Sheijooni Fumani. 2016. “Ecological Risk, Source and Preliminary Assessment of Metals in the Surface Sediments of Chabahar Bay, Oman Sea.” *Marine Pollution Bulletin* 107 (1): 383–88. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.03.042>.
- Allen, Craig R, David G Angeler, Ahjond S Garmestani, Lance H Gunderson, C S Holling. 2014. “Panarchy : Theory and Application,” 578–89. <https://doi.org/10.1007/s10021-013-9744-2>.
- Barbosa, Ana Maria Branco. 2006. “Estrutura e Dinâmica Da Teia Alimentar Microbiana Na Ria Formosa.” Tese Para a Obtenção Do Grau de Doutor No Ramo de Ciências Do Mar, Especialidade de Oceanografia, 518. Algarve. Universidade do Algarve
- Bastos M. R, João Alveirinho Dias, Ana Cristina Dias, Silvia Dias, and Maria Antonieta Rodrigues Pereira, Nanci Vieira de Oliveira. 2012. “Gestão Costeira: Resultado de Uma Relação Dúbia Entre o Homem e a Natureza.” *Revista de Gestão Costeira Integrada* 12 (1): 3–6. <https://doi.org/10.5894/rgci331>.
- Bebiano, M J. 1995. “Effects of Pollutants in the Ria Formosa Lagoon, Portugal” 171: 107–15.
- Bettencourt A. M., Bricker S. B., Ferreira J. G., Franco A., Marques J. C., Melo J. J., Nobre A., Ramos L., Reis C. S., Salas F., Silva M. C., Simas T., and Wolff W. J. (2004). Typology and reference conditions for Portuguese transitional and coastal waters. UN Publications. Genebra. Suíça. 98 p.
- Birch, G. F., D. Evenden, and M. E. Teutsch. 1996. “Dominance of Point Source in Heavy Metal Distributions in Sediments of a Major Sydney Estuary (Australia).” *Environmental Geology* 28 (4): 169–74. <https://doi.org/10.1007/s002540050090>.
- Brezonik P. L. and Stadelmann T. H., “Analysis and predictive models of stormwater runoff volumes, loads, and pollutant concentrations from watersheds in the Twin Cities metropolitan area, Minnesota, USA”, *Water Res.*, vol. 36, no. 7, pp. 1743–57, 2002.
- Brown, James H., Joseph R. Burger, William R. Burnside, Michael Chang, Ana D. Davidson, Trevor S. Fristoe, Marcus J. Hamilton, et al., 2014. “Macroecology Meets Macroeconomics: Resource Scarcity and Global Sustainability.” *Ecological Engineering* 65: 24–32. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2013.07.071>.
- Caçador, I., C. Vale, and F. Catarino. 2000. “Seasonal Variation of Zn, Pb, Cu and Cd Concentrations in the Root- Sediment System of *Spartina Maritima* and *Halimione Portulacoides* from Tagus Estuary Salt Marshes.” *Marine Environmental Research* 49 (3): 279–90. [https://doi.org/10.1016/S0141-1136\(99\)00077-X](https://doi.org/10.1016/S0141-1136(99)00077-X).
- Caçador, Isabel, Carlos Vale, and Fernando Catarino. 1996. “The Influence of Plants on Concentration and Fractionation of Zn, Pb, and Cu in Salt Marsh Sediments (Tagus Estuary, Portugal) Isabel Caçador, Carlos Vale\* and Fernando Catarino.” *Journal of Aquatic Ecosystem Health* 5: 193–98.
- Caetano, M., C. Vale, and M. Bebianno. 2002. “Distribution of Fe, Mn, Cu and Cd in Upper Sediments and Sediment-Trap Material of Ria Formosa (Portugal).” *Journal of Coastal Research* 36 (36): 118–23. <https://doi.org/10.2112/1551-5036-36.sp1.118>.
- Caetano, Miguel José Martins. 1998. “BIOGEOQUÍMICA DO MANGANÊS, FERRO, COBRE E CÁDMIO EM SEDIMENTOS DA RIA FORMOSA.” Algarve: UALG – Universidade do Algarve, Tese de Doutoramento.

