

CONTRIBUTO PARA A CARACTERIZAÇÃO BIOGEOQUÍMICA DA MINA DE CAVEIRA – ESTUDO DA PLANTA *ERICA AUSTRALIS*

Santinhos, C.¹, Rosado, L.¹, Pinto, A.P.², Nogueira, P.³, Mirão, J.⁴, Gomes, C.P.⁵, Candeias, A.E.*¹ & Pereira, A.¹

¹Depto. de Química da Universidade de Évora e Centro de Química de Évora

²Depto. de Química da Univ. de Évora e Instituto de Ciências Agrárias e Mediterrânicas

³Depto. de Geociências da Universidade de Évora e Centro de Geologia do Porto

⁴Depto. de Geociências da Universidade de Évora e Centro de Geofísica de Évora

⁵Depto. de Ecologia da Universidade de Évora

SUMÁRIO

As minas inactivas ou abandonadas caracterizam-se como áreas sensíveis a nível ambiental e os impactos tendem a agravar-se com o tempo e a ocupar regiões geográficas adjacentes, se não forem rectificadas a curto prazo. Estes impactos ambientais podem ser avaliados pela caracterização biogeoquímica das zonas mineiras e envolventes.

Neste trabalho, apresenta-se o estudo das características biogeoquímicas de uma mina abandonada no concelho de Grândola no Alentejo (mina de Caveira), com vista à avaliação dos riscos inerentes. A caracterização foi realizada através do estudo de diversos parâmetros químicos (e.g. teores de cobre, zinco, chumbo, ferro, manganês) e biológicos (e.g. actividade antioxidante), determinados em amostras de solo e na planta *Erica australis* presente na região da mina. A capacidade antioxidante da planta estudada foi avaliada pelo método do DPPH.

PALAVRAS-CHAVE: Actividade antioxidante; DPPPH; *Erica australis*; Mina de Caveira.

INTRODUÇÃO

No que respeita ao sector mineiro e consequências da sua actividade, é hoje sobejamente conhecido que as minas inactivas ou abandonadas são caracterizadas como áreas muito sensíveis a nível ambiental, já que na grande maioria dos casos são fontes de poluição química e física e de degradação paisagística, nas respectivas áreas circundantes (Oliveira,1997). Estes impactos ambientais que afectam solos, águas e ecossistemas tendem a piorar com o tempo e a ocupar regiões geográficas adjacentes, se não forem corrigidos a curto prazo.

Neste trabalho recolheram-se amostras de solos e de uma planta colonizadora, a *Erica australis*, representativa em toda a zona da mina, com vista ao estudo de diversos parâmetros biogeoquímicos designadamente, ponto de carga zero, concentração, acumulação e dispersão de metais e actividade antioxidante da planta em estudo sob condições de stress metálico.

A mina da Caveira fica situada no concelho de Grândola a cerca de 12 Km a norte da povoação “Mina do Lousal” e a 9 Km de Grândola. Encontra-se na Faixa Piritosa Ibérica (FPI) de sulfuretos maciços polimetálicos. A FPI é uma região mineira extensa com cerca de 250 Km, que se prolonga desde o Vale do Sado até ao Vale do Guadalquivir. Esta FPI faz parte da faixa Orogénia Herciniana, onde as suas rochas (do final do Período Devónico até ao meio do Carbónico) são compostas por uma enorme quantidade de minerais de sulfuretos maciços derivados de vulcões.

A mina da Caveira era essencialmente rica em enxofre, contendo teores que variavam entre 3 a 6 % de cobre. O chapéu de ferro desenvolvido sobre a mineralização de pirite era rico em ouro (4,5 gTon⁻¹) e prata (45 a 300 gTon⁻¹) e foi explorado em 1909 na sua totalidade.

Actualmente, a zona envolvente da mina da Caveira é essencialmente constituída por zonas de acumulação de resíduos, provenientes da actividade mineira, onde a vegetação é escassa ou inexistente.

