

Índice Geral

I. Introdução.....	1
1. Introdução Geral.....	1
II. Revisão Bibliográfica.....	2
1. Exploração Mineira em Portugal.....	2
2. Caracterização Ambiental e Toxicológica de Alguns Elementos.....	3
2.1. Tungsténio	3
2.2. Cobre	6
2.3. Chumbo	7
2.4. Arsénio	8
2.5. Cádmio	10
2.6. Zinco.....	11
3. Aguardente e a sua Produção	12
III. Caracterização da Área de Estudo	15
1. Minas da Panasqueira.....	15
1.1. Localização	15
1.2. Caracterização Geral	15
1.2.1. Clima.....	15
1.2.2. Geologia	16
1.2.3. Solos.....	17
1.2.4. Hidrologia.....	17
1.2.5. Geomorfologia	18
1.2.6. Vegetação.....	19
1.2.7. Biogeografia.....	20
1.2.8. Demografia e Enquadramento Social e Económico	21
1.3. Descrição Geral Passada e Actual das Minas	22
2. Principais Fontes de Contaminação Ambiental	24
IV. Materiais e Métodos.....	26
1. Materiais.....	26
2. Metodologia	27
V. Resultados & Discussão	30
1. Caracterização dos solos	30
2. Composição Química Total dos Solos e das Escombreiras	36
3. Fração Disponível dos Elementos Vestigiais no Solo	38
4. Distribuição dos Elementos nas Várias Fases Suporte do Solo.....	40
5. Actividade Enzimática do Solo.....	44
5.1. Actividade da Desidrogenase.....	44
5.2. Actividade da Celulase.....	46
5.3. Actividade da β -Glucosidase.....	47
5.4. Actividade da Urease	48
5.5. Actividade da Protease	49
5.6. Actividade da Fosfatase ácida.....	50
5.7. Actividade Enzimática e os Elementos Vestigiais no Solo.....	51
6. Sedimentos e Águas	53
7. Vegetação	58
7.1. Medronheiro (raminhos e folhas)	58
7.2. Raízes	60
7.3. Coeficiente de Transferência e Coeficiente de Bioacumulação.....	62
7.4. Frutos.....	66
8. Aguardente	67
VI. Conclusão	70
VII. Bibliografia	74

Índice de Figuras

Figura 1 - A flor do medronheiro (<i>Arbutus unedo</i>) e o fruto, o medronho (Arvoresdeportugal, 2004).....	13
Figura 2 - Localização das Minas da Panasqueira (Cavey & Gunning, 2006).....	15
Figura 3 - Filão mineralizado sub-horizontal (Minas da Panasqueira) (Cavey e Gunning, 2006).....	16
Figura 4 - Carta hipsométrica do Concelho da Covilhã (Fonte:Relatório do Projecto de Cartografia de Risco de Incêndio Florestal CRIF-2ª Fase, 1997).	18
Figura 5 - Carta de Declives do Concelho da Covilhã (Fonte: Relatório do Projecto de Cartografia de Risco de Incêndio Florestal CRIF-2ª Fase, 1997).	19
Figura 6 - Relação existente entre os óxidos de Fe cristalinos e os óxidos de Fe não cristalinos (g kg^{-1}).33	
Figura 7 - Curva de correlação entre os óxidos de Mn e o Mn total no solo (mg kg^{-1}).	34
Figura 8 - Percentagem relativa do Al e Fe associados às fracções (óxidos de Fe totais, óxidos de Mn, disponíveis_Solução DTPA, matéria orgânica, residual) dos solos.	42
Figura 9 - Percentagem relativa do As e W associados às fracções (óxidos de Fe totais, óxidos de Mn, disponíveis_Solução DTPA, matéria orgânica, residual) dos solos.	42
Figura 10 - Percentagem relativa do Cu e Pb associados às fracções (óxidos de Fe totais, óxidos de Mn, disponíveis_Solução DTPA, matéria orgânica, residual) dos solos.	43
Figura 11 - Percentagem relativa do Zn e Mn associados às fracções (óxidos de Fe totais, óxidos de Mn, disponíveis_Solução DTPA, matéria orgânica, residual) dos solos.	43
Figura 12 - Actividade enzimática da Desidrogenase ($\mu\text{g TPF.g matéria seca}^{-1}.16 \text{ h}^{-1}$) para as amostras de solo colhidas na envolvente da raiz dos medronheiros.	45
Figura 13 - Actividade enzimática da Desidrogenase ($\mu\text{g TPF.g matéria seca}^{-1}.16 \text{ h}^{-1}$) para as amostras de solo colhidas na envolvente da raiz dos medronheiros (S) e para as amostras do mesmo solo colhido em local próximo onde não ocorria vegetação (SP).	46
Figura 14 - Actividade enzimática da Celulase ($\mu\text{mol glucose g}^{-1} \text{ matéria seca. } 16 \text{ h}^{-1}$) para as amostras de solo colhidas na envolvente da raiz dos medronheiros (S) e para as amostras do mesmo solo colhido em local de inexistência de vegetação (SP).	46
Figura 15 - Actividade enzimática da β - Glucosidase ($\mu\text{mol p-Nitrophenol g}^{-1} \text{ matéria seca h}^{-1}$) para as amostras de solo colhidas na envolvente da raiz dos medronheiros (S) e para as amostras do mesmo solo colhido em local de inexistência de vegetação (SP).	47
Figura 16 - Actividade enzimática da Urease ($\mu\text{mol N-NH}_4^+ \text{ g}^{-1} \text{ matéria seca solo } 2 \text{ h}^{-1}$) para as amostras de solo colhidas na envolvente da raiz dos medronheiros (S) e para as amostras do mesmo solo colhido em local de inexistência de vegetação (SP).	48
Figura 17 - Actividade enzimática da Protease ($\mu\text{mol tirosina g}^{-1} \text{ matéria seca solo } 2 \text{ h}^{-1}$) para as amostras de solo colhidas na envolvente da raiz dos medronheiros (S) e para as amostras do mesmo solo colhido em local de inexistência de vegetação (SP).	49
Figura 18 - Actividade enzimática das Fosfatase ácida ($\mu\text{mol p-Nitrophenol g}^{-1} \text{ matéria seca solo h}^{-1}$) para as amostras de solo colhidas na envolvente da raiz dos medronheiros (S) e para as amostras do mesmo solo colhido em local de inexistência de vegetação (SP).	51
Figura 19 - Esquema geral dos locais de colheita das amostras de sedimento e águas e correspondente teor elementar total (mg kg^{-1}).	55
Figura 20 - Percentagem absorvida (%) e translocada para a parte aérea, em relação à totalidade da concentração absorvida pelas plantas (medronheiros).	61

Índice de Quadros

Quadro 1 - Caracterização dos solos – pH; análise granulométrica; carbono orgânico total; Fe e Mn, respectivamente nos óxidos de ferro (fracção cristalina e fracção não cristalina) e óxidos de manganês.	30
Quadro 2 - Caracterização dos solos – CTC, catiões de troca, V (% de saturação), Al troca, P e K assimilável e N mineral.	30
Quadro 3 - Carbono Orgânico total (g kg^{-1}), segundo Método de combustão por via seca – Aparelho de Ströhlein, Método de Oxidação Total e Método de Tinsley.....	32
Quadro 4 - Estatísticos básicos da concentração química total (fracção < 2 mm) dos solos (n=15). Concentração dos elementos expressos em (mg kg^{-1}).....	37
Quadro 5 - Concentração dos principais elementos (mg kg^{-1}) na ESC1 (material da Boca da Mina) e ESC2 (material mais antigo retirado da escombreira logo a seguir à ETA). VMA: valores máximos admissíveis dos elementos no solo, segundo a Legislação vigente a diferentes valores de pH.....	38
Quadro 6 - Estatísticos básicos dos elementos da fracção disponível dos solos (n=15, com excepção do Cd com n=8), pelo método de extracção com DTPA. Concentração dos elementos em mg kg^{-1}	39
Quadro 7 - Estatísticos básicos dos elementos da fracção disponível dos solos (n=15, com excepção do Cd com n=8), pelo método de extracção com Acetato de Amónio. Concentração dos elementos em mg kg^{-1}	39
Quadro 8 - Estatísticos básicos dos elementos da fracção disponível dos solos (n=15, com excepção do Cd com n=8), pelo método de extracção com Nitrato de Cálcio. Concentração dos elementos em mg kg^{-1}	39
Quadro 9 - Estatísticos básicos da composição química total dos sedimentos (n = 5). Concentração dos elementos expressos em mg kg^{-1}	54
Quadro 10 - Concentração dos principais elementos (mg kg^{-1}). SED4A – 5-10 cm (sedimento mais superficial), SED4B – 10-20 cm (sedimento intermédio), SED4C – 20-45 cm (sedimento mais profundo).	56
Quadro 11 - Caracterização química e física de amostras de água de escorrência directa de escombreiras (1AE, 2AE), da Ribeira do Bodelhão (1AB, 2AB, 3AB, 4AB, 5AB, 6AB) e do Rio Zêzere (1AZ, 2AZ).....	57
Quadro 12 - Descrição Estatística da concentração total de elementos na parte aérea do <i>Arbutus unedo</i> (raminhos e folhas). Concentração dos elementos em mg kg^{-1}	58
Quadro 13 - Descrição Estatística da concentração total de elementos nas raízes do <i>Arbutus unedo</i> . Concentração dos elementos em mg kg^{-1}	60
Quadro 14 - Coeficiente de Transferência solo-planta – TC ($[\text{planta}]/[\text{total solo}]$) para o <i>Arbutus unedo</i> nas diferentes amostras.	62
Quadro 15 - Coeficiente de Bioacumulação – BC ($[\text{planta}]/[\text{fracção biodisponível no solo, segundo o método DTPA}]$) para o <i>Arbutus unedo</i> nas diferentes amostras.....	63
Quadro 16 - Coeficiente de Bioacumulação – BC ($[\text{planta}]/[\text{fracção biodisponível no solo, segundo o método Acetato de Amónio}]$) para o <i>Arbutus unedo</i> nas diferentes amostras.	64
Quadro 17 - Coeficiente de Bioacumulação – BC ($[\text{planta}]/[\text{fracção biodisponível no solo, segundo o método Nitrato de Cálcio}]$) para o <i>Arbutus unedo</i> nas diferentes amostras.	65
Quadro 18 - Descrição Estatística da concentração total de elementos nos frutos do <i>Arbutus unedo</i> (medronhos). Concentração dos elementos em mg kg^{-1}	67
Quadro 19 - Descrição da concentração química total de elementos na aguardente de medronho. Concentração dos elementos em mg L^{-1}	67

I. Introdução

1. Introdução Geral

A actividade mineira ocorre em Portugal, como uma tradição milenar comprovada pela existência de cerca de 200 explorações antigas abandonadas, muitas delas caracterizadas por impactos ambientais vários, sendo bem patentes as feridas deixadas na paisagem e a contaminação dos solos e águas. Não obstante constituíram um contributo decisivo para o desenvolvimento económico e social de regiões particularmente desfavorecidas, situadas muitas vezes no interior profundo do País, onde as alternativas de emprego são escassas ou nulas (Carvalho, 2005).

Na actualidade, ocorrem activas, apenas três explorações mineiras (Neves Corvo, Aljustrel e Panasqueira), não significando por isso, que o sector tenha perdido relevância. De facto, as Minas da Panasqueira situadas na vertente sul da cordilheira montanhosa da Serra da Estrela, numa zona esquecida da Beira Interior são as maiores produtoras de concentrados de tungsténio (W) da Europa. Nas Minas da Panasqueira são ainda explorados, mas em menor proporção, cobre (Cu) e estanho (Sn).

Segundo o Plano de Ordenamento Florestal da Beira Interior (DGRF, 2005) o medronheiro (*Arbutus unedo* L.) é uma das plantas com enquadramento possível na zona da Serra da Estrela, uma vez que sendo uma espécie tipicamente mediterrânica com elevada capacidade de resistência aos fogos é considerada de importância no panorama de ordenamento e enriquecimento florestal. Este arbusto constitui muitas vezes uma fonte de rendimento complementar pela produção de aguardente através da fermentação alcoólica dos seus frutos.

Este trabalho tem como objectivo a realização do estudo biogeoquímico da envolvente das Minas da Panasqueira – Barroca Grande, sendo avaliados os impactos da exploração no solo, água e no medronheiro (*A. unedo*).

Assim, através deste trabalho pretende-se conhecer o estado de contaminação dos solos e águas na envolvente das Minas da Panasqueira, bem como o potencial de dispersão dos contaminantes para áreas limítrofes.

Para além disso, e como consequência da análise química elementar ao medronheiro, será avaliada a viabilidade de vegetalização das escombreyras com esta espécie e consequente produção e utilização dos frutos para aguardente de medronho (projecto em estudo pela freguesia de São Francisco de Assis e Barroca Grande). De facto, esta análise poderá orientar o projecto de investimento de construção de uma destilaria de álcool, projecto que a ser realizado contribuirá para rentabilizar um produto local e a criação de novos postos de trabalho.

II. Revisão Bibliográfica

1. Exploração Mineira em Portugal

Portugal tem recursos geológicos duma diversidade e qualidade invejáveis, entre eles destacam-se os minérios de cobre, zinco e estanho (de que a mina de Neves Corvo representa uma caso excepcional, mesmo a nível mundial), minérios de tungsténio (fora da China, a Panasqueira constitui um dos maiores produtores mundiais de concentrados desse metal), e minérios de urânio, este constitui um metal estratégico do ponto de vista energético, de que Portugal possui as reservas mais interessantes da União Europeia (Cavey & Gunning, 2006).

Os jazigos de carvão, cobre, tungsténio, estanho, ouro, sal-gema etc. estiveram sempre, no todo, ou na maior parte, na mão de empresas estrangeiras, que exportavam (e exportam ainda hoje) os produtos mineiros pouco elaborados, apenas na forma de concentrados, portanto pouco transformados, e por isso com pouco valor acrescentado, para as metalurgias europeias e americanas. É um circuito típico de sistemas coloniais: Portugal representa a fonte de matéria-prima, donde sai (com pouco valor acrescentado) para os países industrializados, que a transformam e, em muitos casos, levam os processos até ao fim, até à produção de bens de consumo (Calado, 2007). Posteriormente, os portugueses compram esses produtos acabados, obviamente muito valorizados, com as consequências conhecidas na balança de transacções.

Restam hoje em laboração na Faixa Piritosa, as minas de Aljustrel e as minas de Neves Corvo, cujos trabalhos se iniciaram nesta última mina em meados de 70 do século XX. As reservas de cobre, zinco e estanho de Neves Corvo são as mais importante da Europa, e são um dos casos mais conhecidos em todo mundo (Carvalho, 2005). A exploração está concedida (juntamente com as de Aljustrel) à SOMINCOR, do Grupo Eurozinc e Lunding Mining (PortalDoGoverno, 2003; DNsapo, 2006).

A retoma da exploração de Aljustrel em 2008, prevê a criação de 347 postos de trabalho. Os principais metais a explorar são o zinco, chumbo, concentrados de prata e cobre. Os concentrados de cobre e zinco produzidos pela SOMINCOR são exportados, principalmente para a Finlândia e Espanha (DN, 2006).

Portugal é o único país da Europa com minas de minério de tungsténio importantes. A produção é toda exportada, de acordo com a procura, sobretudo para os Estados Unidos (Cavey & Gunning, 2006). As Minas da Panasqueira (Barroca Grande/Covilhã) estiveram até à poucos meses nas mãos da Beralt Tin & Wolfram, subsidiária da empresa canadiana Primary Metals Inc. (Cavey & Gunning, 2006), tendo recentemente sido comprada pela empresa japonesa, Sojitz Corporation (Jornal do Fundão, 2007).

A Industria Extractiva é um sector da actividade económica fundamental para o País, onde a produtividade de volume produzido é considerável, mas o retorno económico é baixo, porque os produtos, salvo raras excepções, são vendidos com pouquíssima transformação, e por isso com pouco valor acrescentado (Calado, 2007).

2. Caracterização Ambiental e Toxicológica de Alguns Elementos

Os elementos vestigiais podem causar efeitos adversos nas plantas, nos organismos do solo e aquáticos e noutros animais, incluindo o Homem. O chumbo (Pb), cádmio (Cd), mercúrio (Hg) e arsénio (As) são os elementos vestigiais mais frequentemente associados a intoxicações no Homem (Varenes, 2006).

O envenenamento agudo, causado por estes elementos é raro e está associado a acidentes durante a sua extracção ou processamento, não sendo usualmente consequência de níveis elevados nos solos. No entanto, as doenças crónicas causadas pela ingestão ou inalação destes elementos durante períodos prolongados de tempo são muito mais frequentes. As principais vias de entrada no Homem de alguns elementos vestigiais são os alimentos, a água, e o ar (poeiras) (Varenes, 2003).

Assim, o perigo ambiental causado pela poluição em elementos químicos depende das propriedades geoquímicas e bioquímicas de um dado elemento, daí que a probabilidade de interacção com os diferentes meios seja diferente (Kabata-Pendias & Pendias, 2001):

- Fácil bioacumulador: (a) no ambiente aquático - Hg, Cd, Pb, Cu, Zn, Sr;
(b) no solo - Cd, Zn, B, Ni, Sn, Cs e Rb.
- Fácil introdução na cadeia alimentar: Cd, Hg, Zn, I e B.

Tungsténio

O tungsténio (W) ocorre naturalmente nas rochas, sendo por isso um constituinte frequente do solo. A exploração dos seus minerais é feita para a produção do metal puro (W) - que não ocorre na natureza - ou outros compostos de W (como por exemplo o WO_3). O tungsténio é importante pela sua dureza, flexibilidade, resistência e boa condutância eléctrica, características que fizeram com que este metal tivesse inúmeras utilizações: instrumentos eléctricos, filamentos de lâmpadas incandescentes, instrumentos de perfuração e ligas especiais usadas em armas de guerra ou naves espaciais.

Na Terra o W ocorre normalmente na forma de minerais como a volframite ($Fe/MnWO_4$) e scheelite ($CaWO_4$) (Al & Petrunic, 2004). O metamorfismo e a mineralização hidrotermal são os principais processos que dão origem a estas formações minerais. A crosta terrestre é a fonte mais significativa de W, contendo cerca de 0,00013 %, equivalendo em média a cerca de 13 mg kg^{-1} (Koutsospyros *et al.*, 2005), contendo os xistos em média cerca de 1,8 mg kg^{-1} (Ferreira, 2004).

Estudos na União Europeia registaram concentrações de W no solo em geral, de cerca de 0,5 – 83 mg kg^{-1} , contendo em média 0,68 – 2,7 mg kg^{-1} nos horizontes superficiais do solo (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2005). No que se refere ao limite máximo deste metal no solo a Legislação Europeia e Canadiana são omissas.

O tungsténio elementar é pouco solúvel. Existem inúmeras formas de tornar este elemento solúvel em água, através de complexos com ligandos orgânicos e inorgânicos

(hidroxi-, oxo-, halogenetos-) e daí a mobilidade do elemento em águas superficiais e subterrâneas (Koutsospyros *et al.*, 2005). Os estados de oxidação de W variam entre -2 e +6.

Em condições alcalinas o metal tende a dissolver-se formando um oxianião - WO_4^{2-} - instável (Koutsospyros *et al.*, 2005). Uma vez dissolvido, o comportamento do W no ambiente torna-se muito complexo na forma de anião tungstato – solução neutra ou alcalina. Em condições ligeiramente ácidas o W tende a polimerizar formando isopolitungstatos com possíveis implicações para o biota (Koutsospyros *et al.*, 2005). A dissolução depende de várias condições como a temperatura, pressão, pH, presença de outros iões e/ou agentes complexantes, existindo inúmeras possibilidades de transformação. A formação de espécies insolúveis ocorre pela precipitação/coprecipitação na presença de sais de metais bivalentes (excepto Mg) ou trivalentes.

O tungsténio pode ser libertado para o sistema aquático através de fontes naturais ou antrópicas, a partir do solo ou rocha, atmosfera e ambiente biota. Ao contrário da atmosfera onde só uma pequena parte dos componentes podem ocorrer, no sistema aquático ambas as formas iónicas e sólidas podem co-existir, sendo motivo de preocupação devido à sua elevada mobilidade e toxicidade.

O tungsténio existe normalmente na água e sedimentos do mar, águas superficiais e subterrâneas em áreas de actividade hidrotermal, enquanto a sua existência em outros sistemas aquíferos ocorre pela emissão e transporte antrópico. Amostras colhidas em três rios em Nevada – Trucker, Walker e Carson mostram, respectivamente, níveis de W de $0,39 - 72,1 \mu\text{g L}^{-1}$, $0,15 - 4,07 \mu\text{g L}^{-1}$, $1,51 - 189,7 \mu\text{g L}^{-1}$ (Johannesson *et al.*, 2004). Um trabalho realizado por Al & Petrunic (2004) explicava os elevados valores de W encontrados em águas superficiais (aprox. $7,1 \text{ mg L}^{-1}$) pela dissolução de volframite.

No que toca à legislação, Portugal e a União Europeia são omissas no que se refere à concentração limite do W na água potável ou para rega. No entanto, na Rússia a concentração limite de W em águas para consumo é de $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ (Sanitary Russian and Worm of Russian Federation, 1996) e em rios ou lagos de pesca, uma concentração até $0,0008 \text{ mg L}^{-1}$ (State Russian Committee for Fishing, 1999), equivalendo a uma concentração do anião (WO_4^{2-}) de $0,0011 \text{ mg L}^{-1}$ é permitida.

Numa área de antigas minas na Alemanha foi documentado um enriquecimento de W nos sedimentos em cerca de 52 mg kg^{-1} (Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

O tungsténio pode ser transportado para os organismos vivos através do meio terrestre, atmosférico e aquático, via diversos mecanismos incluindo a absorção pelas plantas, bioacumulação em microrganismos e outros organismos animais, desorção no solo, formação de complexos orgânicos com W e conseqüente inserção na matéria orgânica por sequestração excessiva (Koutsospyros *et al.*, 2005).

As plantas absorvem este metal (possivelmente na forma aniónica, WO_4^{2-}) e acumulam-no em quantidades consideráveis, por exemplo plantas existentes numa antiga área mineira

Australiana apresentavam uma concentração de 379 mg kg⁻¹ (Pyatt & Pyatt, 2004). Alguns estudos em *Calluna vulgaris* (L.) demonstram a maior acumulação em órgãos anuais (10,6 % de Factor de Acumulação¹ de W), mas sobretudo nas raízes (56,0 % de Factor de Acumulação de W) (Wilson & Pyatt, 2006).

Na Austrália, numa antiga mina de volframite em North Queensland, foram documentados valores de 1,3 mg W kg⁻¹ em ramos novos, de 2,7 mg W kg⁻¹ em ramos velhos e de 6,9 mg W kg⁻¹ em folhas de *Eucalyptus melanophloia* (M.), sendo a concentração nesse solo deste elemento de 24,7 mg kg⁻¹ (profundidade 0 - 5 cm) e 60,0 mg kg⁻¹ (profundidade 5 - 15 cm) (Pyatt & Pyatt, 2004).

Apesar de certas plantas serem capazes de funcionarem como acumuladoras ou excludoras de W (principalmente na presença de molibdénio) certos trabalhos têm indicado a existência de toxicidade em plantas devido a este metal. A acumulação de W pelas plantas aumenta, segundo Koutsospyros *et al.* (2005), à medida que aumenta a sua concentração no solo desde valores de 0,1 até 10 000 mg kg⁻¹.

No passado, a saúde, segurança e toxicidade por W e compostos de W foram vistas como não problemáticas e raramente foram documentados casos de envenenamentos por W. No entanto, a ocorrência de inúmeros casos de leucemia em crianças, nos Estados Unidos (Nevada), veio questionar a toxicidade do W. A inalação de elevadas quantidades de W na forma de pó é documentada em alguns trabalhos como podendo causar fibroses pulmonares (Agency Toxic Substances and Disease Registry, 2005; Koutsospyros *et al.*, 2005). A inalação de pó e exposição dérmica são as principais fontes de contacto com o metal, sendo que a ingestão de bebidas é o meio mais generalizado de entrada no organismo humano (Koutsospyros *et al.*, 2005).

Vários estudos têm demonstrado a possível citotoxicidade, genotoxicidade e efeitos carcinogénicos devido à ingestão de W. Os efeitos citotóxicos foram comprovados em tecidos pulmonares humanos para um LD₅₀² = 50 µg ml⁻¹, em células musculares para um LD₅₀ = 100 µg ml⁻¹ e em tecidos dérmicos para um LD₅₀ = 1000 µg ml⁻¹ (após 10 dias de tratamento) (CDC, 2003 *in* Koutsospyros *et al.*, 2005). Os efeitos genéticos tóxicos em células humanas podem ocorrer pela exposição a diferentes compostos de W, como por exemplo, carbonato de tungsténio, óxidos de tungsténio(IV), cloreto de tungsténio(VI), etc. (Koutsospyros *et al.*, 2005).

No geral, o W tende a acumular-se no fígado, baço, osso e rins. No entanto, a maior

¹ Factor de acumulação (%) – Corresponde à percentagem do elemento químico acumulado num determinado órgão da planta, em relação à quantidade total existente no solo da rizosfera.

² LD₅₀, da sigla inglesa, significa "*Lethal Dosis 50%*", ou seja Dose Letal para 50% da população teste. Trata-se de um parâmetro toxicológico para determinar se uma substância é tóxica ou não para uma determinada espécie. Quanto maior a dose que será letal, menos tóxica é considerada a substância.

parte é eliminada pela urina e fezes (Kazantis, 1979 *in* Koustospyros *et al.*, 2005).

Cobre

O cobre (Cu) é um dos metais com mais alta condutividade térmica e eléctrica. A utilização do Cu é conhecida na manufacturação de artefactos e moedas desde as civilizações antigas (NAUTILUS, s/d).

O cobre é muito abundante na crosta terrestre, no entanto pode ocorrer a contaminação do solo por excesso deste elemento, em zonas industrializadas, agrícolas e áreas mineiras.