- Caetano, Miguel, Carlos Vale, Rute Cesário, and Nuno Fonseca. 2008. "Evidence for Preferential Depths of Metal Retention in Roots of Salt Marsh Plants" 0: 0–8. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.10.015>.
- Campos V. and Mourão, J. (2012). "Desenvolvimento de Sistemas Territoriais de Baixo Consumo Energético e Baixo Carbono. Uma perspectiva de investigação Aplicada às metodologias de Avaliação dos Planos de Ordenamento do Território. Cidades e desenvolvimento. Livro de atas das 2ª Jornadas de Investigação e Inovação LNEC. 1ª Edição 219-220. ISBN 978-972-49-2244-7.
- Carpenter S. R. and Folke C. (2006) Ecology for transformation. *Trends in Ecology and Evolution*. 21. 309–315.
- Carvalho, Pedro N., M. Clara P. Basto, Manuela F.G.M. Silva, Ana Machado, A. A. Bordalo, and M. Teresa S.D. Vasconcelos. 2010. "Ability of Salt Marsh Plants for TBT Remediation in Sediments." *Environmental Science and Pollution Research* 17 (6): 1279–86. <https://doi.org/10.1007/s11356-010-0307-1>.
- Chen, Xi, Xinghui Xia, Ye Zhao, and Ping Zhang. 2010. "Heavy Metal Concentrations in Roadside Soils and Correlation with Urban Traffic in Beijing, China." *Journal of Hazardous Materials* 181 (1–3): 640–46. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.060>
- Chícharo L., Muller F. and Foher N. (2015). *Services and River Basin Ecohydrology*. Springer. <https://doi.org/10.1007/978-94-017-9846-4>
- Chiu, S. W., K. M. Ho, S. S. Chan, O. M. So, and K. H. Lai. 2006. "Characterization of Contamination in and Toxicities of a Shipyard Area in Hong Kong." *Environmental Pollution* 142 (3): 512–20. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.10.038>
- Chopra, A. K., Sachin Srivastava, Vinod Kumar, and Chakresh Pathak. 2013. "Agro-Potentiality of Distillery Effluent on Soil and Agronomical Characteristics of *Abelmoschus Esculentus* L. (Okra)." *Environmental Monitoring and Assessment* 185 (8): 6635–44. <https://doi.org/10.1007/s10661-012-3052-8>.
- Chrastný, Vladislav, Hana Šillerová, Martina Vítková, Anna Francová, Jan Jehlička, Jana Kocourková, Paul E. Aspholm, et al., 2018. "Unleaded Gasoline as a Significant Source of Pb Emissions in the Subarctic." *Chemosphere* 193: 230–36. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.031>
- Costa-Böddeker, Sandra, Lê Xuân Thuyên, Philipp Hoelzmann, Henko C. de Stigter, Piet van Gaever, Hoàng Đức Huy, and Antje Schwalb. 2018. "The Hidden Threat of Heavy Metal Pollution in High Sedimentation and Highly Dynamic Environment: Assessment of Metal Accumulation Rates in the Thi Vai Estuary, Southern Vietnam." *Environmental Pollution* 242: 348–56. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.05.096>.
- Costanza R., d'Arge R., Groot R., Farber S., Grasso M., Hannon B., Limburg K., Naeem S., O'Neill R. V., Paruelo J., Raskin R. G., Sutton P. and Van den Belt M. (1997). The value of the world's ecosystem services and natural capital. *Nature*. 387. 253–260.
- Costanza, Robert, Rudolf de Groot, Paul Sutton, Sander van der Ploeg, Sharolyn J. Anderson, Ida Kubiszewski, Stephen Farber, and R. Kerry Turner. 2014. "Changes in the Global Value of Ecosystem Services." *Global Environmental Change* 26 (1): 152–58. <https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2014.04.002>.
- Dalia M.S.Aly, Salem, Azza Khaled, Ahmed El Nemr, and Amany El-Sikaily. 2014. "Comprehensive Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments along the Egyptian Red Sea Coast." *Egyptian Journal of Aquatic Research* 40 (4): 349–62. <https://doi.org/10.1016/j.ejar.2014.11.004>.
- Denef, K., and J. Six. 2005. "Clay Mineralogy Determines the Importance of Biological versus Abiotic Processes for Macroaggregate Formation and Stabilization." *European Journal of Soil Science* 56 (4): 469–79. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2004.00682.x>.