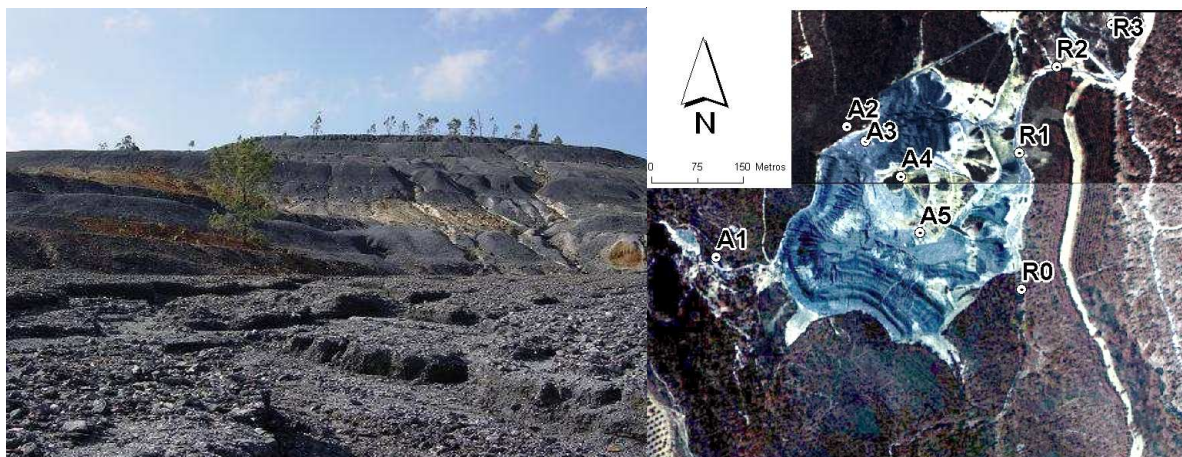


Figura 1: a) Vista da escombreira da mina de Caveira e b) mapa com o registo das amostras recolhidas (Ai – zona escombreira, Ri- ribeira adjacente).

MATERIAL E MÉTODOS

Foram recolhidas amostras de solos e de *Erica australis*, uma planta endógena e representativa de todo o sistema em estudo, em diferentes áreas da zona de escombreira da mina (A1 a A5) e ao longo de uma ribeira para onde confluem as águas de escorrência desta (R1 a R3). Foi ainda recolhida uma amostra de referência, R0, na zona da ribeira a montante da mina e que não apresentava influência directa da escombreira.

Matéria vegetal

Actividade antioxidante

As amostras de *Erica australis* foram secas até peso constante, divididas em parte aérea (PA) e raiz (RZ) e finamente trituradas.

A determinação da actividade antioxidante dos extractos foi efectuada pelo método do DPPH (Molyneux, 2004). Os extractos foram obtidos com uma mistura metanol/água (7:3) durante 48 h. Em seguida os extractos foram filtrados e o solvente evaporado. Para cada extracto foi preparada uma solução inicial, de concentração 1 g L^{-1} , a partir da qual se prepararam as soluções teste de diferentes concentrações (250, 125, 50, 25, 10, 9, 7, 5, 3 e $1 \mu\text{g mL}^{-1}$), às quais foi adicionado 1 mL de solução de DPPH (0,3 mM). Cada solução foram preparadas três réplicas. Para controlo foram preparados brancos de todos os testes realizados. As soluções teste foram sujeitas a agitação mecânica e deixadas em repouso durante aproximadamente 30 min. Os valores de absorvância de cada teste foram determinados por espectrofotometria do visível e ultravioleta ao comprimento de onda de 518 nm.

Os valores de percentagem de redução do DPPH (Q) foram calculados de acordo com a seguinte equação:

$$Q = \left(\frac{A_0 - A_c}{A_0} \right) \times 100$$

A_0 - Absorvância do controlo negativo;
 A_c - Absorvância da amostra;
 Q - % de redução do DPPH.