Este metal apresenta-se no ambiente em dois estados de oxidação (I e II). O Cu^{2+} é isomórfico com o zinco (Zn), magnésio (Mg) e ferro (Fe), ocorrendo em minerais como a cuprite (Cu_2O), malaquite $[\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2]$, azurite $[\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2]$, calcopirite (CuFeS_2) e bornite (Cu_5FeS_4). De todas estas ocorrências é na forma de calcopirite que o Cu é mais frequente (NAUTILUS, s/d).

O cobre ocorre em média na crosta terrestre em xistos em cerca de 45 mg kg^{-1} (Ferreira, 2004). Nos solos a concentração média mundial de Cu é de 30 mg kg^{-1} (Adriano, 1986), sendo que os valores máximos admitidos na Legislação Portuguesa variam entre os 50 mg kg^{-1} ($\text{pH} \leq 5$), os 100 mg kg^{-1} ($5 \leq \text{pH} < 7$) e os 200 mg kg^{-1} ($\text{pH} \geq 7$), para solos agrícolas (Decreto-Lei n.º 118/2006).

Geralmente, o Cu é um elemento com pouca mobilidade nos solos, no entanto os solos ácidos com baixo teor em matéria orgânica podem ser excepção. Segundo, Kabata-Pendias & Pendias (2001) a adsorção, coprecipitação, complexação orgânica e fixação microbiana são os principais processos que controlam a retenção do Cu nos solos. Contudo, os valores mais elevados de adsorção têm sido registados para solos com elevadas percentagem de óxidos de ferro (cristalinos ou não cristalinos), óxidos de manganês, hidróxidos de alumínio e minerais argilosos (Batista, 2003).

O teor de ião cobre (Cu^{2+}) em solução é muito baixo e diminui com o aumento do pH. Em solos alcalinos, o Cu forma o ião $\text{Cu}(\text{OH})^+$ que é adsorvido aos carbonatos (Kabata-Pendias & Pendias, 2001), podendo também formar outros compostos insolúveis como o hidróxido de cobre $[\text{Cu}(\text{OH})_2]$ e o hidroxicarbonato de cobre ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$). Pelo contrário, a concentração dos quelatos de cobre é pouco afectada pela reacção do solo (Varenes, 2003).

O cobre é um dos micronutrientes, essenciais na nutrição das plantas, em geral, sendo necessário em pequenas quantidades. As plantas absorvem Cu sobretudo a partir de quelatos de cobre(II) (Varenes, 2003). As concentrações normais nas plantas e necessárias ao adequado crescimento dessas situam-se entre $5 - 20 \text{ mg Cu kg}^{-1}$ de matéria seca (Varenes, 2003). O limite apresentado serve de patamar, abaixo do qual ocorre deficiência e acima do qual ocorre toxicidade de Cu, para a generalidade das plantas. A toxicidade por Cu causa nas plantas a destruição das membranas, sobretudo nas raízes, uma vez que o cobre se acumula preferencialmente neste local, em resultado de uma restrita translocação para a parte aérea

(Varenes, 2003). As plantas que acumulam grandes quantidades de Cu e façam parte da cadeia alimentar do Homem podem constituir riscos para a saúde pública (Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

O cobre ocorre, naturalmente nas águas, em concentrações inferiores a $20 \mu\text{g L}^{-1}$ (CETESB1, 2008). Quando em concentrações elevadas, é prejudicial à saúde e confere sabor às águas. Segundo pesquisas efectuadas por CETESB1 (2008) é necessária uma concentração de 20mg L^{-1} de Cu ou um teor total de 100mg L^{-1} por dia na água para produzir intoxicações humanas e consequentes lesões no fígado. No entanto, concentrações de 5mg L^{-1} tornam a água absolutamente imprópria, devido ao gosto produzido (CETESB1, 2008). O cobre, em pequenas quantidades é benéfico ao organismo humano, catalisando a assimilação do Fe e seu aproveitamento na síntese da hemoglobina do sangue humano.

O Water Quality Criteria indica um limite de 1mg L^{-1} de Cu como sendo a concentração máxima admitida na água potável (CETESB1, 2008). Porém, na Legislação Portuguesa, o limite estabelecido para a água potável é de $2 \mu\text{g L}^{-1}$ (Decreto-Lei n.º 243/2001).

Chumbo

O chumbo (Pb) é um metal frequentemente usado na soldadura, em baterias, tintas, tubagens e em munições de guerra (Varenes, 2006). A fonte primária de Pb no ambiente é a emissão antrópica do metal para a atmosfera e posterior deposição de poeiras (Varenes, 2003). Pode ainda ocorrer em excesso nos solos, pela intervenção humana em actividades mineiras, utilização de pesticidas e fertilizantes, etc. (Alloway, 1995).

O chumbo apresenta-se na natureza principalmente, em dois estados de oxidação Pb(II) e Pb(IV), sendo a forma Pb(II) a mais vulgar, e também a mais gravosa em termos ambientais. Ao contrário, o Pb(IV) é importante pela positiva pois forma fases sólidas insolúveis na água (Varenes, 2006). Os minerais mais importantes são a galena (PbS), cerrusite (PbCO₃) e anglesite (PbSO₄).

O chumbo ocorre especialmente em rochas ácidas com concentrações médias na ordem de 10 a 40mg kg^{-1} (Kabata-Pendias & Pendias, 2001) e cerca de 45mg kg^{-1} em média nos xistos (Ferreira, 2004). Nos solos os registos de concentrações médias variam entre 17 e 29mg kg^{-1} (Kabata-Pendias & Pendias, 2001), sendo que os valores máximos admissíveis na Legislação Portuguesa, para solos agrícolas variam entre 50mg kg^{-1} ($\text{pH} \leq 5$), 300mg kg^{-1} ($5 \leq \text{pH} < 7$) e 450mg kg^{-1} ($\text{pH} \geq 7$) (Decreto-Lei n.º 118/2006).

O chumbo é pouco móvel nos solos, precipitando na forma de fosfatos, carbonatos, sulfatos e sulfuretos, que são formas mais frequentes sob as quais o Pb se encontra no solo (Varenes, 2006). Factores como a textura do solo, a mineralogia da fracção argilosa, o pH, a matéria orgânica, a capacidade de troca catiónica afectam também a disponibilidade e a mobilidade do Pb nos solos (Adriano, 1986).

Nas plantas, apesar de o Pb existir naturalmente na sua constituição, não parece ter

papel essencial no seu metabolismo, no entanto é considerado benéfico para a planta em concentrações de 2 a 6 $\mu\text{g kg}^{-1}$, podendo ser assimilado tanto pela via foliar como radicular, acumulando-se nesta última zona, uma vez que este elemento é pouco translocado para a parte aérea (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). A translocação dentro da planta é feita sazonalmente (Alloway, 1995), podendo a época de colheita do fruto coincidir com um pico de translocação da raiz para a parte aérea (Batista, 2003).

No entanto, um excesso deste metal no solo pode originar uma elevada absorção do mesmo pela planta, considerando-se que ocorrem efeitos de toxicidade para estas, a partir de valores entre 100 e 500 mg kg^{-1} de Pb no solo, com conseqüente inibição da respiração e problemas na fotossíntese (Kabatas-Pendias & Pendias, 2001).

O chumbo é um dos contaminantes ambientais mais perigosos para o homem e restantes animais. Este pode entrar no organismo, principalmente por inalação ou ingestão (através, por exemplo, de alimentos mal lavados). As maiores concentrações de Pb acumulam-se nos ossos (90 %), porém os primeiros efeitos adversos são observados no sistema nervoso, na medula óssea e rins (Moreira & Moreira, 2004). Os sintomas de uma exposição crónica ao nível do sistema nervoso são tonturas, irritabilidade, dores de cabeça e perda de memória. A exposição aguda é caracterizada pela sensação de sede constante, sabor metálico, inflamação gastrointestinal, vômitos e diarreia (CETESB2, 2008). A exposição das crianças a este metal, mesmo a baixos níveis, pode ao longo do tempo provocar perda de inteligência, dificuldades de aprendizagem ou problemas de comportamento (Wikipédia1, 2008).

No que se refere, à água potável para o Homem, o Decreto-Lei n.º 243/2001 estabelece um limite máximo para o Pb, de 25 $\mu\text{g L}^{-1}$. Quanto aos peixes, as doses fatais, variam de 0,1 a 0,4 mg L^{-1} , embora, em condições experimentais, alguns resistam até 10 mg L^{-1} . Outros organismos (moluscos, crustáceos, mosquitos, vermes, sanguessugas) desaparecem após a morte dos peixes, em concentrações superiores a 0,3 mg L^{-1} . A acção sobre os peixes é semelhante à do níquel e do zinco (CETESB2, 2008).

Arsénio

As principais causas de contaminação dos solos com arsénio (As) são a extracção mineira, as fundições, a queima de combustíveis fósseis e a aplicação de pesticidas. O arsénio é ainda usado na indústria de semicondutores, em pigmentos e na indústria de vidro (Varenes, 2003).

O arsénio encontra-se na Natureza tanto na forma elementar como na forma de compostos, sendo esta última a mais abundante. Os estados de oxidação mais importantes são As(III) e As(IV), sendo o As^{3+} a forma mais comum em meios redutores e também a mais disponível para as plantas (Varenes, 2006).

A mobilidade do As no ambiente geoquímico primário está associada a fases finais de recristalização em veios ou fracturas, ocorrendo em associação geoquímica com, por exemplo,

a calcopirite (Batista, 2003), associação esta que tem existência pronunciada nas Minas da Panasqueira. No entanto, no ambiente geoquímico secundário, a mobilidade do As é mais fraca, sendo porém importante em ambientes oxidantes.

Assim, embora os minerais e os compostos formados por As sejam no ambiente geoquímico secundário, em geral, muito solúveis, a formação destes é muito condicionada pela forte adsorção nos minerais argilosos, óxidos e hidróxidos de Fe, alumínio (Al) e manganésio (Mn) e na matéria orgânica (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). Por exemplo, a mobilidade e disponibilidade de As é maior em solos arenosos do que em solos argilosos, uma vez que estes últimos têm, obviamente, mais minerais argilosos e eventualmente mais óxidos e hidróxidos de Fe e Al que adsorvem o As (Adriano, 1986).

Os complexos aniónicos deste elemento AsO_2^- , AsO_4^{3-} , HAsO_4^{2-} (predominante nos solos alcalinos) e H_2AsO_3^- (predominante nos solos ácidos) são as formas móveis mais comuns de As (Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

O conteúdo médio de As na crosta terrestre em xistos é de apenas 13 mg kg^{-1} (Ferreira, 2004), enquanto que os valores médios de As no solo variam entre os $5 - 100 \text{ mg kg}^{-1}$, sendo detectados valores mais elevados na vizinhança de minas e fundições (Varenes, 2003). No entanto, o limite máximo admitido nos solos, para a Legislação Canadiana (a Legislação Portuguesa é omissa quanto a este parâmetro) é de 20 mg kg^{-1} (CCME, 1997).

O arsénio é constituinte da maior parte das plantas, embora não haja evidências de que seja essencial para o seu crescimento (Batista, 2003). Este elemento acumula-se, normalmente, nas raízes das plantas, sendo pouco translocado para a parte aérea, onde raramente se encontra em teores superiores a 10 mg As kg^{-1} de matéria seca. Quando em excesso, este torna-se fitotóxico, levando à inibição do crescimento radicular (Varenes, 2003). O limite de toxicidade para as plantas, em geral, é de $5 - 20 \text{ mg kg}^{-1}$ de matéria seca (Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

A toxicidade deste elemento não está limitada às plantas, uma vez que pode ocorrer intoxicação de animais, incluindo o Homem, resultante sobretudo da ingestão de água contaminada com o elemento (Varenes, 2006). De facto, o As é muito perigoso, daí que conste na legislação de vários países, incluindo na Portuguesa sendo fixado um limite máximo de As na água potável de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ (Decreto-Lei n.º 243/2001).

A alimentação não é frequentemente causa de perigo, uma vez que não há a elevada translocação do As para a parte aérea da maioria das plantas, no entanto pode acontecer, pela má lavagem dos alimentos, dando-se a ingestão de poeiras ou pesticidas. A intoxicação com As dá origem a dores musculares, perda de audição nas crianças, lesões e cancro de pele (Varenes, 2006).

Cádmio

A extração mineira de cádmio (Cd) não existe, no entanto este ocorre associado ao Zn, como um sub-produto da indústria produtora de Zn (Adriano, 1986).

As fontes de contaminação do solo são principalmente, a extração mineira de Pb e Zn, a indústria de fundições e a aplicação de fertilizantes fosfatados (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). O cádmio é também usado em ligas metálicas, em pigmentos, em baterias e pilhas de Ni-Cd, e como estabilizante nos plásticos (Varenes, 2003).

O factor mais determinante na composição dos solos em Cd é a composição química da sua rocha-mãe, assim a concentração média de Cd na crosta terrestre em xistos é no geral, cerca de $0,25 \text{ mg kg}^{-1}$ (Ferreira, 2004). O conteúdo médio de Cd nos solos varia entre $0,06$ e $1,1 \text{ mg kg}^{-1}$ (Kabata-Pendias & Pendias, 2001), enquanto que o limite máximo admissível de Cd na Legislação Portuguesa para os solos agrícolas é de 1 mg kg^{-1} ($\text{pH} \leq 5$), de 3 mg kg^{-1} ($5 < \text{pH} \leq 7$) e de 4 mg kg^{-1} ($\text{pH} \geq 7$) (Decreto-Lei n.º 118/2006).

Segundo, Kabata-Pendias & Pendias (2001) a média mundial de Cd nos horizontes superficiais do solo é de $0,53 \text{ mg kg}^{-1}$, sendo que valores superiores reflectem a existência de contaminação antrópica.

O cádmio ocorre na Natureza sobretudo, na forma de CdS, podendo também formar hidróxidos e complexos aniónicos, do tipo $\text{Cd}(\text{NH}_3)_6^{4+}$, $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$. Com o cloro (Cl) pode formar complexos móveis, com elevada disponibilidade para ser absorvidos pelas plantas (CdCl^+ , CdCl_2^0 , CdCl_3^- e CdCl_4^{2-}) (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). A mobilidade do Cd no solo diminui com o aumento do pH, com a quantidade de colóides capazes de o adsorver e do teor de matéria orgânica (Adriano, 1986; Varenes, 2003). Em solos ácidos ($4,5 < \text{pH} \leq 5,5$) o Cd é mais móvel, enquanto que em solos alcalinos ocorre a sua precipitação sob a forma de CdCO_3 , $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$, tornando-se menos móvel (Adriano, 1986).

Apesar do Cd não ser considerado um elemento essencial para as plantas, este é absorvido pelas raízes e folhas com relativa facilidade, dando-se também frequentemente a acumulação em organismos do solo (Megharaj *et al.*, 2002). A adsorção do Cd depende da cultura, da mobilidade do elemento no solo, e do nível de outros catiões (Varenes, 2003).

Um dos principais factores de ocorrência de toxicidade do Cd nas plantas, é devido à dificuldade destas em absorver o Zn, cálcio (Ca), Mg, fósforo (P), potássio (K) e água, quando na presença de elevadas concentrações de Cd no solo (Benavides *et al.*, 2005). Kabata-Pendias & Pendias (2001) indicou valores entre $0,05 - 0,2 \text{ mg kg}^{-1}$ como sendo os valores considerados toleráveis para a maioria das plantas. Os sintomas de toxicidade traduzem-se pela ocorrência de necroses, mau desenvolvimento das raízes, coloração vermelha-alaranjada das nervuras das folhas e a diminuição geral do crescimento (Adriano, 1986).

Os efeitos adversos do Cd nos animais ocorrem para níveis inferiores aos tóxicos para as plantas. Isto quer dizer que o consumo de plantas aparentemente sãs pode conduzir à intoxicação dos animais, incluindo o Homem (Varenes, 2003).

A ingestão de alimentos constitui a principal via de entrada do Cd nos seres Humanos. A toxicidade de Cd traduz-se por perda de osso, causando dores severas nas articulações, anemia, hipertensão, dificuldades respiratórias e deficiência renal (Varenes, 2006).

Apesar da ingestão de água contribuir pouco para a entrada do Cd no organismo, os Estados Unidos em 1976 tinham já definido um máximo de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd na água potável, e a WHO definia em 1984 um limite máximo de $5 \mu\text{g L}^{-1}$ (Adriano, 1986), enquanto que na Legislação Portuguesa a concentração máxima é de $5 \mu\text{g L}^{-1}$ (Decreto-Lei n.º 243/2001).

Zinco

O zinco (Zn) ocorre naturalmente na Natureza, no entanto pode ocorrer excesso deste elemento no solo sobretudo em áreas industriais e mineiras, ou através da aplicação de fertilizantes e pesticidas na agricultura (Adriano, 1986).

O zinco apresenta-se essencialmente na forma de sulfuretos simples (ZnS), embora se saiba que pode substituir o Mg^{2+} em silicatos (Batista, 2003). O ião Zn^{2+} pode também formar complexos iónicos em solução aquosa, como por exemplo: $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ e $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ (Adriano, 1986).

O zinco ocorre em média na crosta terrestre em xistos em cerca de 100mg kg^{-1} (Ferreira, 2004). Nos solos os valores considerados normais variam entre 10 e 300mg kg^{-1} (Adriano, 1986), sendo que os valores máximos admissíveis para os solos agrícolas, segundo a Legislação Portuguesa variam entre 150mg kg^{-1} ($\text{pH} \leq 5,5$), 300mg kg^{-1} ($5,5 < \text{pH} \leq 7$) e 450mg kg^{-1} ($\text{pH} \geq 7$) (Decreto-Lei n.º 118/2006).

O teor de Zn em solução do solo é muito baixo. Em solos ácidos encontra-se sobretudo na forma hidratada. A pH mais elevado surgem outros iões como o $\text{Zn}(\text{OH})^+$, $\text{Zn}(\text{HCO}_3)^+$ e ZnCO_3^0 (Varenes, 2003). De facto, a solubilização de minerais de Zn origina a formação de Zn^{2+} que é especialmente móvel em ambientes ácidos e oxidantes (Batista, 2003). A sua mobilidade na solução aquosa pode ser diminuída por coprecipitação e adsorção em óxidos de ferro e mangânes (Levinson, 1980). Nos solos, os factores que controlam a mobilidade do Zn são sobretudo, o pH e a matéria orgânica.

A mobilidade do Zn nos solos é possível quando o cálcio e o fósforo não se encontram em quantidades significativas, caso contrário, os mesmos promovem a sua imobilização.

Segundo, Kabata-Pendias & Pendias (2001) a presença de óxidos e hidróxidos de ferro e mangânes diminui a quantidade de Zn disponível para ser absorvido pelas plantas. O zinco é essencial para a nutrição das plantas, absorvido e translocado na forma do ião Zn^{2+} (Varenes, 2003). Os teores normais deste elemento na planta são da ordem de $25 - 150 \text{mg Zn kg}^{-1}$ de matéria seca (Varenes, 2003).

A deficiência em Zn pode surgir em solos pobres neste nutriente, como sejam os solos arenosos sujeitos a intensa lixiviação e em solos calcários ou muito ricos em matéria orgânica. A partir dos $10 - 20 \text{mg Zn kg}^{-1}$ considera-se existir deficiência deste elemento nas plantas

(Kabata-Pendias & Pendias, 2001). Pelo contrário, as plantas podem apresentar sintomas de toxicidade a partir dos 300 – 400 mg kg⁻¹ (Adriano, 1986), que se reflecte na diminuição do crescimento. Este é também um elemento essencial na nutrição animal e humana. Assim, e segundo a *Nacional Academy of Science* (1974) é recomendada a ingestão por adultos de cerca de 15 mg Zn por dia, e de 10 mg Zn por dia para crianças em fase de crescimento.

No que se refere à ingestão de água, a US-EPA em 1976 tinha já estabelecido um limite de 5 mg de Zn L⁻¹ na água potável, enquanto que a USRR estabelecia um limite de apenas 1 mg L⁻¹ indicando razões de segurança pública (Adriano, 1986).

Apesar de toxicologicamente não se considerar que o Zn apresente risco significativo para a saúde pública, também consta na Legislação Portuguesa uma concentração limite de 3 mg L⁻¹, no que se refere à água para consumo (Decreto-Lei n.º 243/2001).

3. Aguardente e a sua Produção

A aguardente é uma bebida espirituosa, fortemente alcoólica, obtida pela fermentação e posterior destilação de mostos açucarados. Podem produzir-se aguardentes de frutos (laranja, figo, uva, zimbro, medronho), de cereais (arroz, cevada, milho), de raízes e tubérculos (beterraba, mandioca, batata), etc. (Wikipédia2, 2008).

As aguardentes encontram-se bem divulgadas no mercado e apresentam um valor económico importante. Estas apresentam características próprias cujo valor em peso varia consoante o produto fermentado, clima do local onde crescem as matérias-primas (conferindo diferentes propriedades gustativas), sistema de condução e grau de envelhecimento da aguardente (Magalhães, 1994). A aguardente de medronho (medronheira) é produzida a partir de frutos com o mesmo nome (medronho).

O medronheiro (*Arbutus unedo* L.), pertencente à família das Ericáceas (Noronha, 2001), é um dos mais importantes e conhecidos arbustos mediterrâneos, pela sua importância como planta ornamental, melífera e medicinal (no combate à disenteria e como diurética) e pela utilização dos seus frutos na produção de aguardente e da madeira em móveis de artesanato (Silva, 2007). Apesar de todas estas utilizações, neste momento a produção de maior importância, e aquela que faz ainda prevalecer o interesse económico nesta espécie, é a produção de aguardente a partir da fermentação dos frutos (DGRF, 2005), constituindo muitas vezes uma fonte de rendimento complementar dos produtores florestais.

Esta espécie vegetal é particularmente abundante nas colinas graníticas ou calcárias, próximas do mar ou em locais a sul do rio Tejo onde as temperaturas inverniais não ultrapassam o valor mínimo de resistência da planta. No sul do País os medronhais portugueses apresentam-se como etapas de substituição dos sobreirais, de cercais ou mais raramente de azinhais enquanto no Noroeste e também na Serra da Estrela (áreas de menor altitude) pode constituir uma etapa de substituição dos bosques caducifólios de carvalho-alvarinho ou carvalho negral, ou pode associar-se a estas espécies arbóreas em situações de floresta (Silva, 2007).

Os medronheiros florescem no final do Outono, com pequenos botões em forma de cálice ou de sino, cor marfim com cerca de 6 – 8 mm, que se juntam em cachos pendentes (Figura 1). A maturação do medronho demora um ano, ocorrendo a época de colheita de Setembro a Novembro/Dezembro, dependendo da zona do País e conseqüentes condições climáticas da zona (Noronha, 2001).

O medronho (Figura 1) é uma pequena baga, de forma esférica-alongada, achatada na cavidade peduncular, a casca medianamente espessa, contendo inúmeros relevos crestiformes, varia na cor desde verde, amarela, laranja, a vermelha quando completa o amadurecimento.



Figura 1 – A flor do medronheiro (*Arbutus unedo*) e o fruto, o medronho (Arvoresdeportugal, 2004).

Os frutos são comestíveis, de sabor agradável, doces e aromáticos, no entanto um pouco indigestos. Alguns autores descrevem ser daí o nome *unedo* = *unum tatu edo*, que significa “eu só como um” (Noronha, 2001).

Os medronhos maduros têm um sabor adocicado que é transmitido pela presença do álcool etílico. O fruto, utilizado para produção de aguardente, deve ser colhido maduro e deve fermentar separado de folhas, pedúnculos e frutos verdes para evitar que a aguardente tenha compostos indesejáveis em quantidades excessivas (Martins & Jesus, 1997). A fermentação, que deve decorrer em anaerobiose e à temperatura ambiente, demora em geral cerca de 21 dias (quando em bom estado de maturação), ocorrendo depois uma destilação similar a todas as modalidades vinícolas (Martins & Jesus, 1997).

A aguardente de medronho conta já com legislação específica (Decreto-Lei nº 238/2000, de 26 de Setembro), tendo como objectivo o resguardo contra a entrada no mercado de aguardentes de má qualidade ou falsificadas. A aguardente de medronho deve apresentar-se límpida, com aroma específico e deve conter segundo o Decreto-Lei n.º 238/2000 de 26 de Setembro, as seguintes características:

- título alcoométrico a 20 % de volume, deve ser igual ou superior a 42 g hL⁻¹ (de álcool a 100 % vol.)
- acidez total, até 200 g hL⁻¹ (em ácido acético);
- acetato de etilo, até 300 g hL⁻¹;

- metanol, entre 500 e 1000 g hL⁻¹;
- teor máximo admissível de cobre de 15 mg L⁻¹.

O medronheiro é uma das espécies descritas na lista de Vegetação Potencial, a incluir na florestação, para a região da Beira Interior Norte. A escolha das espécies de árvores florestais e respectivos modelos de silvicultura a privilegiar na sub-região da Serra da Estrela é um dos passos decisivos no desenvolvimento do modelo de organização territorial e baseia-se essencialmente no modelo produtivo, estabelecendo quais as espécies mais importantes para a sub-região (DGRF, 2005).

III. Caracterização da Área de Estudo

1. Minas da Panasqueira

1.1. Localização

As Minas da Panasqueira (Figura 2) situam-se geograficamente no concelho da Covilhã, distrito de Castelo Branco.



Figura 2 - Localização das Minas da Panasqueira (Cavey & Gunning, 2006).

O couro mineiro localiza-se em plena Cordilheira Central, entre os maciços de São Pedro do Açor, da Estrela e da Gardunha, mais especificamente a poente da depressão da Cova da Beira.

O perímetro da concessão mineira integra terrenos de várias freguesias (Aldeia de São Francisco de Assis, Barroca Grande, São Jorge da Beira, Silvares, Dornela do Zêzere, etc.), distribuídas por três concelhos (Covilhã, Fundão e Pampilhosa da Serra) (Barroqueiro, 2005). No entanto, a sede principal de exploração encontra-se, actualmente na Aldeia da Barroca Grande, freguesia da Aldeia de São Francisco de Assis que dista 290 km da cidade de Lisboa.

1.2. Caracterização Geral

1.2.1. Clima

Devido à localização do couro mineiro pode considerar-se que o clima é um misto entre o clima existente na zona do Fundão e da Serra da Estrela.