- Diário da República, 2007 - “MINISTÉRIO DO AMBIENTE, DO ORDENAMENTO DO TERRITÓRIO E DO DESENVOLVIMENTO REGIONAL.” 2007, 8372–82. <https://dre.pt/application/conteudo/629400>.
- Dias, J.A., Carmo, J.A. and Polette, M. (2009) - As Zonas Costeiras no contexto dos Recursos Marinheiros. *Revista da Gestão Costeira Integrada*, 9(1):3-5.
- Duan, Baoling, Wuping Zhang, Haixia Zheng, Chunyan Wu, Qiang Zhang, and Yushan Bu. 2017. “Disposal Situation of Sewage Sludge from Municipal Wastewater Treatment Plants (WWTPs) and Assessment of the Ecological Risk of Heavy Metals for Its Land Use in Shanxi, China.” *International Journal of Environmental Research and Public Health* 14 (7). <https://doi.org/10.3390/ijerph14070823>.
- Dugan, Dr. Gordon L., Mr. Henry K. Gee, and Dr. L. Stephen Lau. 1984. “Report Documentation Form Water Resources Research Center.” *Form; Report Documentation; Resources; Water*.
- Eaton A.D., Clesceri L.S., Rice E. and Greenberg A., 2005. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 21st edition*, American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environmental Federation: Washington
- Economou-Eliopoulos, M., I. Megremi, Ch Vasilatos, R. Frei, and I. Mpourodimos. 2017. “Geochemical Constraints on the Sources of Cr(VI) Contamination in Waters of Messapia (Central Evia) Basin.” *Applied Geochemistry* 84 (Vi): 13–25. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.05.015>.
- EEA, European Environment Agency (2013). Annual report 2012 and Environmental statement 2013. 95 p. ISBN 978-92-9213-393-1 ISSN 1561-2120 doi:10.2800/91164.
- Ellis J. B. and Mitchell G., “Urban diffuse pollution : key data information approaches for the Water Framework Directive”, vol. 20, pp. 19–26, 2006.
- Ellis J. B. and Revitt D. M., “Defining urban diffuse pollution loadings and receiving water hazard”, *Water Sci. Technol.*, vol. 57, no. 11, pp. 1817–23, 2008.
- Faria, António Marques de. 1999. “Colonização e Municipalização Nas Províncias Hispano-Romanas : Reanálise de Alguns Casos Polémicos.” *Revista Portuguesa de Arqueologia* 2: 29–50.
- Farrell, Mark, and Davey L Jones. 2009. “Bioresource Technology Heavy Metal Contamination of a Mixed Waste Compost : Metal Speciation and Fate.” *Bioresource Technology* 100 (19): 4423–32. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.04.023>.
- Ferreira J. G., Abreu P. F., Bettencourt A. M., Bricker S. B., Marques J. C., Melo J. J., Newton A., Nobre A., Patricio J., Rocha F., Rodrigues R., Salas F., Silva M. C., Simas T., Soares C. V., Stacey P. E., Vale C., Witt M., and Wolff W. J. ( 2005). *Monitoring Plan for Portuguese Coastal Waters. Water Quality and Ecology*. UN Publications. Genebra. Suíça. 141
- Ferreira J. G., Simas T., Nobre A., Silva M. C., Shifferegger K., and Lencart-Silva J. (2003). *Identification of sensitive areas and vulnerable zones in transitional and coastal portuguese systems*. UN Publications. Genebra. Suíça. 151 p.
- Fuente, De La, V., Rufo, L., Rodríguez, N., Sánchez-Mata, D., Franco, A., & Amils, R. (2015). *A study of Sarcocornia A.J. Scott (Chenopodiaceae) from Western Mediterranean Europe. Plant Biosystems - An International Journal Dealing with All Aspects of Plant Biology*, 150(2), 343–356. doi:10.1080/11263504.2015.1022239
- Gan, J.L., Jia, X.P., Lin, Q., Li, C.H., Wang, Z.H., Zhou, G.J., Wang, X.P., Cai, W.G., Lu, X.Y., 2000. A primary study on ecological risk caused by the heavy metals in coastal sediments. *J. Fish. China* 24, 533–538 (in Chinese).