Determinação do teor em metais

Para avaliar o teor de metais nos tecidos vegetais da planta realizou-se a destruição total da biomassa vegetal por calcinação seguida de digestão ácida das cinzas. Para tal, as amostras foram colocadas numa mufla a 450°C , durante aproximadamente 12h, sendo posteriormente as cinzas digeridas numa mistura de ácido nítrico (1 M) e ácido clorídrico (2 M) na proporção de 2:1. A mistura foi colocada num banho de areia a $100 \pm 10^\circ\text{C}$ durante cerca de 4 h. Em seguida as soluções obtidas foram filtradas para balões volumétricos de 100 ml e aferidas com água milli-Q. Os teores de cobre, zinco, chumbo, ferro e manganês nos extractos foram obtidos por espectrometria de absorção atómica com chama (Perkin Elmer 3100).

Amostras de solo

As amostras de solo foram secas numa estufa a 50°C por um período mínimo de 72h, até peso constante. Depois de secas foram peneiradas numa torre de crivagem com peneiros de diferentes granulometrias: 4,0; 2,0; 1,4; 1,0; 0,5 e 0,125 mm.

Para avaliar o teor de metais nas amostras de solo recolhidas foram realizadas extracções simples com EDTA e extracções sequenciais usando o método BCR-modificado (Gomy,1997), com vista à especiação dos vários metais.

Extracção simples

Para a extracção simples, cerca de 5 g de solo foi agitado com 50 mL de EDTA 0,05 M à temperatura ambiente durante 18 h. Os extractos foram posteriormente centrifugados durante 20 minutos a 3000 rpm. O sobrenadante obtido foi filtrado e acidificado.

Extracção sequencial

O esquema de extracção sequencial permite distinguir quatro fracções: fracção lixiviável, fracção redutível, fracção oxidável e fracção residual. A fracção lixiviável, que representa os metais adsorvidos na superfície dos minerais argilosos e da matéria orgânica, foi obtida fazendo reagir 1g de solo com 40 mL de ácido acético 0,11 M, permanecendo em agitação à temperatura ambiente durante 18 h.

A fracção redutível, correspondente aos metais associados aos constituintes susceptíveis de serem reduzidos e presentes no solo, que em condições naturais correspondem aos óxidos e hidróxidos de ferro e manganês, foi obtida fazendo reagir o resíduo seco obtido anteriormente com 40 mL de cloreto de hidroxilamónio 0,5 M, deixando-se em agitação durante aproximadamente 18 h à temperatura ambiente.

Para a fracção oxidável, que corresponde aos metais associados aos constituintes da matéria orgânica e aos sulfuretos, adicionou-se ao resíduo sólido obtido anteriormente, 10 mL de peróxido de hidrogénio. Taparam-se os recipientes e procedeu-se à sua digestão durante aproximadamente 1 h, à temperatura ambiente com agitação manual ocasional. Após esse período, colocaram-se os recipientes num banho de água a $85 \pm 2^\circ\text{C}$ durante 1 h. Destaparam-se as amostras para reduzir o volume para valores inferiores a 3 mL. Adicionaram-se 10 mL de H_2O_2 e aqueceram-se os recipientes tapados novamente a $85 \pm 2^\circ\text{C}$, durante 1 h. Retiraram-se as tampas para reduzir o volume a aproximadamente 1 mL, após o qual se adicionaram 50 mL de acetato de amónio (1,0 M), colocando os recipientes em agitação mecânica durante aproximadamente 16 h.

Finalmente a fracção residual, associada aos minerais do solo mais resistentes à meteorização designadamente silicatos, foi obtida por digestão total do resíduo sólido da fracção anterior com uma mistura de 2 mL de água régia e 8 mL de ácido fluorídrico num recipiente de teflon® autoclavável. Os recipientes foram colocados numa mufla a uma temperatura de $110 \pm 10^\circ\text{C}$, durante 16 h. Pesou-se 7,46 g de ácido bórico para copos de polietileno e transferiu-se o conteúdo dos recipientes de teflon® para esses copos.