Assim, com base em dados obtidos pela Estação Meteorológica do Fundão entre 1958 e 1980 (INAG, 1958-1980), o clima, de acordo com a classificação de Köppen, é temperado

húmido com Verão longo, quente e seco. A temperatura média varia entre 7 °C em Dezembro e 22,6 °C em Julho e a precipitação média anual é de 995 mm, com precipitações mensais superiores a 100 mm de Outubro a Fevereiro, período em que ocorre 77 % da precipitação anual. O mês mais chuvoso é Fevereiro com 157 mm e o menos chuvoso coincide com o mês de maior temperatura, Julho, em que ocorre apenas 9,4 mm de precipitação. O ar apresenta uma humidade relativa média de 65 %, oscilando entre o máximo de 81 % em Janeiro e um mínimo de 46 % em Agosto.

Pelo contrário, na Serra da Estrela, próprio da morfologia montanhosa, ocorrem Invernos frios e chuvosos, sendo a temperatura média anual de 12,0 °C e a precipitação de 2100 mm, com ocorrência frequente de queda de neve.

1.2.2. Geologia

As Minas da Panasqueira enquadram-se geotectonicamente na Zona Centro-Ibérica do Maciço Hespérico (ocidente da Cova da Beira) e integram uma das províncias metalogénicas estano-volfrâmicas mais importantes da Europa (Santos, 2006). Esta província forma o denominado Arco do Estanho (Barroqueiro, 2005).

O couro mineiro encontra-se em terrenos constituídos por xistos areníticos, xistos argilosos, grauvaques e quartzitos finos (Santos, 2006), na grande mancha dos xistos argilosos das Beiras, portanto numa região dominada por formações sedimentares onde, existem numerosas manifestações eruptivas (básicas e ácidas) (Thadeu, 1951). A presença de granitos existente no subsolo é resultado da proximidade com o Complexo Granítico Hercínico do Norte de Portugal, constituindo a Serra da Estrela a principal massa granítica, apontada como estando relacionada com a instalação dos filões mineralizados na área mineira da Panasqueira (Corrêa de Sá *et al.*, 1999).



Figura 3 – Filão mineralizado sub-horizontal (Minas da Panasqueira) (Cavey & Gunning, 2006).

O jazido da Panasqueira é constituído por um grande número de filões de quartzo sub-

-horizontais e hidrotermais, contendo um grande número de minerais incluindo a Volframite, Cassiterite e Calcopirite em quantidades económicas. O sulfureto mais abundante é a Arsenopirite estando também presente em quantidades assinaláveis a Pirite, a Blenda e a Pirrotite. Os filões atravessam nitidamente a estratificação e folheação da rocha encaixante – Xistos das Beiras. Admite-se que os filões se formaram devido à abertura vertical do conjunto das diáclases sub-horizontais pré-existentes (Corrêa de Sá *et al.*, 1999).

A predominante disposição sub-horizontal dos filões mineralizados (Figura 3) permitiu o desenvolvimento de um tipo particular de lavra mineira, usualmente designada por *pilar and room* (Cavey & Gunning, 2006).

1.2.3. Solos

Segundo a Carta de Solos de Portugal na escala 1:50 000 – 20D (1980) e a Carta de Capacidade de Uso do Solo de Portugal na escala 1:50 000 – 20D (1980), os solos que principalmente ocorrem a norte da Aldeia da Barroca Grande (actual boca da mina) são Solos Litólicos Húmicos de Xistos e Grauvaques (Px) e Solos Mediterrâneos Pardos de Xistos e Grauvaques (Mnx), a sul predominam Solos Paralitossolos ou Rankers de Xistos ou Grauvaques (Qx) e Litossolos de Xistos e Grauvaques (Ex). Os declives da área variam entre os 9 e > 25 %, havendo por isso o predomínio de solos delgados. Desta forma, e pela sua natureza cascalhenta, estes são bastantes desfavoráveis ao desenvolvimento da agricultura, que se limita aos terrenos de aluvião no fundo dos vales, percorridos por pequenas ribeiras (Corrêa de Sá *et al.*, 1999).

A erosão e o escoamento superficial desorganizado, aliados à natureza dos solos são preocupações crescentes na área, diminuindo ainda mais a possibilidade de desenvolver qualquer agricultura, daí que desde o início, a exploração mineira tenha tido grande importância como meio de subsistência das populações.

1.2.4. Hidrologia

O concelho da Covilhã está incluído na sub-bacia do Rio Zêzere e conseqüentemente na bacia do Rio Tejo.

No couto mineiro ocorrem cerca de seis pequenas linhas de água que confluem para a Ribeira do Bodelhão, afluente do Rio Zêzere (Corrêa de Sá *et al.*, 1999). Apesar da densa rede de drenagem, as linhas de água caracterizam-se por uma descontinuidade de regime apresentando a maioria delas um caudal nulo durante os meses de Verão. Devido à natureza da rocha de substrato, o xisto, a rede hidrográfica é complexa sendo os traçados muito sinuosos (Santos, 2006).

A Ribeira do Bodelhão contorna as actuais escombrelas, num vale a jusante das mesmas. Para esta são drenadas as águas de escorrência das escombrelas e as águas

tratadas na Estação de Tratamento de Águas da Salgueira (ETA) (onde se incluem as águas vindas do interior da mina) (Cavey & Gunning, 2006).

Além das ribeiras, no interior da mina ocorrem inúmeras fontes de água subterrânea que alimentam as operações dentro da mina. Segundo Dinis da Gama *et al.* (2002) em Janeiro de 2002 verificou-se um caudal médio total de saída da mina de cerca de 810,32 L s⁻¹.

1.2.5. Geomorfologia

A zona em estudo é do ponto de vista geológico, pertencente ao Maciço Antigo, onde predominam xistos argilosos, grauvaques, gnaisses e quartzitos. Trata-se de uma área muito montanhosa, profundamente recortada em vales estreitos e profundos, onde ocorrem ribeiras que na maioria dos casos, só têm água durante o Inverno (MinisCultura, s/d).

Nas zonas de xistos, como a estudada, dada a fácil erosão destas litologias, obtém-se um modelado muito característico, com cabeços arredondados onde se instalam densas redes de drenagem (ADESGAR, s/d).

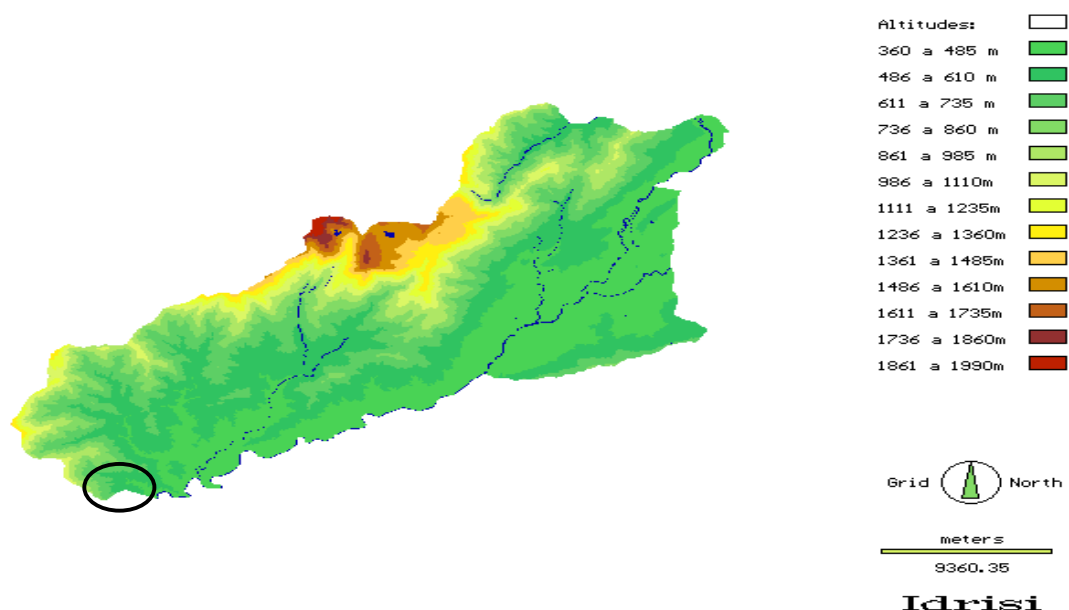


Figura 4 - Carta hipsométrica do Concelho da Covilhã (Relatório do projecto de Cartografia de Risco de Incêndio Florestal CRIF-2^a Fase, 1997).

Situando-se o local das Minas da Panasqueira entre fronteiras montanhosas (vertente sul da cordilheira montanhosa da Estrela e a cordilheira norte da Gardunha), e porque não há dados publicados para o local de estudo, apresentam-se as características geomorfologias de cada uma destas áreas. A Serra da Gardunha não esteve sujeita à cobertura pelos glaciares como a Serra da Estrela, mas esteve sob a influência de frio intenso (periglacialismo) em que a superfície congelou durante muito tempo (*permafrost*) o que originou a fragmentação das rochas devido à infiltração de água nas fendas, que ao congelar provocou a fractura destas por

aumento de volume dando origem a blocos angulosos. Este processo pode ser testemunhado pelos inúmeros depósitos de vertente (cascalheiras de xistos e grauvaques) existentes na vertente norte da Serra da Gardunha (ADESGAR, s/d). Já a Serra da Estrela esteve sujeita a processos glaciários no Plistocénico (Quaternário antigo), de que são testemunhos, entre outros, os blocos erráticos e o vale do Zêzere com morfologia glaciária típica.

Em plena região xistenta, a topografia é acidentada ocorrendo altitudes que variam entre os 360 (fundo dos vales) e os 1100 metros, o que lhe confere carácter montanhoso (Figura 4). Daqui pode concluir-se que o Couto Mineiro tem uma morfologia muito variável e acidentada com vertentes de declives acentuados, na base das quais ocorrem pequenos vales com solos pouco profundos desenvolvidos fundamentalmente sobre cascalheiras de xistos e grauvaques. À irregularidade do terreno associam-se os declives acentuados, da ordem de 40% (Figura 5).

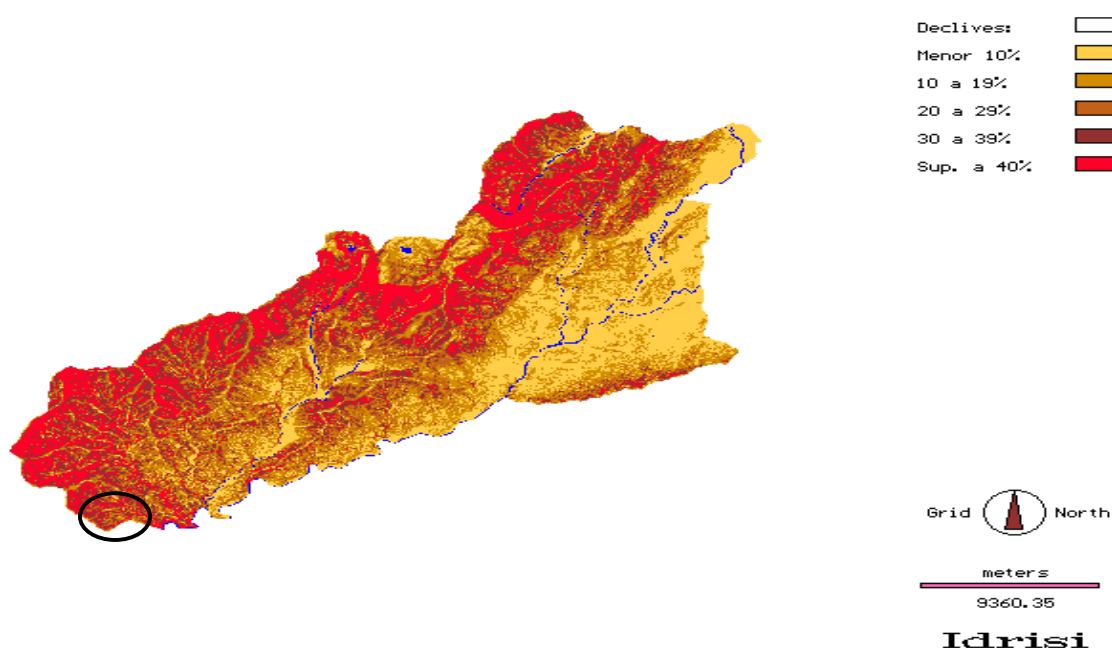


Figura 5 - Carta de Declives do Concelho da Covilhã (Relatório do projecto de Cartografia de Risco de Incêndio Florestal CRIF-2ª Fase, 1997).

1.2.6. Vegetação

A Beralt Tin & Wolfram (antiga empresa concessionária do couto mineiro) assinou um contrato de 25 anos, com a Portucel (empresa produtora de papel) em 1984, deixando disponíveis cerca de 5,19 km², da área total do couto mineiro (19,1 km²), para exploração de espécies vegetais, para produção de papel. Assim, a área concessionada (entre os 350 metros a sudoeste e os 1083 metros de altitude na fronteira do couto mineiro) está ocupada por pinheiros e eucaliptos. A Portucel tem a responsabilidade de cortar, vender (a Beralt receberia 1/3 do lucro) e reflorestar a zona, intercalando pinheiros e eucaliptos para minimizar os impactos que a existência de uma extensa área de monocultura acarreta.

A restante superfície concessionada é ocupada principalmente por matos mediterrânicos. Este tipo de vegetação constitui uma das primeiras fases de sucessão de

vegetação sendo indicativo do estado de degradação do local (muitos dos locais constituem escombrelas muito antigas, com declives acentuados, onde a fixação de vegetação é difícil, principalmente para espécies arbóreas).

O giestal e o urzal encontram-se em abundância na zona em estudo, constituindo associações vegetais do tipo:

Giestal - *Lavandulo sampaioanae-Cytisetum multiflori* Br.-Bl., P. Silva & Rozeira (1964 in Costa, 2005). Giestal carpetano-leonês e beiraduriense, heliófilo, primocolonizador de solos abandonados pela agricultura, que ocorre preferencialmente em solos profundos de origem granítica, podendo ser encontrada marginalmente em solos derivados de xistos, mesomediterrânico, supramediterrânico inferior e mesotemperado, sub-húmido a húmido, subserial de *Holco mollis-Quercetum pyrenaicae* e *Physospermo cornubiesnsis-Quercetum suberis*.

Urzais - *Halimio ocymoidis-Ericetum umbellatae* Rivas Goday (1964 in Costa, 2005). Urzal com estevas sobre solos oligotróficos pouco profundos, decapitados, lixiviados e fortemente acidificados à superfície, meso a supramediterrânicos, sub-húmidos a húmidos, toledano-taganos, salmantinos, orensano-sanabrienses e margato-leoneses, subserial de *Sanguisorbo-Quercetum suberis*, *Arbuto-Quercetum pyrenaicae* e *Genisto falcatae-Quercetum pyrenaicae*.

Ocorrem também, mas com menos abundância, os carvalhais de carvalho negral, com a associação do tipo:

Carvalhais - *Arbuto unedonis-Quercetum pyrenaicae* Rivas-Martínez (1987 in Costa, 2005). Carvalhais de carvalho negral mesomediterrânicos, sub-húmidos a húmidos, luso-estremadurenses e sintranos.

Por entre os matos identificam-se com regularidade ao longo de todo o couto mineiro, o medronheiro (*Arbutus unedo*), arbusto que pela sua frequência constitui objecto de estudo deste trabalho. Constitui a associação vegetal do tipo:

Medronhal - *Phillyreo angustifoliae-Arbutetum unedonis* Rivas Goday & Galiano (1959 in Costa, 2005). Medronhais termo-mesomediterrânicos, sub-húmidos, húmidos a hiper-húmidos de distribuição mediterrânica ocidental. A subassociação *Viburnetosum tini* Pérez-Chiscano 1976 é a orla e etapa regressiva do *Sanguisorbo-Quercetum suberis*.

1.2.7. Biogeografia

O couto mineiro da Panasqueira situa-se numa zona com características litológicas e pedológicas próprias que permitem a existência de organismos e de unidades paisagísticas características, como o:

- Mosaico de xistos metamorfizados e granitos - a vegetação característica integra bosques mistos de Carvalho (*Quercus pyrenaica* W. e *Quercus robur* L.), matos de urze (*Calluna vulgaris* L. e *Erica australis* L.) e de tojo-gadanho (*Genista falcata* L.).

Segundo este ramo da geografia que estuda a distribuição da vegetação sobre a Terra,

a zona correspondente ao couto mineiro integra-se na eco-região (Costa, s/d):

Reino Mediterrânico,

Sub-região Mediterrânica Ocidental,

Província Luso-Estramadurese,

Subprovíncia Mediterrânica Ibero-Atlântica,

Sector Toledano-Tagano,

Subsector Hurdano-Zezerense,

Superdistrito Zezerense.

O Subsector Hurdano-Zezerense inclui algumas serras que ultrapassam ligeiramente os 1000 metros como é o caso da Serra da Gardunha e o vale do Zêzere (Superdistrito Zezerense). Ao nível superdistrital distinguem-se dois Superdistritos: o Zezerense e o Cacerense. O Superdistrito Zezerense situa-se no andar mesomediterrânico sub-húmido e mesomediterrânico superior sub-húmido. No mesomediterrânico superior sub-húmido a húmido assinala-se o carvalhal *Arbuta unedonis-Quercetum pyrenaicae genistetosum falcatae*, a sua orla *Vincetoxico nigri-Origanetum virentis* e o respectivo mato de degradação *Polygalo microphylii-Cistetum populifolii* (Costa, s/d).

1.2.8. Demografia e Enquadramento Social e Económico

A população é um elemento que se interrelaciona com o sistema económico, social e territorial, interferindo na definição de uma política e de um esquema de ordenamento do território. No sentido de caracterizar a população da zona, analisar-se-á a densidade populacional³ e o índice de envelhecimento⁴ populacional, dos concelhos do Fundão e Covilhã, através de dados obtidos pelo DGRF (2005) para o ano de 2001 e respectivas variações entre 1991 e 2001.

O concelho da Covilhã era, em 2001, o concelho com maior densidade populacional dos concelhos designados por Beira Interior Norte pela DGRF (2005), com cerca de 62 – 98 habitantes km⁻² (INE, 1991 e 2001), enquanto que o concelho do Fundão continha cerca de 49 – 64 habitantes km⁻² (INE, 1991 e 2001).

No que se refere à variação percentual de densidade populacional entre 1991 e 2001 o concelho da Covilhã variava entre 1 a 10 habitantes km⁻² e o concelho do Fundão entre -9 e 0 habitantes km⁻² (INE, 1991 e 2001).

³ A densidade populacional exprime o número de habitantes por quilómetro quadrado, sendo, por isso, um indicador de “concentração” da população – altas densidades populacionais indicam um elevado número de habitantes por unidade de superfície (DGRF, 2005).

⁴ O índice de envelhecimento refere-se ao número de habitantes com mais de 65 anos, por cada 100 habitantes com menos de 15 anos. Valores superiores a 100 indicam que a população está envelhecida (DGRF, 2005).

Ambos os concelhos da Covilhã e Fundão apresentavam em 2001 um índice de envelhecimento entre os 121 – 185, sendo no entanto dos concelhos da Beira Interior Norte com menor índice de envelhecimento.

A realidade da evolução demográfica das Minas da Panasqueira pouco ou nada tem a ver com a descrição feita para os concelhos citados. No entanto, pode afirmar-se com alguma segurança que as minas há muito que deixaram de exercer uma influência significativa na demografia da região. O último período onde isso se fez notar, terá sido na primeira metade da década de 40, do século XX (período sem registo no INE), coincidindo com o período áureo das minas, registando-se depois disso uma diminuição progressiva da população nas freguesias mineiras e envolventes (Barroqueiro, 2005).

Na realidade, durante a Segunda Guerra Mundial, a mina empregava cerca de 11 000 trabalhadores, das mais diversas origens (principalmente africanos e portugueses). A quase totalidade dos operários da mina eram homens que alugavam quartos ou casas nas aldeias mais próximas, desenvolvendo a economia de algumas delas, e fazendo com que a então aldeia (actual Vila) de Silvares se tivesse tornado a maior freguesia do concelho do Fundão.

Tal como na altura, actualmente as populações das freguesias (Aldeia de São Francisco de Assis e Barroca Grande) mais próximas das Minas da Panasqueira vivem quase exclusivamente da agricultura e das Minas, onde já só trabalham cerca de 290 pessoas.

1.3. Descrição Geral Passada e Actual das Minas

As Minas da Panasqueira apresentam uma longa história mineira, com início na época dos Romanos e Mouros, que segundo refere Leal (2004) exploravam a área em busca de estanho. Os trabalhos em busca do tungsténio desenvolveram-se apenas ao longo dos últimos 100 anos, durante os quais o local de deposição dos resíduos e lavagem do minério tem mudado de localização dependendo da conveniência e do lugar onde se situa a boca da mina. Assim, a perfuração e exploração começou por ocorrer em filões superficiais no Cabeço do Pião e posteriormente na Panasqueira, onde a lavaria era manual e muito rudimentar.

O preço do tungsténio varia muito, tendo ocorrido picos de valorização principalmente durante os períodos de guerra, uma vez que este metal é usado no fabrico de munições e ligas metálicas especiais. Deste modo, durante a I e II Guerras Mundiais e a Guerra da Coreia, a crescente necessidade do metal levou a uma intensificação da exploração e conseqüentemente ao emprego de mais trabalhadores nas Minas da Panasqueira. De facto, durante a II Guerra Mundial, a mina chegou a empregar 11 000 trabalhadores, que se dividiam entre os trabalhos subterrâneos e os trabalhos autónomos em buracos superficiais, designados de trabalhos a “quilo”.

A concessão da mina tem pertencido a empresas estrangeiras desde 1911, tendo recentemente sido vendida a uma empresa Japonesa – *Sojitz Corporation*, que continuará a

exportar os cerca de 9 000 mtu⁵ de WO₃ produzidos por mês para os Estados Unidos da América.

Actualmente, a boca da Mina e Lavaria situam-se na Aldeia da Barroca Grande. No total, existem nas Minas da Panasqueira cerca de 10 km de túneis e galerias subterrâneas (Cavey & Gunning, 2006). O acesso ao minério é conseguido através de uma complexa rede de rampas e poços, com cerca de 1,5 km de extensão (Cavey & Gunning, 2006). O desmonte propriamente dito faz-se pela abertura de câmaras horizontais ao nível dos diferentes filões existentes.

As galerias prolongam-se por cinco Níveis que se encontram a diferentes profundidades. Os Níveis 0 e 1 são os mais superficiais e encontram-se já completamente explorados, encontrando-se os Níveis 2 e 3 em exploração. O mais antigo acesso ao interior da mina é o Nível 530 m situado entre os Níveis 2 e 3 é também daqui que é conduzida (por gravidade ou bombagem) toda a água vinda da mina, até à Estação de Tratamento de Água. A mina descarrega cerca de 70 a 250 m³ de água por hora durante os meses de Verão, podendo atingir várias centenas de m³ por hora durante os meses mais chuvosos (Dezembro e Janeiro) (Cavey & Gunning, 2006). A localização dos veios de tungsténio é determinada por furos “diamond drill holes” feitos a partir da superfície ou do interior da terra (Cavey & Gunning, 2006).

Os empregados da mina repartem-se por dois turnos (7 – 15 h e das 15 – 23 h), seis dias por semana. Devido à demora até a alguns dos locais de trabalho (pode levar até uma hora), o horário de trabalho é de apenas sete horas (Cavey & Gunning, 2006).

Todo o minério é desmontado na mina e transportado para a Lavaria da Barroca Grande. Esta está organizada em vários circuitos, que apesar de interdependentes, têm relativa autonomia e diferentes objectivos, sendo no entanto o principal, a produção de concentrados de Wolframite [(Fe,Mn)WO₄], Cassiterite [SnO₂] e Calcopirite [CuFeS₂]. A Lavaria trata por mês cerca de 40 000 Mg de minério, constituído em média por 80 % de material estéril (xisto/grauvaque encaixante) e por 20 % de filão mineralizado contendo WO₃ (0,380 %), Cu (0,030 %) e Sn (0,013 %) (Cavey & Gunning, 2006). Todo o circuito está bem adaptado às características próprias da Wolframite (elevada densidade e friabilidade), sendo formado por oito sub-circuitos: Circuito Tal-Qual, Circuito CWS (*Crushing, Washing and Screening*), Circuito HMS (*Heavy medium separation*), Circuito das Areias, Circuito das Lamas, Circuito Final e Circuito do Cobre (Santos, 2006).

A planta de tratamento opera cerca de 550 000 Mg de material extraído da mina, por ano, cinco dias por semana (segunda a sexta), podendo ocorrer trabalhos extra ao sábado, produzindo cerca de 25 000 Mg de gravilha (a adicionar às escombrelas ou vendido para construção de estradas) e cerca de 9 000 mtu de WO₃ por mês, bem como concentrados de cobre e estanho. O custo total da lavaria fica em cerca de 2,20 euros por Mg de material (Cavey & Gunning, 2006).

⁵ “Metric Ton Unit” – 1 mtu contém 10 kg de WO₃. O preço do W é cotado por “Metric Ton Unit” de concentrado de tungsténio.

2. Principais Fontes de Contaminação Ambiental

As principais fontes de contaminação ambiental actual estão concentradas na Aldeia da Panasqueira, Cabeço do Pião e na envolvente da Aldeia da Barroca Grande, onde ocorrem muitas escombreyras com maior ou menor estado de vegetalização natural, relacionada quase directamente com a idade das mesmas. Esta última localização é das mais preocupantes, por também incluir a actual boca da mina, a Lavaria e a Estação de Tratamento de Água (ETA) da Salgueira (construída em 1957).

A escombreyra recente da Barroca Grande, prolonga-se ao longo de cerca de 0,8 km, a montante da Ribeira do Bodelhão, apresenta declives muito acentuados onde a inexistência de qualquer tipo de vegetação que trave a velocidade de escorrência da água, a torna uma potencial fonte de contaminação por águas de percolação e escorrência. Além disso os desmoronamentos poderão também ocorrer, pois que esta escombreyra é constituída principalmente por gravilha, pedras e areias (contêm mais de 10 milhões de Mg de material, continuando a aumentar), que são usadas frequentemente como material de construção de estradas. As partículas mais finas são as mais preocupantes, por serem resultado do circuito do cobre contendo mais de 25 % de As (Cavey & Gunning, 2006).