- Ghilardi-Lopes N.P., Turra A., Buckeridge M. S., Silva A. C., Berchez F.A.S and Oliveira V.M. (2015). On the perceptions and conceptions of tourists with regard to global environmental

- changes and their consequences for coastal and marine environments: A case study of the northern São Paulo State coast, Brazil. *Marine Policy*. 57. 85–92.
- Gunderson LH, Holling CS, Eds. 2002. *Panarchy: understanding transformations in human and natural systems*. Washington, DC: Island Press.
- Hakanson, Lars. 1979. "AN ECOLOGICAL RISK INDEX FOR AQUATIC POLLUTION CONTROL. A SEDIMENTOLOGICAL APPROACH." *Pergamon Press Ltd 1980. Water Research Vol. 14, Pp. 975 to 1001* 5 (3 SUPPL. I): 32–36
- Hallegatte S., Green C., Nicholls R. J. and Corfee-Morlot J., (2013). Future flood losses in major coastal cities, *NATURE CLIMATE CHANGE*, 3, 802-806.
- Halvard B. e Urdal H. (2013). An Urbanization Bomb? Population Growth and Social Disorder in Cities. *Global Environmental Change*. 23. 1. 1–10.
- Hugo Tiago Duarte Costa. 2005. "Concentração de metais pesados nos solos utilizados para agricultura urbana na cidade de Lisboa. Dissertação para Obtenção Do Grau de Mestre em Engenharia do Ambiente. Lisboa, Universidade de Lisboa, Instituto Superior de Agronomia
- ICNF – Instituto de conservação da natureza e das florestas. Plano de ordenamento do parque natural da ria formosa. Acedido em 02 de agosto de 2019. URL: <http://www2.icnf.pt/portal/pn/biodiversidade/ordgest/poap/popnrf/popnrf-doc>
- ICZ, Instituto de metais não ferrosos, 2004. American Iron and Steel Institute, International Iron and Steel Institute, Dofasco Inc. (acedido a 31/05/19). URL: <http://www.icz.org.br/zinco-industria.php>
- INE I.P., Instituto Nacional de Estatística (2013). Anuário Estatístico da Região do Algarve 2012. Relatório. 340 p. Lisboa, Portugal.
- Ingham, R. E., Trofymow, J. A., Ingham, E. R., and Coleman, D. C. (1985). Interactions of Bacteria, Fungi, and their Nematode Grazers: Effects on Nutrient Cycling and Plant Growth. *Ecological Monographs*, 55(1), 119–140. doi:10.2307/1942528
- IPMA, Instituto Português do Mar e da Atmosfera (2001). Normais Climatológicas. acedido em 20 de maio de 2019. URL: <http://www.ipma.pt/pt/oclima/normais.clima/>
- IPMA, Instituto Português do Mar e da Atmosfera (2015). Boletim Climatológico Mensal. Portugal Continental. ISSN 2183-1076. acedido em 20 de maio de 2019. URL: [https://www.ipma.pt/resources.www/docs/im.publicacoes/edicoes.online/20150507/tcWhOIGMEAXCYDuoRuZe/cli\\_20150401\\_20150430\\_pcl\\_mm\\_co\\_pt.pdf](https://www.ipma.pt/resources.www/docs/im.publicacoes/edicoes.online/20150507/tcWhOIGMEAXCYDuoRuZe/cli_20150401_20150430_pcl_mm_co_pt.pdf)
- IPCC (2007) *Climate change 2007 (Intergovernmental Panel on Climate Change)*. In: Solomon S, Qin D, Manning M, Chen Z, Marquis MC, Averyt KB, Tignor M, Miller HL (eds) *The physical science basis*. Cambridge University Press, Cambridge, p 996.
- Jacob, D. L., & Otte, M. L. (2003). *Water, Air and Soil Pollution: Focus*, 3(1), 91–104. doi:10.1023/a:1022138919019
- Järup, L. (2003). Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin*, 68(1), 167–182. doi:10.1093/bmb/ldg032
- Jenny, H. (1966). Pathways of ions from soil into root according to diffusion models. *Plant and Soil*, 25(2), 265–289. doi:10.1007/bf01347823
- Jiménez B, Rose J.B. (2009). *Urban Water Security: Managing Risks*. Urban Water Series – UNESCO-IHP. ISSN 1749-0790. 308 p.