Os teores de cobre, zinco, chumbo, ferro e manganês das várias fracções foram determinados por espectrometria de absorção atómica com chama.

Ponto de carga zero

O ponto de carga zero (PCZ) determinado nas amostras de solo recolhidas, o qual permite inferir sobre a acidez dos mesmos, foi determinado numa suspensão a 10% de solo em nitrato de sódio 0,1M após 24 horas sob agitação (Rosado, 2004).

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Na tabela 1, apresentam-se os resultados do ponto de carga zero e os teores dos vários metais em estudo obtidos em amostras de solo por extracção com EDTA. Na tabela 2, apresentam-se os teores para as várias fracções do processo de extracção sequencial.

Com excepção da amostra de referência, todas as amostras de solo apresentaram valores de PCZ entre 3,3 e 3,8 representativos de solos ácidos e evidenciando uma clara influência dos resíduos de escombreira da mina.

Tabela 1: Ponto de carga zero (PCZ) de amostras de solo e teores de Cu, Zn, Pb, Fe e Mn obtidos por extracção simples com EDTA

Amostra	PCZ	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	Fe (ppm)	Mn (ppm)
A1	3,76	83,6	7,58	38,2	1768	6,81
A2	3,60	47,6	18,7	8829	327	15,3
A3	3,54	39,3	18,0	86,3	143	6,42
A4	3,70	46,1	3,70	18,7	185	1,12
A5	3,71	55,4	11,1	60,3	432	11,4
R0	4,80	7,67	6,60	51,6	263	63,0
R1	3,36	91,9	42,8	202	1532	90,7
R2	3,58	65,4	23,4	48,9	1517	22,1
R3	3,46	23,9	2,24	494	918	4,04

Tabela 2: Teores de Cu, Zn, Pb, Fe e Mn obtidos nas fracções da extracção sequencial

Fracção	Amostra	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	Fe (ppm)	Mn (ppm)
Lixiviável	A1	24,3	5,83	0,00	124	15,5
	A2	16,5	15,6	705	46,7	27,2
	A3	23,6	17,2	9,82	23,6	8,52
	A4	25,5	3,93	0,00	26,2	4,58
	A5	16,9	9,64	0,00	46,3	14,1
	R0	1,98	4,96	0,00	6,62	228
	R1	9,84	35,4	0,00	38,0	89,8
	R2	13,2	21,1	0,00	83,6	30,1
	R3	6,74	2,40	24,0	35,5	12,2
Redutível	A1	37,9	3,94	103	2745	9,84
	A2	23,8	7,94	4073	883	21,9
	A3	41,0	6,92	336	2331	2,64
	A4	36,5	1,98	39,5	1050	3,30
	A5	25,9	4,88	112	1276	8,45
	R0	6,03	7,54	75,4	917	872
	R1	63,0	18,0	780	5091	32,9
	R2	38,6	6,43	94,0	22768	3,94
	R3	19,9	2,92	570	2386	0,00
Oxidável	A1	62,1	13,5	0,00	910	10,0
	A2	33,1	41,2	2391	345	14,7
	A3	33,7	24,6	0,00	276	0,00
	A4	35,5	13,5	9,97	312	4,00
	A5	47,1	18,4	9,82	922	7,92
	R0	3,06	20,9	0,00	426	36,7
	R1	66,9	17,0	0,00	504	6,91
	R2	34,4	13,7	0,00	368	3,38
	R3	13,9	9,96	59,7	203	2,62
Residual	A1	174	239	219	53281	57,7
	A2	68,5	382	507	42066	96,4
	A3	111	793	167	60874	64,8
	A4	113	481	400	95440	51,3
	A5	87,3	505	145	76699	47,1
	R0	28,6	308	0,00	21404	113
	R1	238	197	1014	58308	335
	R2	134	249	410	55398	76,6
	R3	118	130	577	91861	50,9