Situadas no topo da escombreyra recente ocorrem duas lagoas (Barragem Nova e a Barragem Velha), onde as lamas da ETA são colocadas para secagem e percolação em profundidade, com a agravante destas lagoas serem apenas semi impermeabilizadas, o que constitui elevado perigo de contaminação das águas subterrâneas, das águas de escoamento superficial (incluindo a Ribeira do Bodelhão) e também dos solos adjacentes.

Na ETA é tratada a água vinda do interior da mina, ocorrendo maior caudal médio nos meses de Inverno ($600 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$) do que nos meses de Verão ($250 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$). No entanto, como a ETA tem uma capacidade de apenas $300 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, grande parte do caudal debitado no Inverno é desviado directamente para a ribeira sem ocorrer qualquer tratamento (Cavey & Gunning, 2006).

Além da água vinda do interior da mina (maior caudal de entrada), a ETA recebe água que se acumula na superfície da Barragem Velha (Lagoa), águas vindas da Barragem Nova (Lagoa) e águas de infiltração da base da escombreyra (captada por uma conduta de superfície). O tratamento das águas ocorre principalmente pela neutralização das mesmas, pela adição de cal (Cavey & Gunning, 2006).

Resumidamente, os focos de contaminação são:

- As escombreyras, principalmente a mais recente, pela existência de materiais sujeitos a desmoronamento, arrastamento de material particulado e lixiviado pelas águas de precipitação provocando a contaminação de solos, águas subterrâneas e superficiais.
- As lagoas (semi impermeabilizadas) para as quais são levadas as lamas de tratamento da ETA, sujeitas à eventual percolação em profundidade.

- As águas vindas do interior da mina, das lagoas, etc., que estando a ser sujeitas a tratamento deficiente, podem ser fonte de dispersão/mobilização de contaminantes para as águas superficiais e contaminação de solos adjacentes.

IV. Materiais e Métodos

1. Materiais

Para a realização deste trabalho procedeu-se à colheita de amostras de solos, de raminhos/folhas, frutos e raízes de medronheiros, de águas e de sedimentos, em três épocas:

- Meados de Abril (2007), procedeu-se à colheita de amostras de solo (PAN 1S, 2S, 3S, 4S, 5S, 6S, 7S), de materiais de escombreira (ESC 1, ESC 2), de raminhos e folhas de medronheiro (PAN 1P, 2P, 4P, 5P, 6P, 7P), de água da Ribeira do Bodelhão (3AB), água de escorrência de escombreiras antigas (60 anos) situada perto das escombreiras actuais (1AE), e de sedimento da mesma ribeira (SED3).

- Meados de Novembro (2007), procedeu-se à colheita de amostras compósitas de frutos maduros (PAN 1MF, 2MF, 4MF, 5MF, 6MF, 7MF) dos respectivos medronheiros amostrados em Abril de 2007, uma amostra de solo (PAN 8S), de água da Ribeira do Bodelhão (4AB), e de sedimento da Ribeira do Bodelhão (SED2).

- Meados de Março (2008), procedeu-se à colheita de amostras de solo (PAN 9S, 10S, 11S, 12S, 13S, 14S, 15S), de raminhos e folhas de medronheiro (PAN 9P, 10P, 11P, 12P, 13P, 14P, 15P) e respectivas raízes (PAN 9PR, 10PR, 11PR, 12PR, 13PR, 14PR, 15PR); de amostras de água da Ribeira do Bodelhão (1AB, 2AB, 5AB, 6AB) e Rio Zêzere (1AZ, 2AZ), água de escorrência de escombreiras do Cabeço do Pião (2AE) e de sedimentos da Ribeira do Bodelhão (SED1, SED4A, SED4B, SED4C, SED5).

A descrição detalhada dos locais amostrados, bem como a sua localização constam do Anexo I (a), Anexo I (b), Anexo I (c) e Anexo I (d).

No que se refere ao solo, foi colhida uma primeira amostra de um solo desenvolvido sobre xistos, que constituía a amostra de referência que se entendeu não estar contaminada. Da restante amostragem fazem parte solos desenvolvidos sobre escombreiras ou sobre rochas de substrato que estejam influenciadas pelas águas de escorrência ou de lixiviação das escombreiras, bem como duas amostras na superfície de inundação na margem esquerda da Ribeira do Bodelhão.

As amostras de solo correspondem à camada superficial (10-15 cm de profundidade). A maioria dos solos foi colhida, na envolvente da rizosfera dos medronheiros (PAN 1S, 2S, 4S, 5S, 6S, 9S, 11S, 12S, 13S, 14S, 15S), tendo-se colhido também, nos mesmos locais, amostras de solos onde não se desenvolvia vegetação (PAN 9SP, 10SP, 11SP, 12SP, 13SP). Pela inexistência de solo sem planta perto do local de colheita das amostras de solo PAN 14S e PAN 15S, não fazem parte desta amostragem solos sem planta.

As amostras de vegetação correspondem aos medronheiros que cresciam no mesmo local de colheita dos solos. As colheitas do material vegetal tiveram lugar em diferentes épocas de desenvolvimento vegetativo (crescimento de ramos e folhas e em altura de

floração/frutificação). Foram recolhidas amostras da parte aérea, principalmente folhas e pequenos caules (Abril de 2007 e Março de 2008) e frutos maduros (Novembro de 2007).

Foram também colhidas amostras de água ao longo de toda a Ribeira do Bodelhão (antes e após a Estação de Tratamento de Água da Salgueira), em período de elevado caudal e parcial incapacidade da ETA (Abril de 2007) e em período de reduzido caudal da ribeira e total capacidade de realização do tratamento (Novembro de 2007 e Fevereiro de 2008). De entre as amostras de água, também fazem parte, águas colhidas no Rio Zêzere, relativamente perto do local de confluência da Ribeira do Bodelhão e águas de escorrência de antigas escombrelas.

As amostras de sedimentos foram colhidas à superfície (~10 cm), no canal de passagem da Ribeira do Bodelhão (após a ETA). Uma das amostras foi colhida a diferentes profundidades (SED 4A – 5-10 cm, SED 4B – 10-20 cm, SED 4C – 20-45 cm), por ocorrer diferentes tipos de materiais.

Três amostras de aguardente de medronho (produzidas em 2007) foram seleccionadas em diferentes produtores (tradicionais e industriais). Uma das amostras foi fabricada a partir de frutos colhidos na envolvente da escombrela mais recente (BAL1), e as outras duas fabricadas a partir de frutos colhidos na envolvente da Aldeia de São Francisco de Assis (BAL 2, BAL 3), longe dos locais contaminados.

2. Metodologia

Os solos, sedimentos e materiais de escombrelas foram colocados em tabuleiros e secos ao ar. Posteriormente procedeu-se à crivagem (malha 2 mm). Para as diferentes análises de solo usou-se a fracção < 2 mm.

Os solos foram caracterizados relativamente aos parâmetros seguintes: pH (H₂O e KCl) por potenciometria, usando uma relação de 1:2,5 (m/v); capacidade de troca catiónica (CTC) e catiões de troca (Método de Acetato de Amónio a pH 7, Summer & Miller, 1996); análise granulométrica (Póvoas & Barral, 1992); fósforo e potássio assimiláveis (Método de Égner-Riehm, 1960); azoto total (Método de Kjeldahl, Bremmer & Mulvaney, 1982); carbono orgânico total (Método de combustão por via seca - Aparelho de Ströhlein, Póvoas & Barral, 1992; pelo Método de Tinsley (1956) e pelo Método de Oxidação Total - SC-144DR Sulfur/Carbon Determination); e alumínio de troca (Método do Cloreto de Potássio, Póvoas & Barral, 1992).

As amostras de solos foram também submetidas a extracção química parcial, em modo paralelo com os seguintes reagentes: cloridrato de hidroxilamina, reagente de Tamm (sob radiação U.V. e no escuro) e pirofosfato de sódio que permitiram determinar a fracção dos elementos químicos associada, respectivamente aos óxidos de manganês (Chao, 1972), óxidos e hidróxidos de ferro totais (De Endredy, 1963) e não cristalinos (Schwertmann, 1964), e matéria orgânica (Póvoas & Barral, 1992). Foram ainda determinadas as fracções disponíveis dos elementos químicos no solo usando três soluções extractantes (DTPA 0,005 N, Lindsay & Norvell, 1978; Acetato de Amónio 1 N, Schollenberger & Simon, 1945; e Nitrato de Cálcio 0,5 N,

Berti *et al.*, 1997). A concentração dos elementos químicos nos respectivos extractos foi lida em ICP (Laboratório Central de Análises, Universidade de Aveiro).

Analisou-se a actividade enzimática do solo: Desidrogenases (Tabatabai, 1994); Protease (Ladd & Butler, 1972); Fosfatase Ácida (Tabatabai & Bremmer, 1969; Eivazi & Tabatabai, 1988); β -Glucosidase (Eivazi & Tabatabai, 1988); Celulase (Hope & Burns, 1987); Urease (Kandeler & Gerber, 1988).

Determinaram-se os teores totais de 60 elementos no solo, materiais de escombrelas e sedimentos da ribeira nos Laboratórios ACTLABs – Canadá, após moagem fina em almofariz de ágata (fracção <53 μ m), digestão em quatro ácidos (HCl, HNO₃, HClO₄ e HF) e leitura em Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP/OES - Varian Vista Pro, Varian 735-ES ou Perkin Elmer OPTIMA 300 Radial ICP), ou por INAA (*Instrumental Neutron Activation Analysis*) (<http://www.actlabs.com/home.htm>).

As águas foram analisadas *in situ*, no que se refere à temperatura, pH, Eh e condutividade eléctrica. Os fluoretos, cloretos, brometos, nitratos e sulfatos foram determinados nas amostras filtradas (0,45 μ m), e lidas por Cromatografia Iónica. A alcalinidade foi também medida, segundo o método aprovado pelo NPDES (Annual Book of ASTM Standards, 1976), no Laboratório Central de Análises, da Universidade de Aveiro.

Um dia após a colheita, procedeu-se à lavagem das plantas (uma lavagem com água da torneira e três lavagens com água destilada) e posterior secagem em estufa a uma temperatura de 60 °C. A amostra foi homogeneizada e desta retirou-se uma sub amostra representativa das folhas e pequenos caules, procedendo-se então à moenda num moinho de café. Cada amostra de planta (cerca de 30 g) foi enviada para o Laboratório ACTLABs para análise química elementar de 60 elementos, após digestão ácida (HNO₃ e H₂O₂) e leitura em Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP/MS). O mesmo procedimento foi seguido para as raízes e frutos. Estes últimos porém, não foram submetidos a lavagem, pelo facto de na realização da aguardente de medronho se utilizarem directamente os frutos sem se proceder à sua lavagem. Assim, no sentido de se empregar o mesmo método usado na produção do álcool, decidiu-se não lavar os frutos.

A aguardente foi analisada, no que se refere à fracção total de 10 elementos químicos por ICP/MS (Laboratório Central de Análises, Universidade de Aveiro).

Todas as análises foram feitas em duplicado, com excepção das análises ao conteúdo elementar total nos solos, material de escombrela, sedimentos da ribeira, plantas (raminhos e raízes) e frutos que foram realizadas no Canadá, tendo sido feito o respectivo controlo de qualidade nos laboratórios (Laboratório ACTLABs).

A análise estatística, entre o teor de elementos no solo (fracção total e fracção disponível) e as plantas, entre as actividades enzimáticas, a matéria orgânica, o teor de elementos no solo (fracção total e disponível) e o pH, foi efectuada recorrendo ao software Statistica 6. (StatSoft, Inc., 2001) para o Windows, utilizando o Teste de Pearson a $P < 0,05$. O

restante tratamento estatísticos básico e as equações de regressão foram executadas no programa Excel do Windows, versão Microsoft Office Excel 2003.

V. Resultados & Discussão

1. Caracterização dos Solos

Nos Quadros 1 e 2 apresentam-se os parâmetros de caracterização dos solos amostrados (pH – H₂O e KCl, Análise Granulométrica, C orgânico total, Óxidos de Fe totais, Óxidos de Fe não cristalinos, Óxidos de Mn, CTC, Cátions de Troca, Al de troca, P e K assimiláveis e N mineral).

Quadro 1 - Caracterização dos solos – pH; análise granulométrica; carbono orgânico total; Fe e Mn, respectivamente nos óxidos de ferro (fracção cristalina e fracção não cristalina) e óxidos de manganês.

Amostras	pH		A.G. g kg ⁻¹	A.F. g kg ⁻¹	Limo g kg ⁻¹	Argila g kg ⁻¹	COT ⁽¹⁾ g kg ⁻¹	Fe ⁽²⁾	Fe ⁽³⁾	Mn ⁽⁴⁾
	H ₂ O	KCl						(óxidos cristalinos) g kg ⁻¹	(óxidos não cristalinos) g kg ⁻¹	(óxidos de Mn) mg kg ⁻¹
PAN 1S	5,84	4,32	53,4	285,6	489,7	171,3	88,34	10,94	4,28	38,13
PAN 2S	5,25	3,92	175,8	348	366,5	109,7	64,04	10,24	2,88	42,40
PAN 3S	5,14	3,8	177,8	266,2	414,5	141,4	43,79	16,19	3,86	1708,85
PAN 4S	5,49	4,19	297	341	311,7	50,4	32,6	11,50	3,65	1071,28
PAN 5S	4,91	3,67	167,3	251,9	448,2	132,6	58,64	14,94	3,52	70,84
PAN 6S	3,83	3,31	196,6	299,8	366,7	137	31,03	0,00	45,67	398,58
PAN 7S	5,56	4,05	316,1	248,1	321,2	114,7	32,77	15,67	2,42	826,09
PAN 8S	4,32	3,21	508,7	259,9	200	31,5	5,22	0,79	3,74	6,82
PAN 9S	8,23	7,81	48,9	283,3	638,7	29,2	93,39	0,00	9,23	4840,09
PAN 10 S	4,19	3,40	121,9	381,3	380,1	116,7	81,09	9,85	8,62	59,54
PAN 11S	4,7	3,49	104,8	400	389,8	105,4	68,68	8,35	3,23	14,34
PAN 12S	4,61	3,47	237,4	261,3	394,1	107,2	57,42	8,81	2,84	36,62
PAN 13S	5,21	3,9	181,8	219,9	458,1	140,2	41,18	7,86	1,91	78,97
PAN 14S	5,9	4,18	241,5	239	422,9	96,6	48,55	16,70	2,31	240,95
PAN 15S	4,17	3,66	205,4	505,7	226,6	62,4	29,52	0,00	16,56	1160,23

(1) COT - Carbono orgânico; (2) Fe na fracção cristalina dos óxidos de Fe; (3) Fe na fracção não cristalina dos óxidos de Fe; (4) Mn na fracção de óxidos de Mn

Quadro 2 - Caracterização dos solos – CTC, cátions de troca, V (% de saturação), Al troca, P e K assimilável e N mineral.

Amostras	CTC ⁽¹⁾ cmol _c kg ⁻¹	Cátions de Troca				V ⁽²⁾ %	Al troca cmol _c kg ⁻¹	Fósforo Assim. mg P kg ⁻¹	Potássio Assim. mg K kg ⁻¹	Azoto mineral mg N kg ⁻¹
		Ca cmol _c kg ⁻¹	Mg cmol _c kg ⁻¹	K cmol _c kg ⁻¹	Na cmol _c kg ⁻¹					
PAN 1S	32,69	6,96	3,47	0,83	0,29	34,70	0,121	13,56	> 166,02 (l.d.) ⁽³⁾	13,15
PAN 2S	23,03	1,75	0,8	0,48	0,12	13,70	0,459	9,97	> 166,02 (l.d.) ⁽³⁾	26,34
PAN 3S	18,37	1,33	0,14	0,28	0,06	9,80	0,448	56,89	127,01	16,71
PAN 4S	12,91	3,66	0,87	0,19	0,04	36,90	0,068	39,97	96,30	7,98
PAN 5S	19,16	1,6	0,49	0,31	0,07	12,90	0,587	13,82	149,43	14,99
PAN 6S	16,77	0,4	0,12	0,1	0,01	3,80	0,222	2,28	67,24	14,96
PAN 7S	12,88	1,41	0,72	0,29	0,07	19,30	0,256	12,02	150,26	9,05
PAN 8S	3,75	0,07	0,05	0,04	0,01	4,40	0,090	35,19	66,41	10,87
PAN 9S	43,02	30,32	27,66	0,42	0,1	136,00	0,000	54,27	> 166,02 (l.d.) ⁽³⁾	9,31
PAN 10S	48,46	4,15	1,76	0,27	0,12	13,00	0,403	166,27	116,22	9,60
PAN 11S	33,86	2,87	1,05	0,22	0,13	12,60	0,480	14,06	99,62	7,40
PAN 12S	27,57	0,82	0,6	0,29	0,11	6,60	0,668	15,13	116,22	19,70
PAN 13S	19,73	0,26	0,26	0,28	0,05	4,30	0,419	3,26	116,22	3,43
PAN 14S	21,41	3,76	0,75	0,36	0,06	23,00	0,095	4,05	149,43	7,24
PAN 15S	17,95	0,11	0,07	0,11	0,01	1,7	0,231	131,15	58,11	6,17

(1) CTC - Capacidade de Troca Catiónica; (2) V - Grau de Saturação; (3) l.d. – limite de detecção.

pH

Segundo a caracterização dos solos de acordo com o seu valor de pH (H₂O) (Varenes, 2003), a maioria dos solos é considerado ácido, enquanto que o solo da amostra PAN 9S é considerado pouco alcalino, e o solo PAN 6S (solo desenvolvido sobre uma escombreira antiga – 30 anos) com um valor de pH de 3,83 é considerado um solo muito ácido.

A acidez dos solos é devida às características dos materiais que lhes deram origem. Ou seja, os solos desenvolvidos sobre escombreiras ou solos sob influência de águas de lixiviação de escombreiras serão mais ácidos que os solos desenvolvidos sobre xistos, porque os primeiros têm a influência dos minerais contidos nas mineralizações, nomeadamente os sulfuretos que acidificam o meio após alteração por oxidação e hidrólise.

Em solos ácidos, a medição do pH em cloreto de potássio (KCl) denunciou como era de esperar (Varenes, 2003), valores mais baixos de pH, quando comparados com a determinação em H₂O.

Análise Granulométrica

A generalidade dos solos (fracção < 2 mm) são constituídos principalmente por Areia Fina (A.F.) e Limo, com excepção da amostra PAN 7S em que predominam as fracções Areia Grosseira (A. G.) e Limo, e a amostra PAN 8S em que predomina as fracções Areia Grosseira (A.G.) e Areia Fina (A.F.). As amostras PAN 7S e 8S foram ambas colhidas num solo pouco desenvolvido sobre uma escombreira antiga, daí que a sua constituição tenha um conteúdo importante de A.G. A fracção argilosa é em todos os solos, bastante baixa (< 172 g kg⁻¹).

Segundo a classificação de classes de Textura, os solos são de Textura Mediana, na sua maioria, do tipo Franco-Limosa. Esta é a textura considerada mais adequada à produção agrícola e florestal, visto ter uma capacidade de retenção de água e nutrientes superior aos de textura grosseira, e um melhor arejamento e maior facilidade de mobilização do solo do que os de textura fina (Botelho da Costa, 1999; Varenes, 2003).

A textura dum solo é fruto das características da rocha que lhe deu origem, da topografia e do clima que determinam as condições de meteorização e pedogénese.

Quanto menos evoluído é o solo mais dependente está a sua textura do tipo de rocha-mãe, particularmente no caso da rocha-detrítica (Botelho da Costa, 1999). Os vales são mais propícios à formação de argilas por haver maior acumulação de materiais de pequenas dimensões provenientes da erosão das encostas adjacentes. Entende-se por isso que, uma vez que as amostras foram colhidas na grande maioria em vertentes mais ou menos inclinadas, não tenha havido a acumulação de argila por eventualmente esta ter sido exportada por erosão. No entanto, alguns dos solos desenvolveram-se a partir de materiais de escombreira cuja meteorização é ainda pouco avançada.

Carbono Orgânico Total

Os valores de Carbono Orgânico Total (Método de Ströhlein) variaram entre um mínimo de 5,22 g kg⁻¹ de matéria seca de solo para a amostra PAN 8S e um máximo de 93,39 g kg⁻¹ de matéria seca de solo na amostra PAN 9S. Em regra, os solos desenvolvidos sobre materiais de escombreira são aqueles que apresentam menor teor em carbono orgânico (PAN 4S, PAN 6S, PAN 7S e PAN 8S).

Quadro 3 – Carbono Orgânico Total (g kg⁻¹), segundo Método de combustão por via seca –Aparelho de Ströhlein, Método de Oxidação Total e Método de Tinsley.

Amostras	COT ⁽¹⁾ g kg ⁻¹	COT ⁽²⁾ g kg ⁻¹	COT ⁽³⁾ g kg ⁻¹
PAN 1S	88,34	78,72	79,05
PAN 2S	64,04	nd	53,57
PAN 3S	43,79	nd	39,21
PAN 4S	32,6	34,00	36,53
PAN 5S	58,64	nd	52,91
PAN 6S	31,03	37,93	28,74
PAN 7S	32,77	nd	28,81
PAN 8S	5,22	5,20	nd
PAN 9S	93,39	108,62	nd
PAN 10 S	81,09	nd	nd
PAN 11S	68,68	nd	nd
PAN 12S	57,42	nd	nd
PAN 13S	41,18	nd	nd
PAN 14S	48,55	nd	nd
PAN 15S	29,52	nd	nd

(1) C orgânico total (Método de combustão por via seca –Aparelho de Ströhlein); (2) C orgânico total (Método de Oxidação Total – SC-144DR Sulfur/Carbon Determinator); (3) C orgânico (Método de Tinsley) ; nd – não determinado.

Segundo Anónimo (2000 *in* Varennes, 2003), em solos de textura média o teor de matéria orgânica, que pode ser calculada através do carbono orgânico total (C orgânico total x 1,724), varia entre 161,0 g kg⁻¹ (PAN 9S) e 9,0 g kg⁻¹ (PAN 8S). Isto é, considera-se que a maioria das amostras dos solos (PAN 1S, 2S, 3S, 5S, 9S, 10S, 11S, 12S, 13S e 14S) têm um teor muito elevado de matéria orgânica, as amostras PAN 4S, 6S, 7S e 15S apresentam teores considerados elevados de matéria orgânica, enquanto a amostra PAN 8S é considerada ter muito baixo teor de matéria orgânica.

Para efeitos de controle analítico realizou-se ainda a determinação do Carbono Orgânico Total em algumas amostras (Quadro 3), segundo o Método de Oxidação total (SC-144DR Sulfur/Carbon Determination) e o Método de Tinsley (1956), verificando-se uma boa aproximação de resultados entre os diferentes métodos analíticos. Não se verificou a ocorrência de interferências (em qualquer dos métodos, e em particular no de oxidação por via húmida – Método de Tinsley), em termos de oxidação dos Sulfuretos, na determinação do carbono orgânico.

Óxidos de Ferro Cristalinos e Não Cristalinos

Os valores do Fe referentes aos óxidos de Fe totais (Óxidos de Fe cristalino + Óxidos de Fe não cristalino) são muito elevados para todas as amostras de solo. A amostra PAN 14S contém o valor mais alto para os óxidos de Fe totais com $19,01 \text{ g kg}^{-1}$, tendo-se observado o mínimo de $4,53 \text{ g kg}^{-1}$ na amostra PAN 8S.

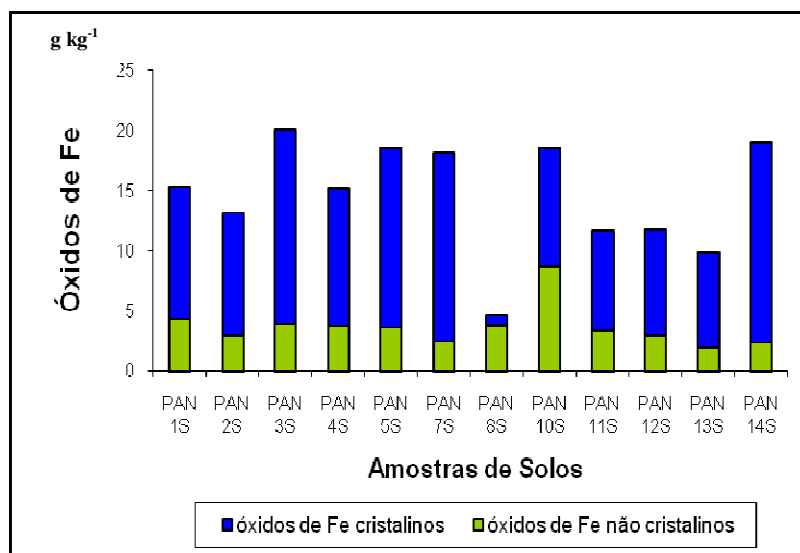


Figura 6 - Relação existente entre os óxidos de Fe cristalinos e os óxidos de Fe não cristalinos (g kg^{-1}).

Para as amostras PAN 6S, PAN 9S e PAN 15S (Quadro 1) obtiveram-se valores de óxidos de Fe não cristalinos superiores aos valores da fração total dos óxidos de Fe, o que como é óbvio não pode corresponder à realidade. Tal facto estará certamente associado à incompleta solubilização dos óxidos de Fe através do método de De Endredy (1963), já que neste método se tira partido da radiação UV para acelerar a solubilização dos óxidos, usando o mesmo reagente utilizado na solubilização dos óxidos de ferro não cristalinos. Assim, poderá não ter ocorrido uma incidência homogênea da radiação UV nestas amostras.

Na quase generalidade das amostras de solo verifica-se a existência do domínio dos óxidos de Fe cristalinos relativamente aos óxidos de Fe não cristalinos, com excepção da amostra PAN 8S, devido a uma possível incompleta solubilização dos óxidos de Fe cristalinos (Figura 6). Tal facto deve também ter ocorrido para as amostras PAN 6S, PAN 9S e PAN 15S onde não existiram óxidos de Fe cristalinos e que por isso não se representam na Figura 6.