- Rockstrom, Johan, Will Steffen, Kevin Noone, Asa Persson, Chapin, F. Stuart, III., Eric F. Lambin, 2009 "A safe operating space for humanity: identifying and quantifying planetary boundaries that must not be transgressed could help prevent human activities from causing unacceptable environmental change, argue Johan Rockstrom and colleagues." *Nature*, vol. 461, no. 7263, 2009, p. 472.

- Jordan A., Rayner T., Schroeder H., Adger N., Anderson K., Bows A., Le Quéré C., Joshi M., Mander S., Vaughan N. and Whitmarsh L. (2013). Going beyond two degrees? The risks and opportunities of alternative options. *Climate Policy*, 13. 751-769.
- Köberl J., Prettenthaler F. and Bird D.N. (2015). Modelling climate change impacts on tourism demand: A comparative study from Sardinia (Italy) and Cap Bon (Tunisia). *Science of the Total Environment*. *In press*.
- Landrigan, Philip, Monica Nordberg, Roberto Lucchini, Gunnar Nordberg, Philippe Grandjean, Anders Iregren, and Lorenzo Alessio. 2007. "The Declaration of Brescia on Prevention of the Neurotoxicity of Metals." *American Journal of Industrial Medicine* 50 (10): 709–11. <https://doi.org/10.1002/ajim.20404>.
- Liang, Guannan, Bo Zhang, Mao Lin, Simiao Wu, Hao Hou, Jia Zhang, Guangren Qian, Xin Huang, and Jizhi Zhou. 2017. "Evaluation of Heavy Metal Mobilization in Creek Sediment: Influence of RAC Values and Ambient Environmental Factors." *Science of the Total Environment* 607–608: 1339–47. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.238>.
- Liang, Xiaoxue, Chongguo Tian, Zheng Zong, Xiaoping Wang, Wanyanhan Jiang, Yingjun Chen, Jianmin Ma, Yongming Luo, Jun Li, and Gan Zhang. 2018. "Flux and Source-Sink Relationship of Heavy Metals and Arsenic in the Bohai Sea, China." *Environmental Pollution* 242: 1353–61. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.08.011>.
- Long, Edward R, C Bin, Sherri L Smith, Fred D Calder, and Donald D Macdonald. 1993. "Incidence of Adverse Biological Effects within Ranges of Chemical Concentrations in Marine and Estuarine Sediments National Oceanic and Atmospheric Administration , Environment Canada , or Florida Department Of" 19 (1): 81–97.
- Lopes R. and Videira N. (2013). Valuing marine and coastal ecosystem services: An integrated participatory framework. *Ocean Coast. Manag.* 84. 153–162.
- Lovell S. T. and Johnston D.M. (2009). Designing Landscapes for Performance Based on Emerging Principles in Landscape Ecology. *Ecology and Society*. 14(1). 44p.
- MacDonald, D.D., 1992. Development of an approach to the assessment of sediment quality in Florida coastal waters. Florida Coastal Management Program by MacDonald Environmental Sciences, Ltd., 122 p.
- Machado, L M, M J Bebianno, T Boski, and D M Moura. 1999. "Trace Metals on the Algarve Coast , II : Bioaccumulation in Mussels *Mytilus Galloprovincialis* ( Lamarck , 1819 )" 15: 465–71.
- Malthus, T.R., 1798. *An Essay on the Principle of Population*. Oxford University Press, Oxford, U.K.
- Mamat, Zulpiya, Hamid Yimit, Rou Zi A. Ji, and Mamattursun Eziz. 2014. "Source Identification and Hazardous Risk Delineation of Heavy Metal Contamination in Yanqi Basin, Northwest China." *Science of the Total Environment* 493: 1098–1111. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.03.087>.
- MAOTDR, Ministério da Administração Ordenamento do Território e Desenvolvimento Regional (2008). Programa Nacional de Desenvolvimento do Território. Lisboa.