Os elevados teores médios totais de cobre e chumbo, cerca de 5 a 6 vezes superiores ao da amostra de referência e superiores aos valores considerados tóxicos para as plantas (Oliveira, 1997), corroboram as observações anteriores no que respeita ao impacto directo

da mina nos solos da zona de escombreira e na ribeira. Os teores de zinco, muito elevados na zona de escombreira (acima do limite de fitotoxicidade) e dentro dos valores considerados normais para solos na zona da ribeira podem ser explicados pela reduzida mobilidade deste metal o qual está essencialmente associado à fracção menos lixiviável (particularmente silicatos).

Para avaliar o grau de contaminação múltiplo dos solos estimou-se o índice de enriquecimento (IE) a partir da média das razões de concentração total de alguns elementos (cobre, chumbo e zinco) para o critério de impacto (o nível tolerável para cada elemento: Cu-100 ppm; Pb-100 ppm; Zn-300 ppm) (Silva, 2005).

Foi possível verificar que todas as amostras apresentaram um enriquecimento múltiplo elevado, com excepção da amostra de referência que apresenta IE próximo de 1,0 revelando, tal como seria esperado, ausência de contaminação nesta amostra.

Os resultados da extracção sequencial revelaram que o cobre se encontra concentrado na fracção residual que corresponde à fracção menos lixiviável embora também apresente concentrações consideráveis nas fracções redutível e oxidável, associadas a óxidos de ferro e manganês e sulfuretos, respectivamente. Os resultados de especiação do zinco e ferro, mostraram que estes metais se concentram predominantemente na fracção residual (em média 89% para o Zn e 93% para o Fe). Em relação ao chumbo, este metal apresentou um comportamento diferente dos restantes, estando distribuído entre a fracção redutível e a fracção residual. De salientar que a amostra A2, recolhida no centro da zona de escombreira é a única que apresentou uma concentração elevada na fracção oxidável (31%), associada a sulfuretos, resultante possivelmente da presença de minerais primários.

Comparando os teores de metais obtidos por extracção simples com EDTA com os obtidos pela fracção lixiviável da extracção sequencial, é possível verificar que o EDTA permite remover maior quantidade de cobre, ferro e chumbo dos solos, indicando que estes metais são mais facilmente removidos por complexantes orgânicos fortes como o EDTA do que por lixiviação ácida, enquanto que, para o zinco os valores obtidos em ambas as extracções foram semelhantes. A maior remoção do cobre, ferro e chumbo com EDTA pode dever-se aos valores da constante de estabilidade (K_{est}) para os vários complexos ML ($\log K_{est}$ do complexo EDTA-metal segue a sequência Fe>Cu>Pb>Zn>Mn).

Na tabela 3, apresentam-se os resultados de Q_{50} , definido como a concentração de substrato que provocou a redução de 50% do DPPH (Molyneux, 2004), bem como os teores de metais encontrados nos tecidos da *Erica australis* (PA e RZ).

Tabela 3: Valores de Q_{50} dos extractos metanol/água e teores de Cu, Zn, Pb, Fe e Mn

Amostra	Parte da planta	Q_{50} ($\mu\text{g/mL}$)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	Fe (ppm)	Mn (ppm)
A1	PA	5,45	3,88	16,2	0,00	196	267
	Rz	3,54	8,02	6,10	9,53	216	329
A2	PA	6,17	3,64	45,0	152	406	791
	Rz	4,81	11,7	11,1	159	114	654
A3	PA	5,67	21,0	36,8	29,6	488	374
	Rz	3,85	28,7	17,0	26,1	157	209
A4	PA	5,87	12,4	22,7	32,4	389	237
	Rz	6,06	14,5	6,96	9,51	150	126
A5	PA	5,79	16,4	43,9	36,0	838	488
	Rz	3,50	12,4	15,9	13,0	674	685
R0	PA	5,33	6,29	25,8	9,94	249	331
	Rz	4,74	2,96	9,57	0,00	81,6	498
R1	PA	6,87	10,6	58,8	43,0	482	935
	Rz	5,09	8,58	25,1	46,2	351	1322
R2	PA	6,30	21,0	37,4	19,7	708	603
	Rz	4,64	8,30	16,9	9,94	242	210
R3	PA	5,79	11,2	24,0	59,1	874	294
	Rz	6,18	3,21	5,47	9,71	74,2	461