Óxidos de Manganês

Os valores de óxidos de Mn variaram entre um mínimo de cerca de 7 mg kg^{-1} na amostra PAN 8S e um máximo de 4840 mg kg^{-1} para a amostra PAN 9S.

Comparou-se o teor total de Mn nos solos e o teor de Mn nos óxidos de Mn, tendo-se verificado a existência de elevada correlação ($R^2=0,96$) entre o Mn total e os óxidos de Mn existentes no solo (Figura 7). No entanto, o solo em que ocorre maior teor total de Mn (PAN 9S)

apenas cerca de 54 % existe na forma de óxidos. Porém, na maioria das amostras o Mn nos óxidos de Mn varia 2 e 41% do total, sendo exceção as amostras PAN 3S, 4S e 7S, que apresentam uma elevada percentagem de Mn total do solo sob a forma de óxidos (respectivamente, 77,8, 81,8 e 69,0 %).

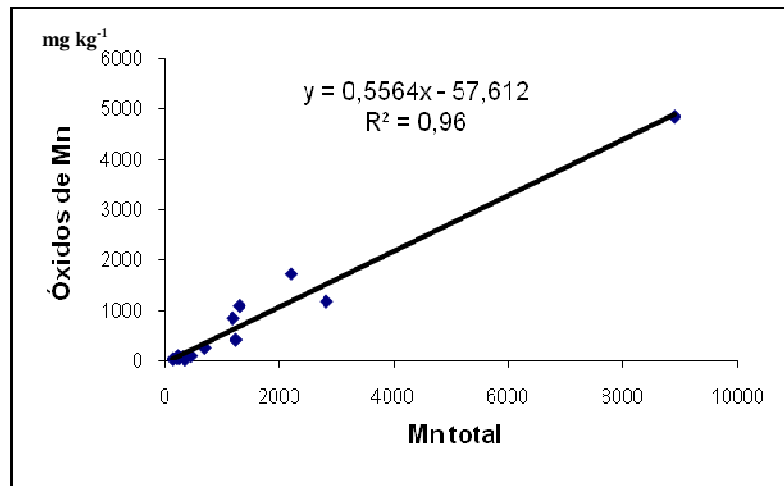


Figura 7 - Curva de correlação entre os óxidos de Mn e o Mn total no solo (mg kg⁻¹).

Catiões de Troca e Capacidade de Troca Catiônica

Por troca de catiões no solo entende-se a reacção de troca entre quantidades equivalentes de catiões adsorvidos nas partículas coloidais do solo e os catiões em solução na água do solo. Este conceito tem um significado prático grande, visto que a troca de catiões vai influenciar a quantidade de nutrientes disponíveis para as plantas e a sua possível retenção no solo (Varenes, 2003). Estes catiões de troca (Ca, Mg, K e Na) uma vez na solução do solo podem ser absorvidos pelas plantas, através de reacções de troca com os H⁺ nas raízes das plantas. O catião de troca que ocorre em maior abundância nos solos estudados é o Ca, seguido do Mg (Quadro 2).

Segundo Botelho da Costa (1999) em solos com boa capacidade produtiva, a CTC é da ordem dos 18 a 35 cmol_c kg⁻¹ e o grau de saturação (V) da ordem dos 60 a 80 %. Assim, embora a maioria dos solos tenham valores de CTC considerados favoráveis para a instalação de vegetação, o V é relativamente insatisfatório.

Sendo que V foi inferior a 50 % na grande maioria dos solos amostrados, pode concluir-se, de acordo com Varenes (2003), que o catião dominante no complexo de troca é provavelmente o hidrogénio, ou o alumínio, ou o manganês. No entanto, na amostra de solo PAN 9S obteve-se um grau de saturação anormalmente elevado (136 %), quando em comparação com as restantes amostras de solo, o que significa a existência de uma grande parte da CTC satisfeita por catiões de troca, de facto o pH deste solo tem o valor de 8,23, o qual é muito diferente do dos outros solos amostrados, sendo a concentração de Ca e Mg de troca também muito mais elevada, de respectivamente, 30,3 e 27,7 cmol_c kg⁻¹.

A capacidade de troca catiónica mede a totalidade de cargas positivas (dos catiões) que um solo pode adsorver ou trocar a determinado valor de pH. Está relacionada com a textura do solo, mas também com o tipo de argila, quantidade e tipo de matéria orgânica, e pH (Botelho da Costa, 1999). Segundo Anónimo (2000 *in* Varennes, 2003), estes solos podem considerar-se como tendo uma CTC média (10,1 – 20,0 cmol_c kg⁻¹). Exceptuam-se os solos PAN 9S e PAN 10S que apresentam CTC muito alta (> 40,0 cmol_c kg⁻¹).

Assim, segundo Tan (1998 *in* Varennes, 2003) para a gama de CTC determinada na maioria das amostras, os minerais de argila dominantes poderão ser as Ilites (CTC entre 10 – 40 cmol_c kg⁻¹). No que se refere à textura, que na maioria destes solos se verificou ser Franco-Limosa a CTC corresponderia a valores da ordem de 15 - 20 cmol_c kg⁻¹ (Wolf, 1999 *in* Varennes, 2003), o que está de acordo com a maioria dos valores determinados.

Os solos que apresentam valores mais elevados de CTC (Quadro 2) são as amostras PAN 1S, PAN 9S, PAN 10S e PAN 11S o que se deve ao facto do teor em carbono orgânico (e consequentemente o teor de matéria orgânica) destes solos ser mais elevado (68,68 – 93,39 g kg⁻¹).

Alumínio de Troca

Nos solos estudados os valores de Al de troca são relativamente baixos, ocorrendo o valor máximo na amostra PAN 12S de apenas 0,668 cmol_c kg⁻¹. A amostra PAN 9S não apresentava Al na forma de troca, o que está de acordo com o valor de pH deste solo (8,23). Assim, apesar de o Al total (Quadro 1, do Anexo II) ser muito elevado, este não se encontra na forma disponível para troca (Varennes, 2003), o que está também de acordo com o valor do pH dos solos, na sua maioria superior a 4,5 - 5.

Fósforo Assimilável

O fósforo presente na fase sólida encontra-se normalmente em formas dificilmente utilizáveis pelas plantas. Apenas uma pequena fracção se encontra em equilíbrio com a solução do solo, sendo potencialmente assimilável. O método de extracção utilizado foi o Método Égner-Riehm que segundo Fernandes (1987) é o menos influenciável pelas características do solo.

As amostras onde se determinaram maiores quantidades de fósforo assimilável (ou seja que se encontra em equilíbrio com a solução do solo para ser potencialmente assimilável pelas plantas) foram a PAN 10S com 166,27 mg de P kg⁻¹ de solo e a PAN 15S com 131,15 mg P kg⁻¹, sendo classificados com índice de fertilidade [1-7] do tipo 7 [> 90 mg P kg⁻¹] (Anónimo, 2000 *in* Varennes, 2003). De acordo com o indicado por este autor, a maioria das amostras do solo (PAN 1S, 2S, 5S, 6S, 7S, 11S, 12S, 13S e 14S) apresentam valores que os consideram, quanto ao seu índice de fertilidade, do tipo 1 ou 2 [< 10 – 20 mg P assimilável kg⁻¹], enquanto que as restantes amostras, por apresentarem valores mais elevados de fósforo assimilável são classificados com índice de fertilidade 3, 4 ou 5 [21 – 65 mg P kg⁻¹].

Potássio Assimilável

A quantidade de potássio retido nos minerais é maior nas lites do que nos restantes minerais de argila. No entanto, com pH ácido, como o que ocorre nas amostras, o ião hidrogénio compete com o potássio para a retenção. A adsorção de Al no complexo de troca impede que o K se aproxime da superfície dos minerais, visto o Al ser preferencialmente adsorvido, ocorrendo assim, maiores quantidades deste elemento na forma disponível (assimilável) (Varenes, 2003).

As amostras PAN 1S, PAN 2S e PAN 9S apresentam os valores máximos de K (> 166,03 mg kg⁻¹). Na generalidade das outras amostras ocorrem valores muito elevados, variando entre 67 e 150 mg kg⁻¹. Segundo Anónimo (2000 *in* Varenes, 2003), a classificação dos solos, em termos de fertilidade relativamente ao K (índice 1-7) é a seguinte: as amostras PAN 1S, 2S, 3S, 5S, 7S, 9S e 14S são do tipo 6 ou 7 [126 - >170 mg K kg⁻¹], as amostras PAN 4S, 6S, 8S, 10S, 11S, 12S, 13S e 14S são do tipo 4 ou 5 [66 – 125 mg K kg⁻¹] e apenas a amostra PAN 15S apresenta um índice de fertilidade mais baixo, do tipo 3 [41 – 65 mg K assimilável kg⁻¹]. Estes valores elevados de K assimilável estarão relacionados com o tipo de rocha de substrato, onde os minerais micáceos são em regra abundantes, e os valores de pH não são muito baixos, apesar do ambiente mineiro, extremo.

Azoto Mineral

Segundo Mengel & Kirkby (1982), o teor de azoto (N) necessário para assegurar um crescimento óptimo para a maioria das plantas é de cerca de 25 mg N kg⁻¹. A amostra PAN 2S é a única a conter uma concentração adequada de N, com 26,34 mg N kg⁻¹. Esta amostra corresponde a um solo, onde ocorre vegetação em abundância, daí que ocorra um ciclo de azoto equilibrado.

A maioria das amostras analisadas (PAN 4S, 7S, 9S, 10S, 11S, 13S, 14S e 15S) apresenta valores muito baixos de N, variando entre 3,43 mg kg⁻¹ (PAN 13S) e 9,60 mg kg⁻¹ (PAN 10S). Estes valores baixos devem-se, provavelmente ao facto da maioria dos solos serem pouco desenvolvidos, pois originaram-se sobre escombrelas. Além disso, Varenes (2003) refere que o N mineral (que diz respeito sobretudo, ao ião amónio fixado nos minerais argilosos) se perde facilmente, quer por lixiviação e escoamento superficial, quer por perdas gasosas para a atmosfera. Assim, tendo-se verificado que a maioria dos solos ocorrem em locais de vertente mais ou menos declivosas, justificam-se as baixas concentrações em N, pela maior facilidade de perda por escoamento superficial.

2. Composição Química Total dos Solos e das Escombrelas

Para a mais fácil análise do conteúdo total no solo (n=15) (Anexo II) de alguns elementos, procedeu-se ao seu tratamento estatístico, a fim de obter os estatísticos básicos.

No Quadro 4, apresentam-se alguns dos elementos mais importantes do ponto de vista

da exploração mineira e por se apresentarem em quantidades significativas nos solos. Apesar do estanho ser um dos três metais explorados nas Minas da Panasqueira, não consta do Quadro 4, por ocorrer nos solos em valores inferiores ao limite de detecção, que no Laboratórios ACTLABs, é relativamente alto ($Id = 100 \text{ mg kg}^{-1}$).

Da análise química elementar dos solos (Quadro 4), pode concluir-se que ocorrem valores elevados (média geométrica em mg kg^{-1}) de As (680), Cd (2,37), Cu (233,25), Pb (59,58), Zn (332,35) nos solos, quando se compara com o valor máximo admissível (VMA) de acordo com a Legislação Portuguesa e Canadiana (Decreto-Lei n.º 118/2006 e CCME, 1997) e com os valores médios ocorrentes na crosta terrestre em xistos (Ferreira, 2004).

Quadro 4 – Estatísticos básicos da concentração química total (fracção < 2 mm) dos solos (n=15).
Concentração dos elementos expressos em (mg kg^{-1}).

Estadística	As	Fe	W	Cd	Cu	Mn	Zn	Pb	Al	S
Max.	7790,0	118000,0	1450,0	79,0	4080,0	8900,0	12300,0	205,0	141000,0	6000,0
Min.	158,0	33300,0	19,0	0,6	51,0	151,0	142,0	28,0	40800,0	200,0
Média Geom.	680,1	45686,1	138,2	2,4	233,3	655,8	332,4	59,6	65524,2	618,2
Mediana	499,0	42300,0	152,0	1,9	183,0	458,0	245,0	68,0	70700,0	400,0
Desv. Padrão	2129,4	20540,8	394,7	19,9	1056,1	2229,9	3105,5	47,0	28443,9	1656,4

Apesar de o W não ser referido na Legislação, quanto ao seu VMA, é de notar a elevada concentração média nos solos ($138, 21 \text{ mg kg}^{-1}$), muito superior à gama de valores ($0,5 - 83 \text{ mg kg}^{-1}$) considerados normais no solo pela Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2005).

As concentrações de Cu, As e Pb também excedem os valores considerados normais no solo ($1 - 60 \text{ mg Cu kg}^{-1}$ e $5 - 9 \text{ mg As kg}^{-1}$, Varennes, 2003; $0,17 - 29 \text{ mg Pb kg}^{-1}$, Kabata-Pendias & Pendias, 2001). O cobre, Zn, Cd, As, W, Pb constituem assim, contaminantes importantes dos solos analisados, não só pela quantidade em que ocorrem mas também pelo facto de alguns deles (As, Pb, Cd e W) constituírem perigo para a saúde humana. De facto, e apesar dos elevados valores de Al, Fe e S nos solos, estes estão de acordo com a concentração normal existente na crosta terrestre em xistos (Ferreira, 2004). O manganês ultrapassa os valores normais na crosta (850 mg kg^{-1} , Ferreira, 2004), nas amostras de solo colhida no leito de inundação da ribeira (PAN 3S e 15S) e em solos desenvolvidos sobre escombreliras (PAN 4S, 7S, 6S e 9S) ou com influência destas (PAN 5S).

Uma vez que grande parte dos solos amostrados são solos desenvolvidos sobre escombreliras ou sobre rochas de substrato influenciado por estas, torna-se importante analisar o conteúdo elementar total destas escombreliras. Assim, no Quadro 5, apresenta-se o conteúdo total de alguns elementos existentes em materiais colhidos à saída da mina, que farão parte da escombrelira mais recente (ESC1) e de materiais de uma escombrelira que é também relativamente recente (< 30 anos) mas cujos materiais apresentam já algum grau de meteorização (ESC2). Quando se compara com os valores máximos admissíveis (VMA) para os

solos de acordo com a Legislação Portuguesa (Decreto-Lei n.º 118/2000), ou com a Legislação Canadiana (CCME, 1997) (quando a legislação portuguesa é omissa) e com os valores na crosta terrestre em xistos, verifica-se que as escombreliras contêm concentrações excessivas de As, Cu, Zn e Cd. Apesar da Legislação ser omissa, no que se refere ao W, é possível verificar que os materiais da escombrelira mais antiga (ESC 2) contêm teores mais elevados deste elemento.

As variações de concentrações de cada elemento, entre as escombreliras pode dever-se a diferenças na heterogeneidade no material que lhes deu origem ou resultar dos processos de meteorização que se fazem já notar nos materiais da escombrelira ESC 2.

Quadro 5 - Concentração dos principais elementos (mg kg^{-1}) na ESC1 (material da Boca da Mina) e na ESC2 (material mais antigo retirado da escombrelira logo a seguir a ETA). VMA: valores máximos admissíveis dos elementos no solo, segundo a Legislação vigente a diferentes valores de pH.

	As	Ba	Fe	W	Cu	Pb	Al
ESC1	632	440	31400	40	457	44	57200
ESC2	466	620	31000	1310	264	29	46000
VMA (pH<5,5)	12 ⁽²⁾	750 ⁽²⁾	-	-	50 ⁽¹⁾	50 ⁽¹⁾	-
VMA (5,5<pH<7)	12 ⁽²⁾	750 ⁽²⁾	-	-	100 ⁽¹⁾	300 ⁽¹⁾	-
VMA (pH>7)	12 ⁽²⁾	750 ⁽²⁾	-	-	200 ⁽¹⁾	450 ⁽¹⁾	-
	V	Mn	Zn	Cd	Ni	S	pH (H ₂ O)
ESC1	133	589	340	2,6	51	2800	3,31
ESC2	133	519	456	4,2	43	2900	8,78
VMA (pH<5,5)	130 ⁽²⁾	-	150 ⁽¹⁾	1 ⁽¹⁾	30 ⁽¹⁾	-	-
VMA (5,5<pH<7)	130 ⁽²⁾	-	300 ⁽¹⁾	3 ⁽¹⁾	75 ⁽¹⁾	-	-
VMA (pH>7)	130 ⁽²⁾	-	450 ⁽¹⁾	4 ⁽¹⁾	110 ⁽¹⁾	-	-

(1) – Decreto-Lei n.º 118/2006; (2) – CCME (1997).

As concentrações médias (mg kg^{-1}) de As (7142), W (5400), Cu (2501), Pb (172), Mn (730), Zn (1689), Cd (56) e Sn (679), obtidas por Ávila *et al.* (2008) em amostras ($n = 3$) de materiais da principal escombrelira da Barroca Grande, são bastante superiores aos observados neste trabalho (Quadro 5). Porém as concentrações de Ba, Fe, V e Ni são mais elevadas nas escombreliras ESC1 e ESC2 do que nas amostras estudadas por Ávila *et al.* (2008), respectivamente de 168 mg kg^{-1} , 8700 mg kg^{-1} , 58 mg kg^{-1} e 29 mg kg^{-1} . As diferenças de valores existentes entre as escombreliras analisadas neste trabalho e as de Ávila *et al.* (2008) são provavelmente devidas à heterogeneidade dos materiais que vão sendo extraídos e depositados aí.

3. Fração Disponível dos Elementos Vestigiais no Solo

Um solo pode estar contaminado pela existência de determinado elemento em grande quantidade, quando avaliado no que se refere ao seu conteúdo total no solo. No entanto, só constitui verdadeiro perigo para a vegetação, ou para ser lixiviado se este elemento se encontrar em grandes quantidades na forma disponível (Varenes, 2003).

Nos Quadros 6, 7 e 8, apresentam-se os estatísticos básicos de alguns elementos associados à fracção disponível no solo, avaliada através do recurso a três soluções extractantes (DTPA, Acetato de Amónio e Nitrato de Cálcio) (Quadros 1, 2, 3 do Anexo III).

Apesar de Sn ser um dos elementos com importância histórica nas Minas da Panasqueira, não consta dos Quadros 6, 7 e 8, por ter ocorrido nos solos em valores inferiores ao limite de detecção de 0,52 mg kg⁻¹.

Quadro 6 - Estatísticos básicos dos elementos da fracção disponível dos solos (n=15, com excepção do Cd com n=8), pelo método de extracção com DTPA. Concentração dos elementos em mg kg⁻¹.

Estatística	Al	Mn	Fe	Cu	Zn	As	W	Pb	Cd
Máx.	799,01	1243,45	2140,97	1591,87	6470,76	154,68	71,17	14,99	41,88
Min.	4,26	2,95	53,13	2,47	< 0,26 *	< 1,31*	< 0,52 *	< 0,52 *	< 0,26 *
Média Geométrica	238,67	29,42	414,24	23,62	23,90	2,10	0,82	2,11	0,44
Mediana	365,86	25,97	511,45	17,61	25,47	< 1,31 *	0,85	3,62	< 0,26*
Desv. Padrão	261,08	313,58	654,04	418,45	1660,60	47,28	18,17	4,19	14,61

* Limite de detecção

Quadro 7 - Estatísticos básicos dos elementos da fracção disponível dos solos (n=15, com excepção do Cd com n=8), pelo método de extracção com Acetato de Amónio. Concentração dos elementos em mg kg⁻¹.

Estatística	Al	Mn	Fe	Cu	Zn	As	W	Pb	Cd
Máx.	12,31	30,75	47,03	227,96	2328,78	3,75	21,78	0,83	37,92
Min.	0,65	0,65	6,17	< 0,26 *	0,78	< 1,31 *	< 0,52 *	< 0,52 *	< 0,26 *
Média Geométrica	1,45	2,58	13,82	1,71	7,80	0,76	0,42	0,29	0,38
Mediana	0,66	0,66	13,00	1,06	6,25	< 1,31 *	< 0,52 *	< 0,52 *	< 0,26 *
Desv. Padrão	3,47	9,93	10,85	59,54	597,90	0,80	5,54	0,15	13,28

* Limite de detecção

Quadro 8 - Estatísticos básicos dos elementos da fracção disponível dos solos (n=15, com excepção do Cd com n=8), pelo método de extracção com Nitrato de Cálcio. Concentração dos elementos em mg kg⁻¹.

Estatística	Al	Mn	Fe	Cu	Zn	As	W	Pb	Cd
Máx.	685,58	137,12	147,24	323,76	268,70	3,85	0,31	9,35	4,98
Min.	< 1,31 *	0,76	15,92	0,70	4,84	< 1,31 *	< 0,52 *	< 0,52 *	< 0,26 *
Média Geométrica	193,32	29,73	58,09	8,57	24,29	0,77	0,28	1,30	0,47
Mediana	284,74	43,94	86,98	6,32	32,66	< 1,31 *	< 0,52 *	1,61	0,31
Desv. Padrão	205,53	32,06	46,97	92,75	66,66	0,83	0,02	2,73	2,08

* Limite de detecção

Estes são métodos complementares, uma vez que cada solução extractante tem maior afinidade para diferentes elementos nos solos. Ou seja, não existe um só método universal que possa descrever a fracção disponível de todos os elementos. Surge assim, o problema de encontrar uma solução que seja a mais adequada para todos os elementos. Além disso, a disponibilidade dos elementos no solo depende da espécie vegetal envolvida, do ambiente da rizosfera e das características do solo.

Assim, da análise dos Quadros 6, 7 e 8, verifica-se que cada solução extractante tem maior afinidade para determinado elemento, variando entre a amostra de solo analisada. O

DTPA parece ser a solução que, na generalidade, maior quantidade extrai da maioria dos elementos, o que é devido às suas características complexantes. O Acetato de Amónio e o Nitrato de Cálcio extraem quantidades semelhantes de As, já que este elemento existirá sob formas aniónicas e por isso não é influenciado pela espécie catiónica da solução extractante. No entanto, a única correlação positiva obtida para o As refere-se à relação entre o seu conteúdo total no solo e a fracção disponível, DTPA ($r=0,76$; coeficiente r refere-se ao coeficiente de Pearson) (com a retirada de um possível *outlier* a correlação deixa de ser significativa) (Anexo IV).

Relativamente ao Mn, as soluções de DTPA e Nitrato de Cálcio são as mais eficazes na extração do mesmo, o que está de acordo com a existência de correlações positivas entre o teor de Mn total no solo e a fracção disponível para a solução extractante de DTPA ($r=0,95$) e Nitrato de Cálcio ($r=0,87$) (Anexo IV).

Verifica-se também a existência de uma correlação positiva entre o teor total de Cu no solo e a fracção disponível extraída com a solução de DTPA ($r=0,99$) e Acetato de Amónio ($r=0,99$). O Zn apresenta uma correlação positiva perfeita entre o teor total deste e a fracção disponível no solo, para a solução extractante de DTPA ($r=1,0$) (que pela retirada de um possível *outlier* deixa de ser significativa)

O cádmio extraído por qualquer uma das três soluções (DTPA, $r=0,99$; Acetato de Amónio, $r=1,0$; Nitrato de Cálcio, $r=0,66$) está positivamente correlacionado com o conteúdo total no solo (com a retirada de um possível *outlier* a correlação deixa de ser significativa), não sendo visível qual a solução extractante que tem maior afinidade com o mesmo.

Apesar de não ocorrerem quaisquer correlações deste tipo (teor total/fracção disponível) em relação ao Fe, W e Pb, verifica-se que a solução DTPA é a mais eficaz na extracção destes elementos.

4. Distribuição dos Elementos nas Várias Fases Suporte do Solo

A maior ou menor probabilidade de um elemento estar disponível para ser absorvido pelas plantas depende da fase a que está associado no solo. Assim, procedeu-se a uma extracção química em modo paralelo com o objectivo de avaliar a distribuição dos elementos nas várias fases suporte (óxidos de ferro e de mangânes, fracção disponível, e matéria orgânica).

Nas Figuras 8, 9, 10 e 11 apresenta-se a distribuição percentual pelas diferentes fases suporte a que os elementos estão associados nas várias amostras de solos.

A fracção residual corresponde à diferença entre a concentração total elementar do solo, e o somatório das restantes fracções (óxidos de Fe totais - Ox Fe, óxidos de Mn - Ox Mn, fracção disponível - DTPA, matéria orgânica - MO).

A fracção disponível escolhida foi a extraída pela solução DTPA, por ser a solução que melhor conseguiu extrair, o maior número de elementos, conclusão corroborada pela boa correlação (Total / DTPA) obtida para a maioria dos elementos (Anexo IV).

Para evitar a sobrevalorização da fracção associada à matéria orgânica e considerando que a solução (Pirofosfato de Sódio) usada na determinação da mesma pode também dissolver os óxidos de Fe não cristalinos, fez-se a respectiva correcção, atendendo ao teor de Fe existente na forma de óxidos de Fe não cristalinos.

Analisaram-se amostra a amostra as características gerais, bem como as fracções a que os principais elementos estão associados, o que permitiu observar semelhanças entre diferentes grupos de solos. Para o efeito, agruparam-se os solos amostrados de acordo com as características dos materiais sobre as quais se desenvolveram: solos de aluvião colhidos no leito de inundação da Ribeira do Bodelhão (PAN 3S e 15S); solos desenvolvidos sobre escombreliras com cerca de 80 anos (PAN 13S e 14S), com cerca de 60 anos (PAN 7S), e com cerca de 30 anos (PAN 6S e 8S); solos com influência de escombreliras mais recentes ou águas de escorrência de escombreliras (PAN 2S, 5S, 10S, 11S e 12S); solos colhidos num local de passagem de tubagens (ETA – Lagoas), contaminados por lamas da ETA (PAN 9S); solos sem aparente influência (amostra de referência – PAN 1S).

Assim, em resultado da análise das Figuras 8, 9, 10 e 11, podemos concluir que tal como indicado em Kabata-Pendias (2004), a maioria dos elementos analisados (com especial referência ao Al e ao Fe) nas diferentes amostras de solos se apresentam sobretudo na forma residual e/ou associada aos óxidos de Fe e Mn.

O alumínio (Figura 8) está maioritariamente associado à fracção residual do solo, e apenas uma pequena parte (6-19 %) está associada aos óxidos de Fe, ocorrendo ainda uma percentagem inferior a 5 % associada aos óxidos de Mn ou à MO.