- McDonald R.I., Green P., Balk D. , Fekete B. M., Revenga C., Todd M., and Montgomery M. (2011). Urban growth, climate change, and freshwater availability. *Proceedings of the National Academy of Sciences of United States of America*. Vol. 108. 15, 6312-6317
- MEA, Millennium Ecosystem Assessment (2005). *Ecosystems and Human Wellbeing, Synthesis*. Island Press, Washington D.C., U.S.A.
- Miranda P. M. A. (2001). *Meteorologia e Ambiente*. Universidade Aberta. Lisboa, Portugal. 321 p.
- Mitchell G., "Mapping hazard from urban non-point pollution: a screening model to support sustainable urban drainage planning", *J. Environ. Manage.* vol. 74, no. 1, pp. 1–9, 2005.

- Mohammadzadeh, Maria, Kazem Darvish Bastami, Maryam Ehsanpour, Majid Afkhami, Flora Mohammadzadeh, and Marjan Esmaeilzadeh. 2016. "Heavy Metal Accumulation in Tissues of Two Sea Cucumbers, *Holothuria Leucospilota* and *Holothuria Scabra* in the Northern Part of Qeshm Island, Persian Gulf." *Marine Pollution Bulletin* 103 (1–2): 354–59. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.12.033>.
- Moreira da Silva M., Aníbal J. Duarte D and Chícharo L. (2015). *Sarcocornia fruticosa* and *Spartina marítima* as heavy metals remediators in Southwestern European salt marsh (Ria Formosa, Portugal). *Journal of Environmental Protection and Ecology* 16, No 4, 1468–1477 (2015).
- Moreira da Silva, Manuela. 2008. "METALS AND BUTYLTINS IN SEDIMENTS OF RIA FORMOSA - THE ROLE OF *S. Maritima* AND *S. Fruticosa*." Algarve-Ualg – Universidade do Algarve, *Tese de Doutoramento*.
- Morgado, M E, M J Bebianno, and Campus De Gambelas. 2005. "A Mussel Watch in the Ria Formosa Lagoon Programa de Vigilancia de Mejillones En La Ría Formosa" 31: 231–41.
- Nemr, Ahmed El, Azza Khaled, Abeer A. Moneer, and Amany El Sikaily. 2012. "Risk Probability Due to Heavy Metals in Bivalve from Egyptian Mediterranean Coast." *Egyptian Journal of Aquatic Research* 38 (2): 67–75. <https://doi.org/10.1016/j.ejar.2012.11.001>.
- Newton, Alice, and Stephen M. Mudge. 2003. "Temperature and Salinity Regimes in a Shallow, Mesotidal Lagoon, the Ria Formosa, Portugal." *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 57 (1–2): 73–85. [https://doi.org/10.1016/S0272-7714\(02\)00332-3](https://doi.org/10.1016/S0272-7714(02)00332-3).
- Nicholson, F A, B J Chambers, J R Williams, and R J Unwin. 1999. "Heavy Metal Contents of Livestock Feeds and Animal Manures in England and Wales." *Bioresource Technology* 70 (1999) 23±31 70
- Núñez, Natalia Duque. 2015. "COMPARING ZOSTERA AND SPARTINA ENVIRONMENTS IN RELATION TO CARBON BURIAL: A SEDIMENTARY AND GEOCHEMICAL APPROACH FROM RIA FORMOSA." Dissertação para grau de Mestre. Faro, Universidade do Algarve
- Oosten, Michael James Van, and Albino Maggio. 2015. "Functional Biology of Halophytes in the Phytoremediation of Heavy Metal Contaminated Soils." *Environmental and Experimental Botany* 111: 135–46. <https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2014.11.010>
- Otte M.L. (1991) Contamination of coastal wetlands with heavy metals: factors affecting uptake of heavy metals by salt marsh plants. In: Rozema J., Verkleij J.A.C. (eds) Ecological responses to environmental stresses. Tasks for vegetation science, vol 22. Springer, Dordrecht
- Paz, S., Rubio, C., Frías, I., Gutiérrez, Á. J., González-Weller, D., Martín, V., ... Hardisson, A. (2019). Toxic metals (Al, Cd, Pb and Hg) in the most consumed edible seaweeds in Europe. *Chemosphere*, 218, 879–884. doi:10.1016/j.chemosphere.2018.11.165
- Peana, Massimiliano, Karolina Zdyb, Serenella Medici, Alessio Pelucelli, Giancarlo Simula, Elzbieta Gumienka-Kontecka, and Maria Antonietta Zoroddu. 2017. "Ni(II) Interaction with a Peptide Model of the Human TLR4 Ectodomain." *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* 44 (Ii): 151–60. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2017.07.006>.