Todas as amostras de *Erica australis* revelaram elevada actividade antioxidante com valores entre 3,50 e 6,87 $\mu\text{g mL}^{-1}$ comparáveis aos obtidos para os padrões ácido ascórbico (4,16 $\mu\text{g mL}^{-1}$) e quercetina (2,65 $\mu\text{g mL}^{-1}$). As amostras recolhidas na zona de escombreira apresentaram maiores diferenças de actividade antioxidante entre a raiz e a parte aérea possivelmente devido à alteração do mecanismo metabólico das plantas em consequência do stress metálico.

Relativamente aos teores de metais encontrados nos tecidos da planta conclui-se que os teores de zinco, cobre e manganês se encontram dentro dos considerados normais (Varenes, 2003) enquanto que os teores de chumbo e ferro são superiores.

No que respeita à translocação dos metais na planta, verificou-se que esta acumula zinco, chumbo e ferro em maior extensão na parte aérea do que na raiz, o que pode ser uma boa indicação para a sua utilização em processos de fitoextração destes metais em solos.

CONCLUSÃO

Em relação aos solos estudados é possível verificar que se encontram contaminados por vários metais apresentando valores absolutos elevados. Estes resultados são demonstrativos do impacto ambiental dos resíduos da mina de Caveira na região envolvente. No entanto, este factor não é impeditivo para o desenvolvimento de determinadas plantas colonizadoras, como a *Erica australis* que consegue crescer nestes solos muito ácidos e com elevadas concentrações de vários metais.

Todos os extractos obtidos com as amostras de *Erica australis* revelaram elevada actividade antioxidante com valores comparáveis aos obtidos para padrões como o ácido ascórbico e a quercetina, pelo que, em trabalho futuro, se irá investigar a possível utilização dos metabolitos na prevenção de doenças dependentes da idade como a arteroesclerose.

Verificou-se ainda que a acumulação de zinco, chumbo e ferro, na *Erica australis* ocorre em maior extensão na parte aérea do que na raiz indicando translocação dos metais para a parte aérea.

Comparando os teores de metais obtidos por extração simples com EDTA com os obtidos pela fracção lixiviável da extração sequencial, foi possível verificar que o EDTA permitiu remover maior quantidade de cobre, ferro e chumbo em amostras de solo, indicando que estes metais são mais facilmente removidos por complexantes orgânicos fortes como o EDTA do que por lixiviação ácida.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi financiado pelo projecto POCI/AMB/60257/2004 “GERMINARE-Geoquímica e Remediação de Minas Abandonadas e Regiões Envolventes” co-financiado pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia e pelo FEDER através do Programa POCI 2010.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Gomy, C., (1997), “ Optimisation d’un schema de speciation des metaux Pb, Zn, Cd et Cu: Application a des sols pollues du Nord de la France” – These présentée pour obtenir le grade de Docteur de l’Universite de Technologie de Compiègne.
- Molyneux, P., (2004), *Songklanakarín J. Sci. Technol.*, 26, 211-219.
- Oliveira, J., *et al.*, (1997) “Evaluation of environmental risks associated to mining in Portugal. Guidelines for a study programme and results – Mines closure: Iberoamerican Experiences”; Villas Bôas & M^a Laura Barreto Editors, 302-310.
- Silva, E., *et al.*, (2005), *Land Degradation & Development*, 16, 213-228.
- Varenes, A. (2003) “Produtividade dos solos e do ambiente, Escolar Editora, 1^a ed.