O ferro encontra-se na quase totalidade associado à fracção residual (49-88 %) e óxidos de Fe (10-48 %), nas amostras PAN 1 à 8. Nas restantes amostras (PAN 9 à 15), e apesar de apresentarem uma elevada percentagem de Fe associado às fracções residual+óxidos de Fe (75-95 %), também apresentam uma fracção de Fe associado à MO e na forma disponível (6-24 %).

Ao contrário do que se verificou em Abreu *et al.* (2008 a), em que em solos de uma área mineira contaminada por As, Cu, Fe, Pb e Zn, o As estava associado à fracção residual (91-94 %) e apenas 1 a 6,3 % associado aos óxidos de Fe. Nas amostras de solos da Panasqueira PAN 1 à 7, 13 e 14 (Figura 9), o As encontra-se maioritariamente associado aos óxidos de Fe (54-86 %) e em seguida à fracção residual (9-43 %). Esta distribuição do As indica o baixo perigo de disponibilidade do elemento a curto-médio prazo, uma vez que este está fortemente retido, tal como demonstrado por dados obtidos por El Khatib *et al.* (1984) que indicava que os óxidos de Fe são bastante eficazes na imobilização deste metalóide (As).

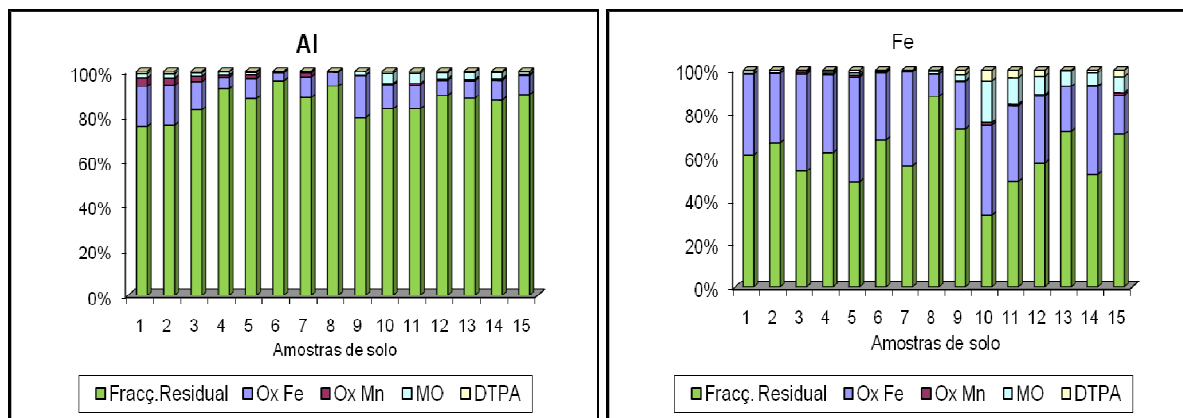


Figura 8 – Percentagem relativa do Al e Fe associados às fracções (óxidos de Fe totais, óxidos de Mn, disponíveis_Solução DTPA, matéria orgânica, residual) dos solos.

Nas amostras PAN 2, 3, 4 e 5, o As encontra-se também associado aos óxidos de Mn, o que parece ser uma mais valia nestes solos, uma vez que os óxidos de Mn são capazes de promover a oxidação do As resultando na diminuição da sua mobilidade (Oscarson *et al.*, 1981), na eventualidade de ocorrer As na forma reduzida. As amostras PAN 1, 2, 3, 7 e 8 contêm de 2 a 23 % de As associada à MO, o que significa que basta que ocorra a mineralização da MO para que o elemento se torne disponível, para ser absorvido pelas plantas ou disperso para o meio, podendo poluir locais a jusante.

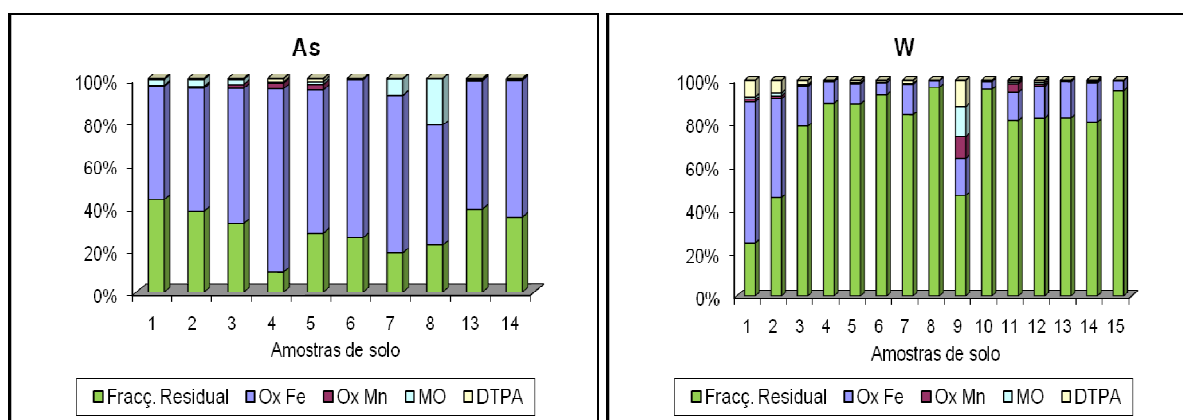


Figura 9 – Percentagem relativa do As e W associados às fracções (óxidos de Fe totais, óxidos de Mn, disponíveis_Solução DTPA, matéria orgânica, residual) dos solos.

O tungsténio (Figura 9) está maioritariamente associado à fracção residual dos solos (25-97 %) e óxidos de Fe (5-65 %), o que é indicativo do baixo risco em se tornar disponível a curto-médio prazo. Nas amostras PAN 1, 2, 9, 11 e 12 ocorre ainda uma pequena fracção de W associada aos óxidos de Mn (1-10 %).

Apenas as amostras PAN 1, 2, 3 e 9 apresentam um conteúdo significativo de W na fracção disponível - DTPA (1,8-12,1 %) e associado à MO (0,4-13,6 %). A amostra PAN 9S (desenvolvida sobre um solo com influência de águas de escorrência de escombres e de acumulação de lamas da ETA) é a amostra mais preocupante pela concentração de W

associada à MO (10 %) e na forma disponível (12 %). Esta amostra pode dar uma boa indicação das condições existentes nos materiais que estão contidos nas Lagoas de secagem de lamas provenientes da ETA da mina e do perigo que pode significar a ruptura das tubagens que transportem este material.

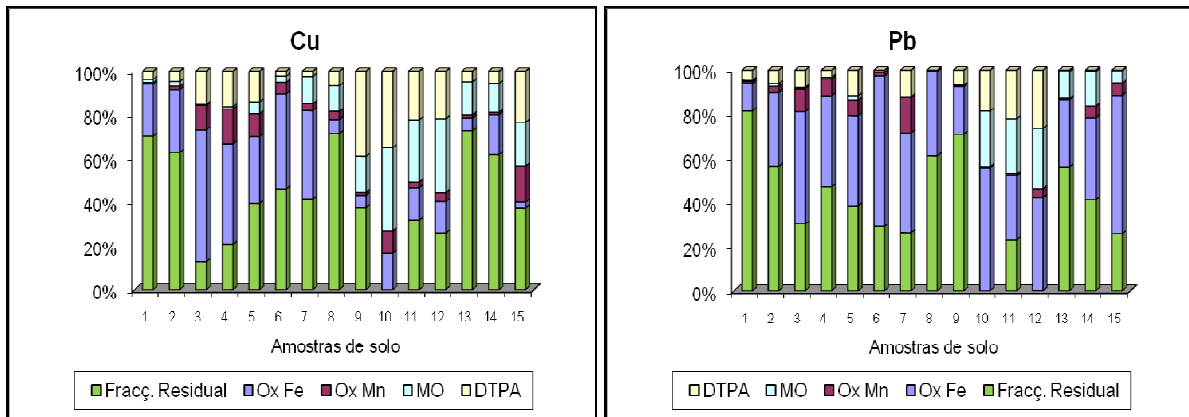


Figura 10 – Percentagem relativa do Cu e Pb associados às fracções (óxidos de Fe totais, óxidos de Mn, disponíveis_Solução DTPA, matéria orgânica, residual) dos solos.

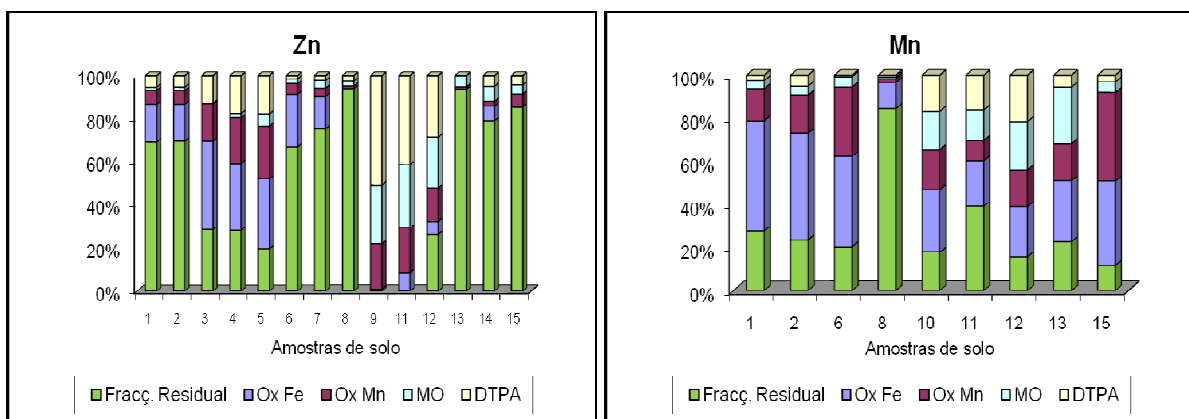


Figura 11 – Percentagem relativa do Zn e Mn associados às fracções (óxidos de Fe totais, óxidos de Mn, disponíveis_Solução DTPA, matéria orgânica, residual) dos solos.

O cobre, Mn, Zn e Pb (Figura 10 e 11) apresentam uma grande variedade de fracções a que estão associados relativamente a cada amostra de solo. As amostras mais preocupantes, no que se refere ao Cu são os solos PAN 9, 10, 11, 12 e 15 uma vez que a fracção de Cu na forma de óxidos de Fe, Mn e fracção residual varia entre 29-57 %. No caso do Pb a percentagem deste elemento na forma disponível ou associada à MO ultrapassa os 54 % nas amostras de solo PAN 10, 11 e 12. O zinco encontra-se maioritariamente associado aos óxidos de Fe, Mn e fracção residual, com excepção das amostras PAN 9, 11 e 12, nas quais essas fracções são de apenas 23 a 48 %. O manganês encontra-se significativamente disponível (DTPA) e associado à MO nas amostras PAN 10, 11, 12 e 13 (30-64 %).

Em suma, os solos desenvolvidos sobre escombrelas mais recentes (PAN 6S e 8S) ou mais antigas (PAN 7S e PAN 13S, PAN 14S, respectivamente de 60 e 80 anos) em princípio

não representam perigosidade ambiental pois os elementos graves para o ambiente estão praticamente todos nas fracções residuais e de óxidos de Fe.

As amostras PAN 9S, 10S, 11S, 12S e 15S são as mais preocupantes por conterem consideráveis percentagens de As, Cu, Mn, Zn e/ou Pb na forma disponível ou associadas à MO (por isso disponível a curto-médio prazo). O solo PAN 9S contaminado por lamas da ETA e águas de escorrência de escombrelas, os solos PAN 10S, 11S e 12S sobre a influência de águas de escorrência de escombrelas e um solo de aluvião (PAN 15S) colhido na margem de passagem da Ribeira do Bodelhão indicam, o perigo que as lamas da ETA constituem, a capacidade de transporte de elementos perigosos pelas águas de escorrência de escombrelas e a existência de dispersão de contaminantes pela ribeira desses elementos.

5. Actividade Enzimática do Solo

As propriedades bioquímicas relacionadas com os ciclos de C, N, P e S, podem também ser usadas no diagnóstico da qualidade do solo. Nestas inclui-se a actividade da enzima Desidrogenase e de enzimas hidrolíticas, como a β -Glucosidase, Celulase, Fosfatase Ácida, Protease e Urease (Gil-Sotres *et al.*, 2005).

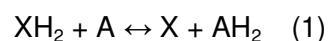
As enzimas do solo são originárias de fungos e bactérias do solo, de raízes das plantas, de células microbianas, de resíduos de plantas e animais, etc. (Yang *et al.*, 2008). Estas têm como papel principal a mediação bioquímica e a transformação de resíduos orgânicos, bem como a consequente participação no ciclo de diversos nutrientes do solo (McLatchey & Reddy, 1998).

Assim, as actividades das enzimas do solo têm sido sugeridas como potenciais indicadores da qualidade e da fertilidade do solo, devido à sua estreita relação com a biologia do solo, por serem de fácil medição e de rápida resposta às alterações ocorridas no solo (Dick & Bandick, 1999).

5.1. Actividade da Desidrogenase

A Desidrogenase (EC 1.1.1) é indicada por diversos autores como sendo um bom indicador da população microbiana viável do solo (Udawatta *et al.*, 2008), estando directamente relacionada com a oxidação da matéria orgânica, catalizando as reacções oxirredutoras destes compostos (Dick *et al.*, 1994). Esta é uma enzima endocelular, o que significa que vive no interior das células vivas do solo (Chaperon & Saúve, 2008).

A reacção (1) exemplifica uma desidrogenação de um composto orgânico, em que a enzima responsável é uma desidrogenase, e a equação geral é convenientemente descrita como:



Sendo que XH_2 constitui o componente orgânico (dador de H), A o aceitador de hidrogénio, e a enzima é denominada por “ AH_2 desidrogenase”.

A análise feita à actividade biológica do solo passou pela determinação da Desidrogenase, uma enzima oxi-redutase que é indicativa da actividade oxidativa total da microflora do solo, permitindo a avaliação do potencial estado biológico do solo (Dick *et al.*, 1994).

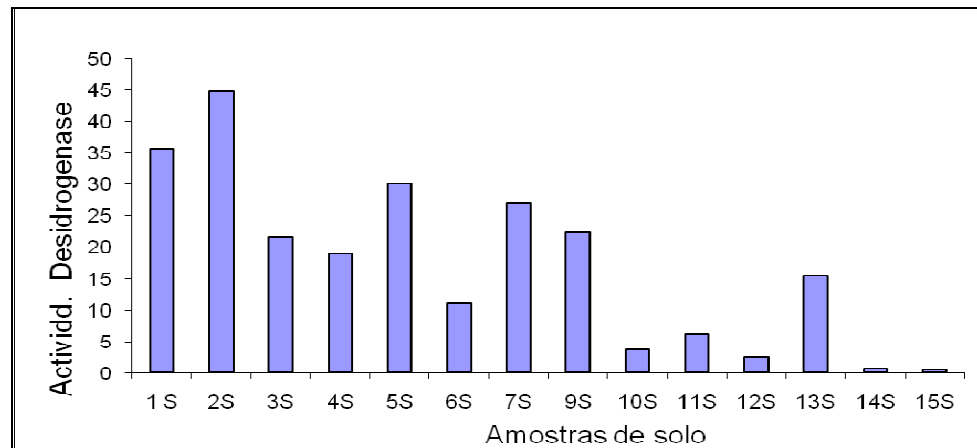


Figura 12 - Actividade enzimática da Desidrogenase ($\mu\text{g TPF.g}^{-1}$ matéria seca. 16 h^{-1}) para as amostras de solo colhidas na envolvente da raiz dos medronheiros.

Como se observa na figura 12, as amostras do solo que apresentaram maior actividade enzimática foram: a amostra 1S, 2S, 5S e 7S. A actividade enzimática máxima ($44,91 \mu\text{g TPF.g m.s.}^{-1}.16 \text{ h}^{-1}$) ocorreu na amostra de solo 2S, que possui os maiores valores de P assimilável e N mineral (Quadro 1). Porém, não se verificou nenhuma correlação entre o P assimilável ou o N mineral com a actividade da Desidrogenase. As restantes amostras apresentam menor actividade enzimática da Desidrogenase provavelmente por serem solos menos desenvolvidos (PAN 4S, 6S, 13S e 14S), e/ou por ocorrer pouca vegetação (PAN 3S, 4S, 9S, 10S), ou por apresentarem pH muito baixo (PAN 6S) e por ocorrer contaminação em metais e As destes solos.

Para os solos 9, 10, 11, 12 e 13 foram colhidas duas amostras, uma que corresponde ao solo colhido da rizosfera da planta (S) e a outra amostra (SP) que corresponde ao mesmo solo colhido na proximidade, mas onde não crescia qualquer planta. Assim, (Figura 13) todas as amostras apresentaram menor actividade enzimática da Desidrogenase nos locais sem planta (SP) do que nos solos colhidos na zona da rizosfera (S). Estes resultados estão de acordo com os de Dick *et al.* (1994) que indicam a existência de maior actividade enzimática nos solos da envolvente da rizosfera. No entanto, a amostra 11 constitui uma excepção (Figura 13) por se tratar de um local densamente vegetalizado e por isso ter sido difícil a colheita de solo sem influência de vegetação.

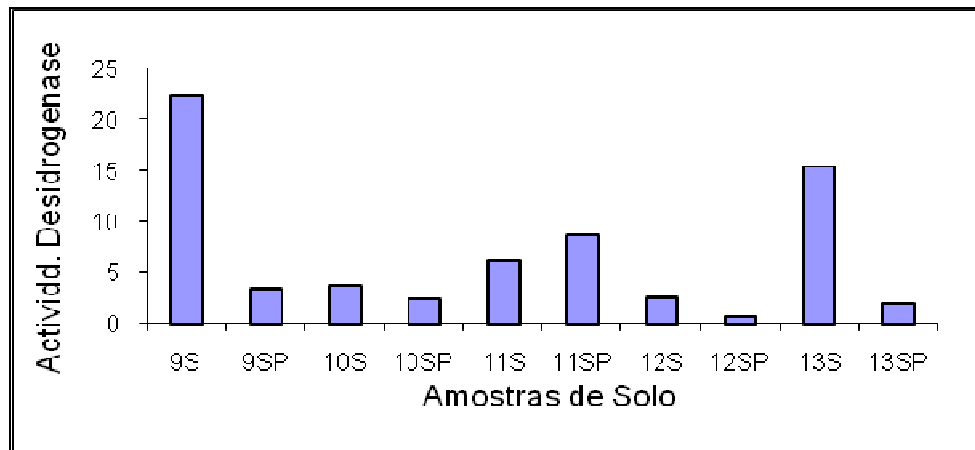


Figura 13 - Actividade enzimática da Desidrogenase ($\mu\text{g TPF.g matéria seca}^{-1} \cdot 16 \text{ h}^{-1}$) para as amostras de solo colhidas na envolvente da raiz dos medronheiros (S) e para as amostras do mesmo solo colhido em local próximo onde não ocorria vegetação (SP).

5.2. Actividade da Celulase

A Celulase (EC 3.2.3.4) é uma enzima extracelular, envolvida no ciclo do C, desempenhando um importante papel na degradação da matéria orgânica (MO), sendo apontada como boa indicadora da qualidade e quantidade de MO existente no solo (Alvarenga *et al.*, 2008). A Celulase está envolvida na hidrólise da celulose, um importante componente das plantas (Dick & Bandick, 1999). A generalidade das amostras indicam a existência de maior actividade enzimática no solo da rizosfera do que no solo sem planta (Figura 14). A amostra 13 constitui, no entanto, uma excepção pois que a amostra sem solo apresenta um valor positivo de actividade enzimática, enquanto que a amostra perto da rizosfera não contém esta enzima activa.

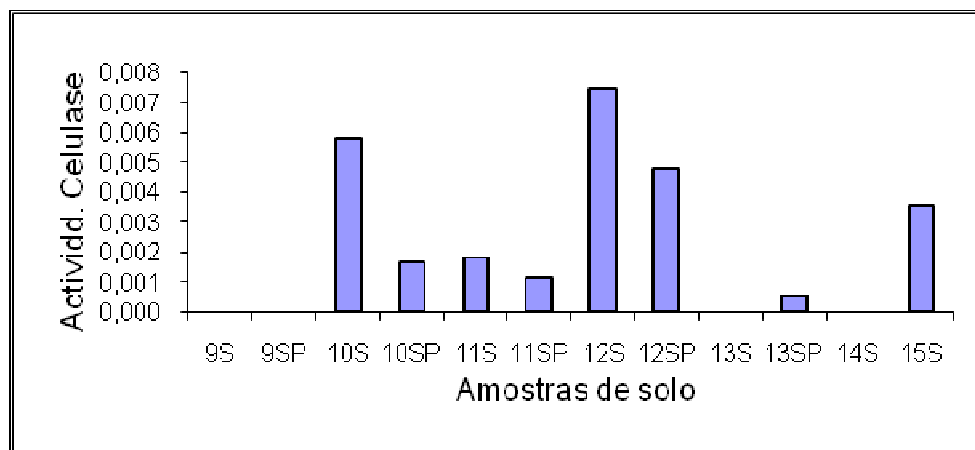


Figura 14 - Actividade enzimática da Celulase ($\mu\text{mol glucose g}^{-1} \text{ matéria seca} \cdot 16 \text{ h}^{-1}$) para as amostras de solo colhidas na envolvente da raiz dos medronheiros (S) e para as amostras do mesmo solo colhido em local de inexistência de vegetação (SP).

Ambas as amostras do solo 9 (Figura 14) (com e sem planta) não apresentaram qualquer actividade da Celulase. O mesmo ocorreu para a amostra 14S (amostra de solo

colhido na envolvente da rizosfera). Observou-se um máximo de actividade da Celulase para a amostra 12 ($0,007 \mu\text{mol glucose g}^{-1} \text{ m.s. solo } 16 \text{ h}^{-1}$), coincidindo com uma das amostras com mais elevada concentração de N mineral ($19,70 \text{ mg kg}^{-1}$). Este resultado está de acordo com os obtidos por Iyyemperumal & Shi (2008), que indicam que um aumento de disponibilidade de N parece estimular a actividade da Celulase. No entanto, não se verificou a existência de qualquer correlação entre a actividade da Celulase e o conteúdo de N nos solos estudados.

Todas as amostras apresentaram valores muito baixos de actividade da Celulase, o que significa existir nestes solos alguma dificuldade de hidrólise da celulose.

5.3. Actividade da β -Glucosidase

Tal como a Celulase, a Glucosidase é uma enzima extracelular, desempenhando um papel importante na degradação da MO (Alvarenga *et al.*, 2008). As Glucosidades são um grupo de enzimas intervenientes no ciclo terrestre do C e desempenham um papel chave na hidrólise de grandes moléculas de hidratos de carbono produzindo açúcares mais simples (glucose), a mais importante fonte de energia dos microrganismos do solo (Acosta-Martínez *et al.*, 2007; Udawatta *et al.*, 2008; Iyyemperumal & Shi, 2008). A β -Glucosidase (EC 3.2.1.21) é a glucosidase predominante do solo, estando envolvida na última fase da degradação da celulose (reação 2), para pH óptimo de 6,0 (Acosta-Martínez *et al.*, 2007).



A sua actividade parece estar correlacionada com o conteúdo de C orgânico do solo (Tabatabai, 1994). No entanto, não se verificou a existência de qualquer correlação entre a actividade da β -Glucosidase e o conteúdo de C orgânico dos solos estudados.

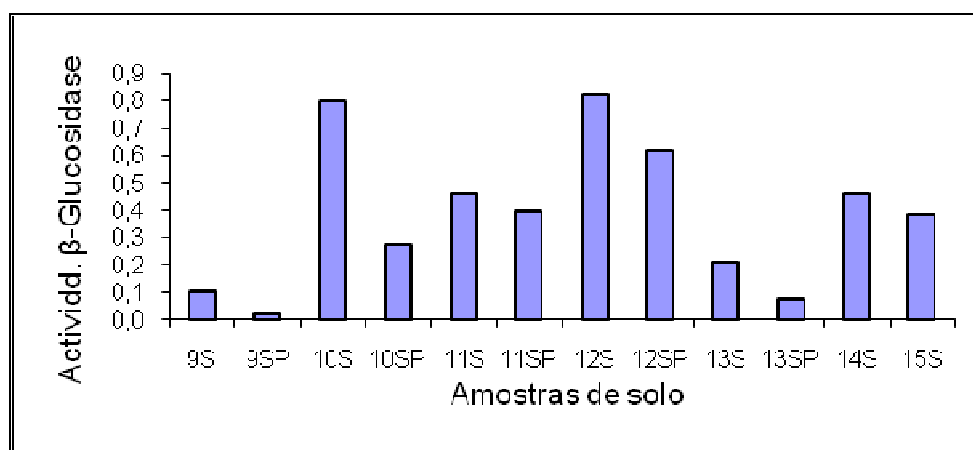


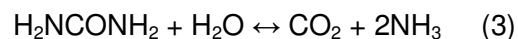
Figura 15 - Actividade enzimática da β - Glucosidase ($\mu\text{mol p-Nitrophenol g}^{-1} \text{ matéria seca h}^{-1}$) para as amostras de solo colhidas na envolvente da raiz dos medronheiros (S) e para as amostras do mesmo solo colhido em local de inexistência de vegetação (SP).

A Figura 15 apresenta a actividade de β -Glucosidase nos diferentes solos amostrados e compara as amostras colhidas na rizosfera do medronheiro e as amostras colhidas em local sem planta.

Os valores mais elevados de actividade de β -Glucosidase ocorreram nas amostras colhidas na rizosfera, verificando-se um decréscimo significativo para os mesmos solos, nas amostras colhidas em locais sem planta. A amostra de solo que apresentou valor máximo de actividade enzimática β -Glucosidase foi a 12S ($0,822 \mu\text{mol p-Nitrophenol g}^{-1} \text{ m.s. solo h}^{-1}$), amostra onde também se observou uma das concentrações mais elevadas de N mineral ($19,7 \text{ mg kg}^{-1}$). A amostra 9S apresenta o valor mínimo de actividade enzimática ($0,021 \mu\text{mol p-Nitrophenol g}^{-1} \text{ m.s. solo h}^{-1}$).