- Peng, Zixin, Jinling Zhang, Séamus Fanning, Liangliang Wang, Menghan Li, Nikunj Maheshwari, Jun Sun, and Fengqin Li. 2019. "Effects of Metal and Metalloid Pollutants on the Microbiota Composition of Feces Obtained from Twelve Commercial Pig Farms across China." *Science of the Total Environment* 647: 577–86. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.026>.
- Perk, M. van der 2006. *Soil and water contamination: from molecular to catchment scale*, Netherlands, Taylor & Francis.

- Pincetl, S. (2017). *Cities in the age of the Anthropocene: Climate change agents and the potential for mitigation*. *Anthropocene*, 20, 74–82. doi:10.1016/j.ancene.2017.08.001
- Pilkey O. H. Jr., W. J. Neal, J. H. Monteiro and J. M. A. Dias 1989. “Algarve Barrier Islands: A Noncoastal-Plain System in Portugal “. *Journal of Coastal Research* Vol. 5, No. 2 (Spring, 1989), pp. 239-261
- PDM de Faro (1995). Plano de Ordenamento do Território e Urbanismo- LBPPSOTU, acessado em 31 de julho de 2019. URL: <http://www.cm-faro.pt/pt/menu/1067/no-pdm.aspx>,
- Rahman M.A. and Rahman S. (2015). Natural and traditional defense mechanisms to reduce climate risks in coastal zones of Bangladesh. *Weather and Climate Extremes*. 7. 84–95.
- Reboreda, Rosa, Isabel Caçador. 2007 a. “Copper , Zinc and Lead Speciation in Salt Marsh Sediments Colonised by Halimione Portulacoides and Spartina Maritima” 69: 1655–61. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.05.034>.
- Reboreda, Rosa, Isabel Caçador. 2007 b. “Halophyte Vegetation Influences in Salt Marsh Retention Capacity for Heavy Metals” 146. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.05.035>.
- Rocha, Rafaela, Marina Ferri Pezzini, and Julia Poeta. 2018. “Fontes de Contaminação Pelo Chumbo e Seus Efeitos Tóxicos Na Saúde Ocupacional.” *Ciência Em Movimento* 19 (39): 23. <https://doi.org/10.15602/1983-9480/cm.v19n39p23-32>.
- Rubio, Carmen, Tomás González-Iglesias, Consuelo Revert, Juan I. Reguera, Angel J. Gutiérrez, and Arturo Hardisson. 2005. “Lead Dietary Intake in a Spanish Population (Canary Islands).” *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53 (16): 6543–49. <https://doi.org/10.1021/jf058027v>.
- Said, Olfa Ben, Manuela Moreira da Silva, Fanny Hannier, Hamouda Beyrem, and Luis Chicharo. 2018. “Using Sarcocornia Fruticosa and Saccharomyces Cerevisiae to Remediate Metal Contaminated Sediments of the Ria Formosa Lagoon (SE Portugal).” *Ecohydrology and Hydrobiology*, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.ecohyd.2018.10.002>.
- Shahzad, Babar, Mohsin Tanveer, Abdul Rehman, Sardar Alam Cheema, Shah Fahad, Shamsur Rehman, and Anket Sharma. 2018. “Nickel; Whether Toxic or Essential for Plants and Environment - A Review.” *Plant Physiology and Biochemistry* 132 (August): 641–51. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2018.10.014>
- Silva, Cristina Socorro da. 2004. “Níquel.” *DNPM, Departamento Nacional de Produção Mineral. 6º Distrito/GO., 130p.*, no. 62.