5.4. Actividade da Urease

A Urease (EC 3.5.1.5) tem um papel fundamental na libertação do N inorgânico, estando portanto envolvido no ciclo de N (Dick & Bandick, 1999). Tripathi *et al.* (2007) descrevem esta enzima como sendo a mais pertinente enzima envolvida no ciclo de N. A Urease catalisa a hidrólise da ureia, transformando-a em NH_3 e CO_2 (reacção 3) (Yang *et al.*, 2008; Tripathi *et al.*, 2007).



A sua actividade é óptima, tanto em pH ácido (6-7), como em pH alcalino (8,8-10) e a uma temperatura de 60°C . A actividade da Urease não é significativamente correlacionável com a biomassa microbiana (Alef & Nannipieri, 1995).

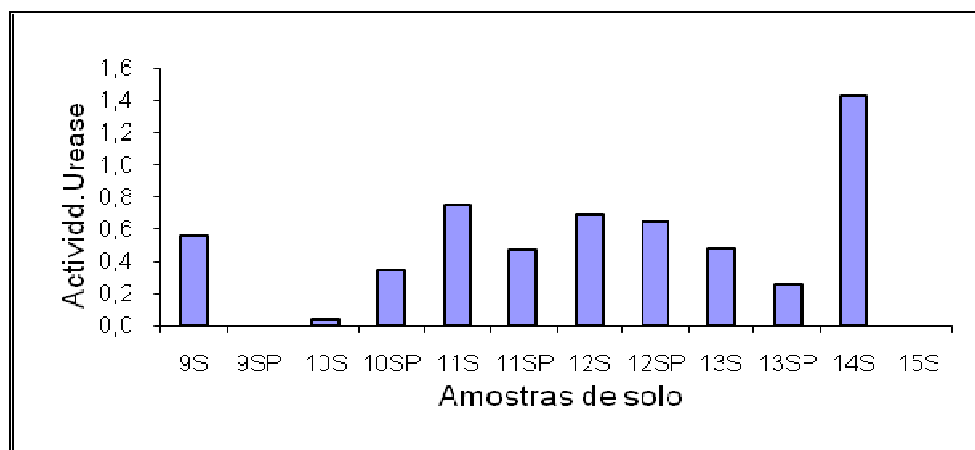


Figura 16 - Actividade enzimática da Urease ($\mu\text{mol N-NH}_4^+ \text{ g}^{-1} \text{ matéria seca solo } 2 \text{ h}^{-1}$) para as amostras de solo colhidas na envolvente da raiz dos medronheiros (S) e para as amostras do mesmo solo colhido em local de inexistência de vegetação (SP).

Vários autores (Dick, 1988; Dick & Bandick, 1999) demonstram que a actividade da urease diminui com o aumento da aplicação de fertilizantes azotados, ou seja a adição de NH_4^+

ao solo parece suprimir a síntese enzimática. De acordo com Dick (1988) o conteúdo em C orgânico parece estar significativamente correlacionado com a actividade desta enzima no solo, no entanto, não se verificou a existência de correlação entre a actividade da Urease e o conteúdo de N mineral ou com o C orgânico nas amostras de solo estudadas.

Na Figura 16 verifica-se que a amostra 14 apresenta a actividade enzimática máxima ($1,42 \mu\text{mol N-NH}_4^+ \text{g}^{-1} \text{ m.s. solo } 2 \text{ h}^{-1}$), o que pode estar relacionado com o facto de esta ser a amostra de solo com pH (5,9) mais próximo do considerado óptimo (6-7).

Não ocorre qualquer actividade da Urease nas amostras 9SP e 15S, o que indica um défice de hidrólise de ureia.

5.5. Actividade da Protease

A enzima Protease (EC 3.4.21.19) está envolvida no ciclo do azoto. A actividade desta enzima pode ser detectada em microrganismos, plantas e animais, catalisando a hidrólise de proteínas em polipéptidos, oligopéptidos e aminoácidos (Alef & Nannipieri, 1995). A Protease tem uma actividade óptima a pH 8 e temperatura de $55 \text{ }^\circ\text{C}$ (Alef & Nannipieri, 1995). A sua actividade no solo decresce em profundidade e aumenta após o tratamento pela adição de compostos orgânicos (Dick, 1988).

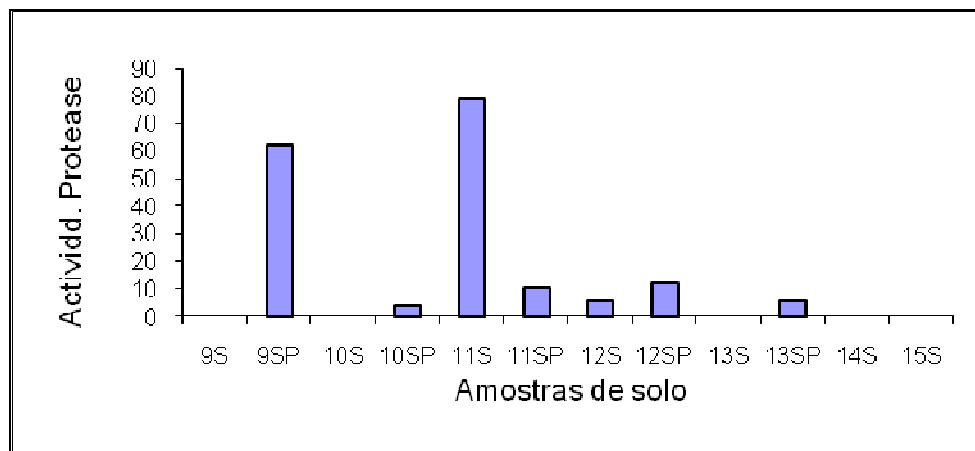


Figura 17 - Actividade enzimática da Protease (μmol tirosina g^{-1} matéria seca solo 2 h^{-1}) para as amostras de solo colhidas na envolvente da raiz dos medronheiros (S) e para as amostras do mesmo solo colhido em local de inexistência de vegetação (SP).

Da Figura 17 conclui-se que o solo colhido na rizosfera dos medronheiros não parece ser muito propício à actividade da Protease, uma vez que nestes locais a generalidade das amostras apresenta valores muito baixos de actividade ou nulos. O mesmo verificaram Alvarenga *et al.* (2008) para solos contaminados por Cu, Pb, Zn e Cd, nos quais não ocorreu actividade da Protease. Nos solos sem planta, os valores da actividade da Protease foram maiores do que nos solos com planta (Figura 17), com excepção da amostra 11, onde a amostra com planta teve uma actividade da Protease significativamente superior à amostra sem planta.

5.6. Actividade da Fosfatase Ácida

A actividade da Fosfatase Ácida (EC 3.1.3.2) tem como pH óptimo 6,5. Esta está envolvida na hidrólise de alguns compostos orgânicos fosfatados, transformando-os em P inorgânico (reação 4), forma do P mais disponível para absorção vegetal (Yang *et al.*, 2008; Acosta-Martínez *et al.*, 2007; Moreno *et al.*, 1999). Dick & Bandick (1999) indicam que a existência de fosfatases no solo está correlacionada com situações de stresse fosfatado e com o crescimento das plantas. Por exemplo, quando se verifica deficiência de P no solo, ocorre a secreção de fosfatases pelas raízes das plantas, com a consequente solubilização e remobilização de fósforo, para a melhor absorção pelas mesmas (Makoi & Ndakidemi, 2008). No entanto, sabe-se que a capacidade de secreção da Fosfatase Ácida é diferente dependendo da espécie vegetal, bem como das práticas culturais aplicadas ao solo (Makoi & Ndakidemi, 2008).



Outros factores podem também, influenciar a actividade desta enzima. Assim, diversos estudos científicos indicam que a actividade da Fosfatase Ácida é influenciada pelo pH do solo e pela adição de fertilizantes fosfatados (Dick, 1994; Dick & Bandick, 1999). A relação inversa existente entre a actividade da fosfatase e o pH do solo sugere que a taxa de síntese de enzimas por parte dos microrganismos do solo ou a estabilidade dessas enzimas está relacionada com o pH do solo (Tabatabai, 1994). No entanto, não se verificou qualquer correlação entre a actividade da Fosfatase e o pH dos solos estudados. De acordo com Eivazi & Tabatabai (1988) a actividade da Fosfatase Ácida predomina nos solos ácidos. Alef & Nannipieri (1995) referem ainda que a actividade da fosfatase é também influenciada pelo conteúdo em matéria orgânica e tipo de solo, para além de pelo pH e temperatura, daí que se verifiquem variações na sua actividade dependendo das estações do ano. Nos solos estudados não se verificou, no entanto, a existência de correlação entre a actividade da Fosfatase Ácida e o conteúdo de matéria orgânica.

A actividade da Fosfatase Ácida (Figura 18) apresenta o seu máximo na amostra 14S (1,676 $\mu\text{mol p-Nitrophenol g}^{-1} \text{ m.s. solo h}^{-1}$). Tal como indicado em Dick & Bandick (1999), também as amostras de solo colhidas perto da rizosfera desenvolveram maior actividade enzimática do que as amostras de solo sem planta.

No entanto, o valor mínimo de actividade enzimática (15S) não está de acordo com o facto apontado em diversos estudos (Tabatabai, 1994; Alef & Nannipieri, 1995), de que a actividade desta enzima prevalece em solos ácidos, visto que esta é a amostra de solo onde se verificou menor pH (4,17). A provável explicação para a baixa actividade da Fosfatase Ácida nesta amostra de solo será provavelmente devido ao observado baixo valor de MO. Este facto é apoiado por vários estudos (Dick, 1988; Navarro, 2003; Alvarenga *et al.*, 2008; Hinojosa *et al.*,

2008) que apontam que a MO influencia a maior actividade da fosfatase pela sua capacidade de sequestrar os elementos metálicos e assim atenuar a contaminação do solo.

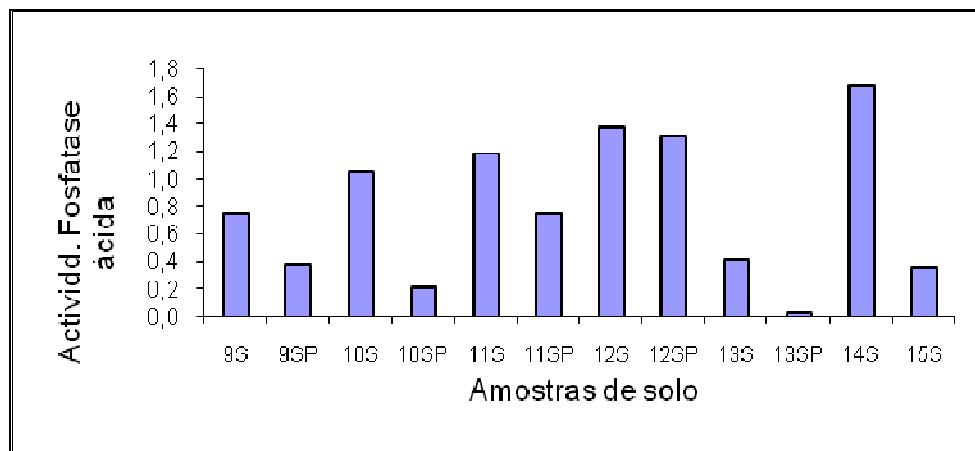


Figura 18 - Actividade enzimática da Fosfatase ácida ($\mu\text{mol p-Nitrophenol g}^{-1}$ matéria seca solo h^{-1}) para as amostras de solo colhidas na envolvente da raiz dos medronheiros (S) e para as amostras do mesmo solo colhido em local de inexistência de vegetação (SP).

No entanto, a influência da MO depende do tipo, massa molecular e de outras características dos materiais orgânicos (Chaperon & Sauvé, 2008).

5.7. Actividade Enzimática e os Elementos Vestigiais no Solo

A contaminação do solo por metais pesados é uma das maiores preocupações ambientais. Inúmeros estudos têm demonstrado que os metais pesados têm um efeito negativo sobre as funções biológicas do solo, incluindo tamanho, diversidade da comunidade microbiana do solo (Belyaeva *et al.*, 2005; Tejada *et al.*, 2008; Yang *et al.*, 2008) e na actividade enzimática envolvida na transformação do C, N, P e S (Tejada *et al.*, 2008).

Vários autores (Tejada *et al.*, 2008; Belyaeva *et al.*, 2005) concluíram que as reacções enzimáticas são inibidas pelos elementos vestigiais (metais e metalóides) devido a interacção com o complexo enzima-substrato, pela desnaturação da proteína através da interferência com os locais activos, ou simplesmente afectando as células microbianas que produzem as enzimas.

Analisou-se a actividade da Desidrogenase em todas as amostras de solo que fazem parte da amostragem, observando-se que a amostra de solo (2S) ocorreu a máxima actividade da Desidrogenase, apesar de não se terem observado correlações entre as concentrações dos elementos vestigiais nos solos e a actividade da Desidrogenase. No entanto, é a amostra com menor valor de concentração total de As, Cd, Cu, S, Zn (Anexo I, Quadro 1), e menor concentração disponível no solo de Cu ($2,41 \text{ mg kg}^{-1}$ – Solução DTPA).

O mínimo de actividade da Desidrogenase foi observado na amostra 15S, onde se verificou ocorrer maior concentração total de As e W no solo (Anexo I, Quadro 1).

Observou-se ainda a existência de correlação (Anexo IV) entre a actividade da Desidrogenase e o conteúdo disponível de Cd nos solos, para as duas soluções extractantes

(DTPA, $r=0,78$ e Acetato de Amónio, $r=0,79$; coeficiente de Pearson) e a existência de correlação entre a actividade da Desidrogenase e a fracção disponível (Acetato de Amónio) de Al ($r=0,87$). Verificou-se ainda a existência de uma correlação negativa entre a actividade desta enzima e a concentração de Fe disponível (DTPA) ($r= - 0,71$).

O valor médio ($17,27 \mu\text{g TPF}\cdot\text{g}^{-1} \text{ m.s. solo}\cdot 16 \text{ h}^{-1}$) de actividade de Desidrogenase observado neste trabalho é bastante menor que o observado por Loureiro *et al.* (2007), num solo contaminado por As, Cd, Zn, Pb e Cu em que a actividade desta enzima é de cerca de $480 \mu\text{g TPF}\cdot\text{g}^{-1} \text{ m.s. solo}\cdot 16 \text{ h}^{-1}$.

Quando se comparam as actividades enzimáticas estudadas para alguns dos solos (9S, 10S, 11S, 12S, 13S, 14S e 15S) colhidos junto à rizosfera dos medronheiros, concluiu-se:

(a) A actividade da Celulase foi máxima ($0,007 \mu\text{mol glucose g}^{-1} \text{ m.s. solo } 16 \text{ h}^{-1}$) na amostra 12S que é também uma das amostras onde se observou menor concentração disponível no solo de As e W ($< \text{l.d.}$). No entanto, não se observou a correlação entre a actividade da Celulase e o conteúdo disponível de As e de W nos solos estudados. A existência da correlação (Anexo IV) positiva entre a actividade da Celulase e o conteúdo disponível (Acetato de Amónio, $r=0,78$ e Nitrato de Cálcio, $r= 0,80$) de Fe e a correlação entre a actividade da mesma enzima e o conteúdo disponível (Nitrato de Cálcio, $r=0,85$) de Pb parece indicar que a Celulase não só não é afectada negativamente pelo teor de Fe e Pb disponível como é até favorecida. A concentração média ($0,54 \mu\text{mol glucose g}^{-1} \text{ m.s. solo } 16 \text{ h}^{-1}$) de actividade da Celulase dos solos colhidos na zona da rizosfera do medronheiro é semelhante à indicada ($0,23 \mu\text{mol glucose g}^{-1} \text{ m.s. solo } 16 \text{ h}^{-1}$) por Varennes & Queda (2005) para um solo com elevada concentração disponível de Cu.

(b) A actividade da β -Glucosidase foi mínima ($0,15 \mu\text{mol p-Nitrophenol g}^{-1} \text{ m.s. solo h}^{-1}$) na amostra de solo 9S, onde ocorre a máxima concentração de Cd, Cu, Mn, S e Zn total (Anexo I, Quadro 1), e a máxima concentração disponível no solo de Mn (solução Nitrato de Cálcio), Cu, Cd, Zn e W (solução DTPA), mas mínima de Al (solução Nitrato de Cálcio) (Anexo II, Quadro 1 e 2); concordante com a existência de uma correlação positiva ($r=0,78$) entre o teor disponível de Al (Nitrato de Cálcio) e a actividade da β -Glucosidade (Anexo IV). Pelo contrário, a amostra 12S apresentou a máxima actividade da β -Glucosidase ($0,822 \mu\text{mol p-Nitrophenol g}^{-1} \text{ m.s. solo h}^{-1}$), sendo uma das amostras de solo onde a concentração total de Cd (Anexo I, Quadro 1) é menor. A amostra 12S é também uma das amostras onde se observou menor concentração da fracção disponível de As e W ($< \text{l.d.}$) no solo. Assim, tal como no caso da Celulase, existe também correlação (Anexo IV) positiva entre a actividade da β -Glucosidase e a concentração de Fe disponível (Acetato de Amónio, $r=0,85$ e Nitrato de Cálcio, $r=0,78$) e a concentração de Pb disponível (Nitrato de Cálcio) ($r=0,88$). Tal indica que não só, não há inibição da actividade da β -Glucosidase, pelo Fe e pelo Pb, como há até o seu favorecimento. A actividade enzimática média ($0,463 \mu\text{mol p-Nitrophenol g}^{-1} \text{ m.s. solo h}^{-1}$) dos solos da rizosfera do medronheiro, é menor que o observado por (Udawatta *et al.*, 2008) em solos florestais, não contaminados ($1,46$

$\mu\text{mol p-Nitrophenol g}^{-1} \text{ m.s. solo h}^{-1}$). Varennes & Queda (2005) e Loureiro *et al.* (2007) determinaram em solos contaminados em Cd, As, Zn, Pb e/ou Cu, valores de β -Glucosidade mais elevados (respectivamente, 1,0 e 45,5 $\mu\text{mol p-Nitrophenol g}^{-1} \text{ m.s. solo h}^{-1}$) do que o observado neste trabalho (valores médios).

(c) A actividade da Urease foi máxima (1,422 $\mu\text{mol N-NH}_4^+ \text{ g}^{-1} \text{ m.s. 2 h}^{-1}$) na amostra de solo 14S, tendo-se observado ser uma das amostras onde ocorreu menor concentração da fracção disponível de Cd, As, W, Pb (Anexo II, Quadro 1 e 2) no solo. Aquela actividade é nula na amostra 15S, onde ocorre maior concentração total de As e W (Anexo I, Quadro 1) no solo. Estas conclusões são apoiadas pela existência de correlações (Anexo IV) negativas entre a concentração total no solo de W ($r = -0,76$) e As ($r = -0,74$) e a actividade da Urease. Verificou-se ainda a existência de uma correlação negativa entre a actividade desta enzima e a concentração disponível de As (DTPA) ($r = -0,75$). A actividade média da Urease (0,56 $\mu\text{mol N-NH}_4^+ \text{ g}^{-1} \text{ m.s. 2 h}^{-1}$) nas amostras de solo da rizosfera do medronheiro é inferior à obtida por Loureiro *et al.* (2007) em solos contaminados por As, Cd, Zn, Pb e Cu (1,07 – 2,86 $\mu\text{mol N-NH}_4^+ \text{ g}^{-1} \text{ m.s. 2 h}^{-1}$) e à indicada por Alvarenga *et al.* (2008) em solos contaminados em Cu, Pb, Zn e Cd (1,25 $\mu\text{mol N-NH}_4^+ \text{ g}^{-1} \text{ m.s. 2 h}^{-1}$).

(d) A actividade da Protease foi máxima na amostra de solo 11S com 78,771 μmol tirosina $\text{g}^{-1} \text{ m. s. solo 2 h}^{-1}$, sendo uma das duas únicas amostras de solo com planta a apresentar um valor positivo de actividade desta enzima. Esta amostra de solo apresenta a menor concentração total de Fe, Mn e Pb (Anexo I, Quadro 1) e a menor concentração da fracção disponível de As e W (< l.d.).

(e) A actividade da Fosfatase Ácida foi mínima (0,352 $\mu\text{mol p-Nitrophenol g}^{-1} \text{ m.s. solo h}^{-1}$) na amostra do solo 15S, onde se observou uma concentração máxima total de As e W (Anexo I, Quadro 1). A concentração total dos vários elementos no solo não pode ser apontada como justificação para a maior actividade enzimática da Fosfatase Ácida na amostra 14S (1,676 $\mu\text{mol p-Nitrophenol g}^{-1} \text{ m.s. solo h}^{-1}$). No entanto, observou-se ser uma das amostras onde ocorreu menor concentração da fracção disponível de Cd (< l.d. – Nitrato de Cálcio), As, W e Pb (< l.d. - DTPA) no solo. A actividade média de Fosfatase Ácida (0,973 $\mu\text{mol p-Nitrophenol g}^{-1} \text{ m.s. solo h}^{-1}$) nos solos da rizosfera do medronheiro é muito semelhante à obtida por Alvarenga *et al.* (2008) em solos contaminados (0,950 $\mu\text{mol p-Nitrophenol g}^{-1} \text{ m.s. solo h}^{-1}$) por Cu, Pb, Zn e Cd e por Loureiro *et al.* (2007) em solos contaminados (1,007 $\mu\text{mol p-Nitrophenol g}^{-1} \text{ m.s. solo h}^{-1}$) por As, Cd, Zn, Pb e Cu.

6. Sedimentos e Águas

Através da análise da composição química elementar dos sedimentos (SED) colhidos na Ribeira do Bodelhão pode fazer-se uma avaliação no que se refere à potencial dispersão dos elementos químicos ao longo da ribeira ou mesmo ao longo do tempo. De facto, quando os materiais estão sujeitos aos agentes atmosféricos sofrem alterações (oxidação, dissolução,

etc.), podendo ocorrer a libertação de elementos químicos que ou precipitam *in situ* ou são mobilizados pelas águas de percolação e lixiviação, indo eventualmente contaminar águas superficiais ou subterrâneas. Além disso, as águas podem também mobilizar material particulado que pode acumular-se no leito e margens dos cursos de água. Nesta perspectiva, será interessante analisar o conteúdo de alguns elementos contidos nos sedimentos (Quadro 9) colhidos ao longo da Ribeira do Bodelhão.

A concentração dos elementos constantes dos sedimentos, indica o seu transporte sob forma particulada e/ou em solução e que após precipitação ou por adsorção em fases sólidas se acumulam nos sedimentos da ribeira. Repare-se nos teores (média geométrica em mg kg⁻¹) de As (17857), Fe (89563), W (2186), Cd (24,8), Cu (3758), Zn (2432), Pb (206), Al (62720) e S (18582) (Quadro 9), que apresentam valores extremamente elevados, excedendo largamente os valores máximos admissíveis, para os elementos com elevado potencial de toxicidade (As, Cu, Pb e Cd).

Quadro 9 - Estatísticos básicos da composição química total dos sedimentos (n = 5). Concentração dos elementos expressos em mg kg⁻¹.

Estadística	As	Fe	W	Cd	Cu	Zn	Pb	Al	S
Max.	44000,0	122000,0	6320,0	138,0	6860,0	14100,0	423,0	95600,0	66900,0
Min.	5560,0	59200,0	1040,0	11,4	1990,0	1290,0	95,0	31900,0	7200,0
Média Geom.	17857,9	89563,2	2186,9	24,8	3758,8	2432,9	206,3	62720,4	18582,0
Mediana	30000,0	109000,0	1740,0	15,3	4365,0	1750,0	290,0	66900,0	18700,0
Desv. Padrão	18769,4	31901,1	2249,6	54,5	2628,3	5599,6	142,1	27301,1	24439,0

Os valores elevados de Fe e S reforçam este enriquecimento. As águas da Ribeira do Bodelhão poderão receber águas de lixiviação das escombrelas (incluindo as oriundas das lagoas de decantação, que se situam no topo das escombrelas desde que o seu fundo não esteja impermeabilizado) e/ou da Estação de Tratamento de Água (ETA), pelo que deverão merecer atenção reforçada, por poderem constituir um perigo ambiental mais ou menos elevado.

Uma vez que o conteúdo elementar dos sedimentos supera largamente em quantidade a concentração para os mesmos elementos no solo pode concluir-se que a ribeira funciona como meio de transporte dos elementos vestigiais, constituindo fonte de dispersão de contaminantes para locais a jusante da mina. O mesmo é apontado por Ávila *et al.* (2008) e Faria *et al.* (2008) apesar de os valores médios referidos por Ávila *et al.* (2008) de As (5353,0 mg kg⁻¹), Fe (5230,0 mg kg⁻¹), Pb (46,0 mg kg⁻¹), W (1392,0 mg kg⁻¹), Cu (1711,0 mg kg⁻¹) e Zn (1444,0 mg kg⁻¹) para os sedimentos da mesma ribeira serem mais baixos do que os obtidos neste trabalho (Quadro 9). A Ribeira do Bodelhão é referida pelo nome de Ribeira das Casinhas pelos autores atrás citados.

O esquema da Figura 19 representa a progressão espacial e quantitativa de alguns dos elementos (Cu, As, W e Pb) mais representativos da zona mineira e em termos ambientais, desde muito perto da ETA até á foz da Ribeira do Bodelhão.