- Smolders E., Mertens J. (2013) Cadmium. In: Alloway B. (eds) *Heavy Metals in Soils. Environmental Pollution*, vol 22. Springer, Dordrecht
- Subha, Bakthavachallam, Young Chae Song, and Jung Hui Woo. 2017. “Bioremediation of Contaminated Coastal Sediment: Optimization of Slow Release Biostimulant Ball Using Response Surface Methodology (RSM) and Stabilization of Metals from Contaminated Sediment.” *Marine Pollution Bulletin* 114 (1): 285–95. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.09.034>.
- Teutsch, Nadya, Yigal Erel, Ludwik Halicz, and Oliver A. Chadwick. 1999. “The Influence of Rainfall on Metal Concentration and Behavior in the Soil.” *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63 (21): 3499–3511. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00152-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00152-0).
- Tripathi, R. D., Tripathi, P., Dwivedi, S., Kumar, A., Mishra, A., Chauhan, P. S. Nautiyal, C. S. (2014). *Roles for root iron plaque in sequestration and uptake of heavy metals and metalloids in aquatic and wetland plants*. *Metallomics*, 6(10), 1789–1800. doi:10.1039/c4mt00111g.
- Turer, Dilek, J Barry Maynard, and J John Sansalone. 2001. “HEAVY METAL CONTAMINATION IN SOILS OF URBAN HIGHWAYS : COMPARISON BETWEEN RUNOFF AND SOIL CONCENTRATIONS AT CINCINNATI , OHIO Adverse Health Effects of Lead as an Environmental Contaminant Have Long Been Known ( EPA , 1999 ). Consequently , There Have Bee.” *Water, Air, and Soil Pollution*, 293–314.

- UN, HABITAT, United Nations Human Settlements Programme (2008). *State of the World's Cities 2008/2009 - Harmonious Cities*. Published by Earthscan in the UK and USA. 280 p. ISBN: 978-1-84407-696-3.
- UNEP. 2009. "United Nations Environment Programme, Annual Report." United Nations Environment Programme. [www.unep.org/annualreport](http://www.unep.org/annualreport).
- UNDP, United Nations Development Programme. 2016. *Human Development Report 2016 Human Development for Everyone*. <http://www.hdr.undp.org/en/content/human-development-report-2016-human-development-everyone>.
- Vale C., Matias D., Soares F., Botelho M. J, Caetano M., Almeida A. C., Santos M. L., e Brito P. (2013). Qualidade Ambiental e Sustentabilidade dos Recursos Biológicos da Ria Formosa. Relatório POLIS Litoral/IPMA, Faro, Portugal.
- Veloso N., Cruz P., Carvalho H. and Moreira da Silva M. (2015). Monitoring urban storm water: facing climate changes in a Mediterranean coastal city. *WIT Transactions on Ecology and The Environment*. 194. 93-103. doi: 10.2495/SC150091.
- Veloso, Nuno. 2015. "Caracterização Das Águas Pluviais Da Cidade de Faro,". Algarve-Ualg – Universidade do Algarve, *Dissertação*.
- Vorosmarty, C. J. (2000). *Global Water Resources: Vulnerability from Climate Change and Population Growth*. *Science*, 289(5477), 284–288. doi:10.1126/science.289.5477.284
- Wan, Yanan, Aboubacar Younoussa Camara, Yao Yu, Qi Wang, Tianliang Guo, Lina Zhu, and Huaifen Li. 2018. "Cadmium Dynamics in Soil Pore Water and Uptake by Rice: Influences of Soil-Applied Selenite with Different Water Managements." *Environmental Pollution* 240: 523–33. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.04.044>.
- Wong, S. ., Li, X. ., Zhang, G., Qi, S. ., & Min, Y. . (2002). *Heavy metals in agricultural soils of the Pearl River Delta, South China*. *Environmental Pollution*, 119(1), 33–44. doi:10.1016/s0269-7491(01)00325-6
- Zhao, H., Xia, B., Fan, C., Zhao, P., Shen, S. 2012. Human health risk from soil heavy metal contamination under different land uses near Dabaoshan Mine, Southern China. *Science of the Total Environment*, 417-418, 45-54.
- Zorrilla-Miras P., Palomo I., Gómez-Baggethun E., Martín-López B., Lomas P. L. and Montes C. (2014). Effects of land-use change on wetland ecosystem services: A case study in the Doñana marshes (SW Spain). *Landsc. Urban Plan.* 122. 160–174.