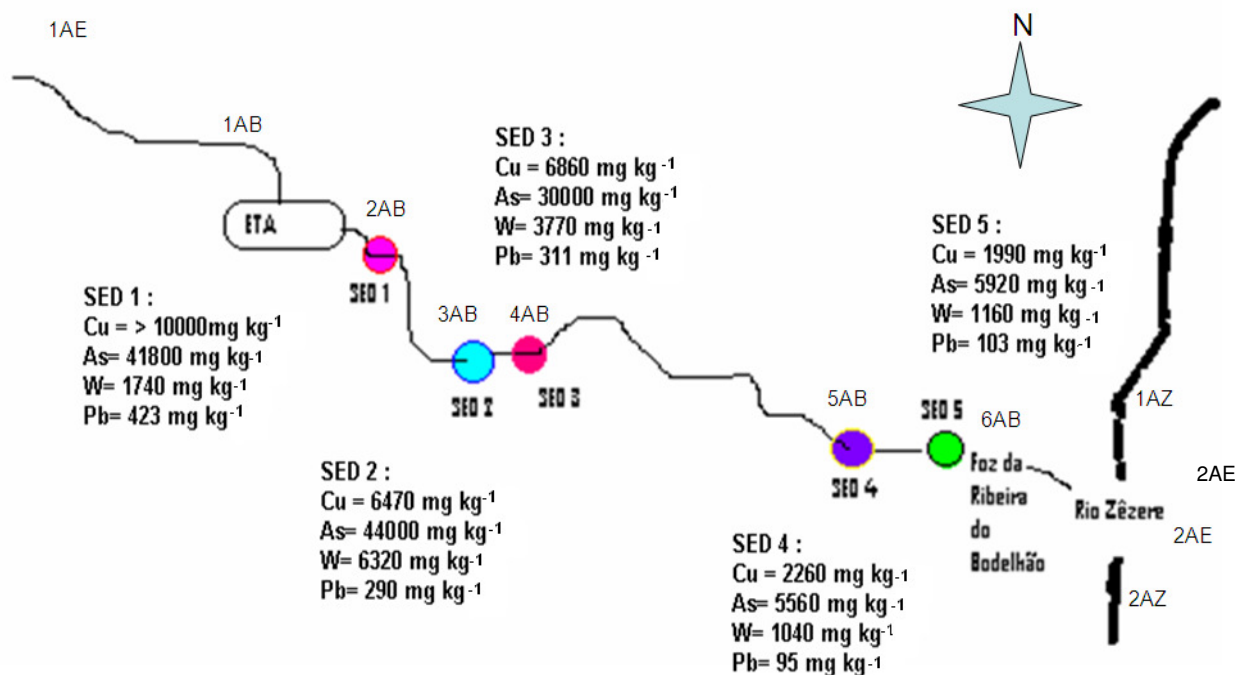


Figura 19 – Esquema geral dos locais de colheita das amostras de sedimento e de águas e correspondente concentração elementar total (mg kg⁻¹).

É clara a progressiva diminuição do conteúdo total dos elementos desde a ETA até à foz; observe-se o exemplo do Cu, que perto da ETA ocorre em concentrações superiores a 10000 mg kg⁻¹ e ao chegar à foz ocorre em concentrações consideravelmente menores (1990 mg kg⁻¹). O mesmo se verifica para os restantes elementos analisados, de forma mais ou menos linear. No entanto, as concentrações dos elementos nos sedimentos colhidos junto à foz da ribeira, antes desta se lançar no Zêzere, são bastante preocupantes e dão conta da dispersão da contaminação até ao rio Zêzere.

As amostras analisadas por Faria *et al.* (2008), apesar de terem um conteúdo químico elementar muito menor do que o das amostras estudadas por Ávila *et al.* (2008) e as apresentadas neste trabalho (Anexo II, Quadro 2) todas elas mostram um decréscimo, na mesma proporção, do As e Pb para os sedimentos colhidos nos locais situados nas proximidades de SED1 e SED4. Os restantes elementos não decrescem na mesma proporção.

No Quadro 10 apresentam-se as concentrações químicas elementares num perfil de um mesmo sedimento colhido a diferentes profundidades (SED4A – 5-10 cm, SED4B – 10-20 cm, SED4C – 20-45 cm). Esta análise pode dar uma ideia do tipo de sedimentos que foram sendo depositados ao longo do tempo, partindo do princípio que o sedimento mais moderno é aquele que está à superfície.

Pode concluir-se que o comportamento ao longo do perfil do sedimento varia para cada elemento. Se para o As e Al, a concentração diminui com a profundidade, para o Mn a concentração elementar aumenta com a profundidade. No caso do Cd, Zn, S, Cu, W e Pb, as camadas superficial e a mais profunda contêm as concentrações mais elevadas. O Fe ocorre

em maior quantidade na camada intermédia. Assim, na generalidade, parece ser impossível estabelecer um padrão acerca da migração cronológica dos elementos. Estas variações ao longo do perfil do sedimento podem ser devidas a diferentes composições percentuais ao longo do tempo, ou seja podem ser devidas a variações cronológicas da eficiência das técnicas mineiras usadas, ou devido às diferentes épocas do ano e conseqüente maior/menor eficácia de tratamento das águas na ETA.

Quadro 10 – Concentração dos principais elementos (mg kg^{-1}) num perfil vertical do sedimento SED4. SED4A – 5-10 cm (sedimento mais superficial), SED4B – 10-20 cm (sedimento intermédio), SED4C – 20-45 cm (sedimento mais profundo).

Elementos	As	Fe	W	Cd	Cu	Mn	Zn	Pb	Al	S
SED4A	5560	59200	1040	15,3	2260	768	2060	95	95600	8600
SED4B	3710	60600	468	4,7	735	2480	451	79	91600	1600
SED4C	3420	59300	1110	5,3	1220	5000	518	101	88600	3400

A contaminação dos sedimentos da Ribeira do Bodelhão pode dever-se às elevadas concentrações desses elementos na água com posterior adsorção nos sedimentos e/ou dever-se à mobilização pela água de material particulado que é arrastado ao longo da ribeira.

Para conhecer a qualidade da água da Ribeira do Bodelhão e o impacto dessa água no Rio Zêzere foi feita uma colheita de várias amostras de água: amostra (1AE) colhida na base de uma escombreira antiga (60 anos), pouco vegetalizada, situada perto das escombreiras actuais da Barroca Grande, que terá provavelmente como destino a Ribeira do Bodelhão, amostra de água (2AE) de escorrência de outra escombreira pouco vegetalizada situada no Cabeço do Pião e que tem como destino directo (por tubagem) o Rio Zêzere, amostras colhidas antes (1AB) e após a ETA (2AB, 3AB, 4AB, 5AB) na Ribeira do Bodelhão, incluindo uma amostra colhida na foz (6AB) da mesma ribeira, e uma amostra de água no Rio Zêzere, antes de ocorrer interferência pela entrada da água da ribeira (1AZ) e outra após a foz da mesma (2AZ).

No Quadro 11 apresentam-se as características físicas e químicas das águas amostradas e cuja localização consta da Figura 19.

Pode concluir-se que a temperatura da água varia pouco entre as amostras, sendo em média de $12,8\text{ }^{\circ}\text{C}$. A amostra 1AB é a que tem um pH mais baixo (pH 4,98), enquanto que as amostras de água colhidas após a ETA têm um pH ligeiramente mais elevado provavelmente devido ao tratamento feito na ETA com a adição de cal. O potencial redutor apresenta valores normais, com excepção da amostra 2AE, que é altamente redutora ($-188,8\text{ mV}$), devido provavelmente às características químicas das escombreiras do Cabeço do Pião.

A elevada condutividade eléctrica das amostras de água colhidas após a ETA (2AB, 3AB, 4AB, 5AB, 6AB), em relação à água amostrada a montante da mesma (1AB), são reveladoras do elevado transporte de espécies químicas em solução. De facto, este transporte prolonga-se até ao Rio Zêzere, local (2AZ) onde pelo efeito de diluição há a diminuição drástica da condutividade para valores de $62,2\text{ }\mu\text{S cm}^{-1}$ (valor ligeiramente acima do observado ($55,5\text{ }\mu\text{S}$

cm⁻¹) no Rio Zêzere (1AZ), antes da interferência por água da ribeira).

Quadro 11 – Caracterização química e física de amostras de água de escorrência directa de escombreyras (1AE, 2AE), da Ribeira do Bodelhão (1AB, 2AB, 3AB, 4AB, 5AB, 6AB) e do Rio Zêzere (1AZ, 2AZ).

Parâmetros	Escorrência de Escombreyras		Rib. Bodelhão						Rio Zêzere	
	1AE	2AE	1AB	2AB	3AB	4AB	5AB	6AB	1AZ	2AZ
pH	5,91	8,08	4,98	6,43	5,65	5,63	6,4	6,53	6,33	7,01
Eh (mV)	328	-188,8	322	250	379	294	208	229	221	142,7
T (°C)	12	15	12,2	14	13	13,4	12,4	13,7	10,2	12,1
Cond. (µS cm ⁻¹)	86,7	564	153,8	1401	1247	1485	920	932	55,5	62,2
HCO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	21,4	14,0	9,0	6,9	nd	8,7	16,6	4,6	14,5	230,1
F ⁻ (mg L ⁻¹)	nd	8	<0,03	<0,03	nd	nd	<0,03	<0,03	nd	<0,03
Cl ⁻ (mg L ⁻¹)	nd	69	7	8	nd	nd	8	7	nd	6
Br ⁻ (mg L ⁻¹)	nd	1	<0,08	<0,08	nd	nd	<0,08	<0,08	nd	<0,08
NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	nd	<0,11	6	55	nd	nd	32	30	nd	3
SO ₄ ²⁻ (mg L ⁻¹)	nd	40	87	1030	nd	nd	618	635	nd	9

T - Temperatura, Eh - Potencial Redox, Cond. - Condutividade, nd - não determinado

Nenhuma amostra de água apresenta valores elevados de Cl⁻ ou Br⁻. A amostra 2AB apresenta um valor de nitratos muito superior à amostra 1AB. Este valor é ligeiramente superior ao limite máximo admissível (50 mg L⁻¹ - Decreto-Lei n.º 243/2001) para a água potável e limite máximo recomendável para as águas de rega (50 mg L⁻¹ - Decreto-Lei n.º 236/1998).

As amostras de água colhidas após a ETA apresentam elevadas concentrações de sulfatos, ultrapassando mesmo o limite máximo indicado para a água potável (250 mg L⁻¹ - Decreto-Lei n.º 243/2001) e o limite máximo recomendável para as águas de rega (575 mg L⁻¹ - Decreto-Lei n.º 236/1998). Assim, pode concluir-se a existência de uma baixa eficácia de tratamento das águas, uma vez que a calagem dessas não parece evitar ocorrer o transporte dos elementos.

A amostra de água (1AE) não apresenta qualquer característica física extrema. No entanto, a amostra 2AE é muito alcalina (pH 8,08), contém uma concentração de F⁻ superior à indicada como limite máximo para a água potável de 1,5 mg L⁻¹ (Decreto-Lei n.º 243/2001), um potencial redox altamente redutor e uma quantidade de sulfatos baixa, resultado dos compostos de enxofre que devem estar em formas reduzidas. Não se verifica no entanto efeitos significativos na qualidade da água do Rio Zêzere, derivados das características químicas da amostra 2AE.

Em suma, pode verificar-se que a concentração aniónica, bem como os parâmetros físicos e químicos analisados nas águas da Ribeira do Bodelhão após a ETA são minorados pelo efeito da diluição no Rio Zêzere, observando-se a diminuição drástica de todos os valores excepcionais. Conclui-se ainda, da análise dos parâmetros aqui apresentados relativamente à água da Ribeira do Bodelhão, que esta não pode ser usada para consumo e o uso como água

de rega deve ser feito com precaução.

Faria *et al.* (2008) realizou uma amostragem muito semelhante à feita neste trabalho, tendo obtido valores de pH e temperatura muito similares. No entanto, todas as amostras de Faria *et al.* (2008) colhidas na Ribeira do Bodelhão e que correspondem, respectivamente, às amostras 1AB, 2AB e 6AB, apresentam valores de sulfatos bastante inferiores. A amostra correspondente à 2AB apresentava também uma condutividade eléctrica muito menor ($388 \mu\text{S cm}^{-1}$), enquanto a amostra correspondente à 1AB era cerca de três vezes superior ($348 \mu\text{S cm}^{-1}$). Estas diferenças devem ser devidas às diferentes épocas do ano em que se colheram amostras

7. Vegetação

7.1. Medronheiro (raminhos e folhas)

Os elementos que ocorrem na forma disponível no solo podem ser absorvidos e eventualmente acumulados pela vegetação. No Quadro 12 apresenta-se a descrição estatística básica da concentração total do Al, Mn, Fe, Cu, Zn, As, W, Pb, Cd, K, Mg, Ca, Sr, Ti e V das amostras de *Arbutus unedo*.

O potássio ocorre na parte aérea das plantas (média geométrica 7517 mg kg^{-1}), em concentrações abaixo da gama considerada necessária para assegurar um crescimento vigoroso da maioria das plantas ($10000 - 20000 \text{ mg kg}^{-1}$, Varennes, 2003), no entanto este não parece ser um factor limitante ao crescimento dos medronheiros colhidos na Panasqueira.

Quadro 12 – Descrição Estatística da concentração total de elementos na parte aérea do *Arbutus unedo* (raminhos e folhas). Concentração dos elementos em mg kg^{-1} .

Estatística	Al	Mn	Fe	Cu	Zn	As	W	Pb	Cd	K	Mg	Ca	Sr	Ti
Máx.	243,00	673,00	200,00	12,90	570,00	5,00	3,40	1,30	12,90	16000,00	3800,00	14000,00	52,30	5,00
Min.	52,00	12,60	<100,00*	2,10	26,00	<1,00*	<0,50*	0,20	0,26	3800,00	1400,00	5000,00	13,20	2,00
Média Geom.	130,15	80,55	65,28	3,53	99,88	1,36	0,49	0,41	1,04	7517,48	2221,96	7716,99	28,03	2,73
Mediana	148,00	90,40	<100,00*	2,80	86,00	<1,00*	<0,50*	0,50	0,78	5100,00	2100,00	8000,00	27,80	3,00
Dev. Padrão	63,47	168,72	43,85	2,91	171,97	1,77	1,07	0,34	3,48	5737,72	675,77	2345,21	11,59	0,90

* Limite de detecção

O magnésio (média geométrica 2222 mg kg^{-1}) e o Ca (7717 mg kg^{-1}) encontram-se dentro da gama de valores considerados normais para a maioria das plantas (respectivamente $1000 - 8000 \text{ mg kg}^{-1}$ e $2000 - 40000 \text{ mg kg}^{-1}$, Varennes, 2003).

A concentração média de Mn na parte aérea do medronheiro está dentro da gama de valores de referência ($30 - 500 \text{ mg kg}^{-1}$, Kabata-Pendias & Pendias, 2001), sendo que apenas a amostra PAN 10P (673 mg kg^{-1}) ultrapassa o nível considerado tóxico para a maioria das plantas (500 mg kg^{-1} , Kabata-Pendias & Pendias, 2001). A amostra PAN 1P (amostra de referência) contém $12,5 \text{ mg Mn kg}^{-1}$ de matéria seca, que é inferior ao valor abaixo do qual Kabata-Pendias & Pendias (2001) consideram ocorrer deficiência crítica de Mn ($15 - 25 \text{ mg kg}^{-1}$).

Apesar da elevada concentração de Fe total (45686 mg kg^{-1}) e da fracção disponível no solo ($414,2 \text{ mg kg}^{-1}$, Solução DTPA) a generalidade das amostras de medronheiro contém concentrações médias de Fe de $65,28 \text{ mg kg}^{-1}$ que são consideradas normais para a maioria das plantas ($18 - 1000 \text{ mg kg}^{-1}$, Varennes, 2003).

A gama de concentrações de Cu considerada adequada para o bom crescimento da maioria das plantas situa-se entre $5 - 20 \text{ mg kg}^{-1}$, sendo que abaixo dos 4 mg kg^{-1} se verifica a deficiência deste elemento (Varennes, 2003). Assim, e apesar da contaminação existente no solo no que se refere ao seu conteúdo total em Cu (233 mg kg^{-1}), esta espécie vegetal parece ser tolerante, pois não se observa o transporte e acumulação deste elemento na parte aérea, ocorrendo mesmo abaixo do limite gerador de deficiência (5 mg kg^{-1} , Varennes, 2003), com uma média de $3,53 \text{ mg kg}^{-1}$.

No caso do Zn, o medronheiro contém em média $99,88 \text{ mg kg}^{-1}$, valor este que está dentro da gama de valores considerados normais ($25 - 150 \text{ mg kg}^{-1}$, Varennes, 2003), para a maioria das plantas. Sendo que apenas as amostras PAN 5P ($570 \text{ mg Zn kg}^{-1}$), PAN 9P ($416 \text{ mg Zn kg}^{-1}$) e PAN 10P ($328 \text{ mg Zn kg}^{-1}$) (Quadro I, Anexo V) ultrapassam o limite de toxicidade de $300 - 400 \text{ mg kg}^{-1}$ (Varennes, 2003).

De acordo com Varennes (2003) o Al é absorvido pelas plantas em teores que podem atingir $50-200 \text{ mg Al kg}^{-1}$ de matéria seca na parte aérea. Assim, apesar dos elevados valores de Al total observados no solo (65524 mg kg^{-1}) e disponível ($38,7 \text{ mg kg}^{-1}$ – solução DTPA), os valores médios observados na parte aérea ($130,2 \text{ mg kg}^{-1}$) estão dentro do considerado normal.

Nos solos colhidos na área em estudo, as concentrações de As quer totais (680 mg kg^{-1}), quer disponíveis ($2,10 \text{ mg kg}^{-1}$) ultrapassam os valores, considerados tóxicos para a generalidade das plantas, indicados por Srivastava & Gupta (1996) ($25 - 100 \text{ mg kg}^{-1}$ para o As total e 2 mg kg^{-1} para o As disponível). Não obstante, nas plantas amostradas os teores de As ($1,36 \text{ mg kg}^{-1}$) encontram-se abaixo do limiar de toxicidade para as plantas ($5 - 20 \text{ mg kg}^{-1}$, Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

A concentração média de W ($0,59 \text{ mg kg}^{-1}$) encontrada em raminhos e folhas de medronheiro nas Minas da Panasqueira é relativamente menor do que as obtidas, também numa mina de wolframite, por Pyatt & Pyatt (2004), quer em ramos e folhas novas ($1,3 \text{ mg kg}^{-1}$), quer em ramos e folhas velhas ($2,7 \text{ mg kg}^{-1}$) de *Eucalyptus melanophloia*, sendo que as concentrações totais deste elemento no solo são muito inferiores ($24,7 \text{ mg kg}^{-1}$) às obtidas nos solos da Panasqueira ($138,21 \text{ mg kg}^{-1}$).

Koutsospyros *et al.* (2005) indica que a acumulação de W pelas plantas aumenta na mesma proporção da sua concentração no solo, desde valores de $0,1$ até $10\,000 \text{ mg kg}^{-1}$, no entanto na Panasqueira, não se verificou qualquer correlação no que se refere ao conteúdo total de W no solo e o total absorvido deste elemento pelo medronheiro.

Apenas as amostras PAN 9P, 10P, 11P e 12P ultrapassam a concentração limite de detecção do aparelho em W (l.d. = $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$), atingindo um máximo na amostra PAN 9P

(3,4 mg W kg⁻¹), que corresponde a um medronheiro colhido num solo desenvolvido sobre uma escombreira relativamente recente com claros vestígios de lamas resultantes do tratamento na ETA da Mina da Panasqueira. Além disso, a máxima concentração da fracção disponível (71,17 mg W kg⁻¹ – solução DTPA) nos solos ocorre também nesta amostra (PAN 9S - Quadro I, Anexo V).

A concentração de Pb na parte aérea dos medronheiros (0,41 mg kg⁻¹) encontra-se abaixo da gama de valores de referência (5 – 10 mg kg⁻¹, Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

Nas plantas amostradas, os teores de Cd (1,04 mg kg⁻¹) são superiores aos considerados toleráveis pelas culturas (0,05 – 0,5 mg kg⁻¹, Kabata-Pendias & Pendias, 2001), atingindo um máximo de 12,9 mg kg⁻¹ também na amostra PAN 9P.

7.2. Raízes

No Quadro 13, apresenta-se a descrição estatística da concentração total do Al, Mn, Fe, Cu, Zn, As, W, Pb, Cd, K, Na, Mg, Ca, Sr e Ti nas raízes do medonheiro.

A absorção de Cu (r=0,86, o coeficiente r refere-se ao coeficiente de Pearson), W (r=0,88) e As (r=0,83) pelas raízes da planta está correlacionada positivamente com o teor total dos mesmos elementos no solo.

No que se refere à correlação entre as fracções disponíveis e o conteúdo dos elementos nas raízes conclui-se (Anexo IV): há correlações positivas entre o teor de Al na fracção disponível e extraída com Nitrato de Cálcio (r=0,84) e com DTPA (r=0,73); o Cu apresenta correlações positivas entre a fracção disponível segundo as soluções extractantes DTPA (r=0,86) e Acetato de Amónio (r=0,78), com o conteúdo deste elemento acumulado nas raízes; o W apresenta correlações positivas entre as soluções extractantes DTPA e Acetato de Amónio com o conteúdo nas raízes (r=0,82); o Cd apresenta uma correlação positiva entre o teor disponível para as duas soluções extractantes (DTPA e Nitrato de Cálcio), tendo-se obtido melhor correlação (r=0,99) com a solução extractantes Nitrato de Cálcio; mas, pelo contrário, o As apresenta uma correlação negativa entre a fracção disponível (Nitrato de Cálcio) e o conteúdo existente nas raízes (r=-0,80).

Quadro 13 – Descrição estatística da concentração total de elementos nas raízes do *Arbutus unedo*.
Concentração dos elementos em mg kg⁻¹.

Estatística	Al	Mn	Fe	Cu	Zn	As	W	Pb	Cd	K	Na	Mg	Ca	Sr	Ti
Máx.	516,00	149,00	300,00	18,80	74,00	11,00	1,60	2,60	2,21	4200,00	1700,00	1400,00	2000,00	13,70	4,00
Min.	77,00	16,20	100,00	2,00	6,00	<1,00*	<0,5*	0,80	0,14	1200,00	<100,00*	300,00	<1000,0*	3,60	2,00
Média Geom.	253,19	62,10	151,31	5,18	25,33	2,84	0,44	1,34	0,59	1851,27	226,77	679,32	707,11	6,71	2,40
Mediana	307,00	76,85	150,00	4,00	37,00	<1,00*	<0,5*	1,30	0,49	1450,00	<100,00*	700,00	<1000,0*	6,85	2,00
Dev. Padrão	163,44	44,25	81,65	8,05	28,75	4,48	0,59	0,61	0,95	1275,02	650,38	473,29	605,53	3,72	0,84

* Limite de detecção

Os elementos químicos têm como principais meios de entrada nas plantas, a absorção pelas raízes e folhas, ocorrendo para a generalidade das plantas uma maior concentração,

principalmente dos metais pesados nas raízes do que na parte aérea (Varenes, 2003).

A Figura 20 é representativa da percentagem translocada para a parte aérea do medronheiro (raminhos e folhas) de alguns elementos, em relação à quantidade que é absorvida na sua totalidade (raminhos e folhas + raízes).

A concentração de Ca absorvida pelo medronheiro é translocada para a parte aérea na quase totalidade (91,6 %). O mesmo acontece no caso do K (80,2 %), Sr (80,7 %), Zn (79,8 %) e Mg (76,6 %). O cádmio (63,7 %) é absorvido e translocado numa proporção maior do que a que permanece nas raízes.

O sódio absorvido permanece nas raízes, ocorrendo uma translocação para a parte aérea de apenas 18,87 %. O chumbo (23,23 %), Al (33,95 %), Fe (30,14 %), As (32,47 %) e Cu (40,53 %) também apresentam maior concentração nas raízes. No caso do Mn, W e Ti a translocação para a parte aérea dá-se na mesma proporção da que permanece nas raízes (≈ 50 %).

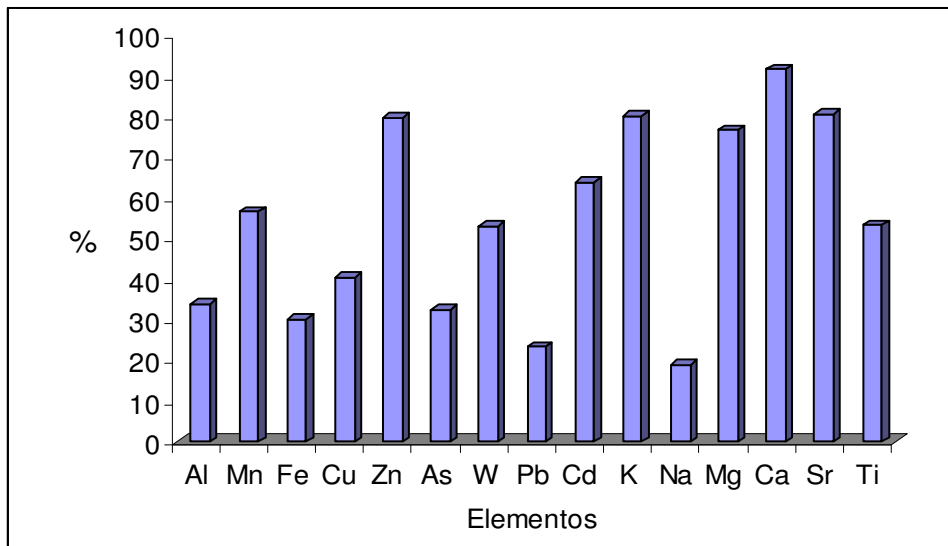


Figura 20 – Percentagem absorvida (%) e translocada para a parte aérea, em relação à totalidade da concentração absorvida pelas plantas (medronheiros).

De acordo com Mendez & Maier (2008), o medronheiro parece ser uma espécie a considerar para a realização de fitoestabilização, no que se refere à relativamente maior concentração de Fe, Al, Pb, As e Cu acumulado nas raízes (Quadro II, Anexo V).

No entanto, a elevada quantidade de Cd absorvida e translocada para a parte aérea, não invalida o medronheiro como potencial espécie vegetal para a fitoestabilização, uma vez que apesar disso, a concentração de Cd pode não constituir perigo para os sistemas biológicos, e consequente contaminação da cadeia alimentar. A concentração média de Cd acumulada na parte aérea foi de $1,04 \text{ mg kg}^{-1}$, não excedendo o valor considerado limite tóxico para o gado de 10 mg kg^{-1} (Mendez & Maier, 2008). No entanto, uma das amostra de raminhos e folhas (PAN 9P) apresentava valor superior ao considerado tóxico para o gado, com $12,9 \text{ mg Cd kg}^{-1}$, isto

devido provavelmente ao conteúdo total e a fracção disponível (DTPA) do seu substrato ser excepcionalmente elevado (79 e 41,88 mg Cd kg⁻¹, respectivamente). Daí que ocorra uma boa correlação positiva (Anexo IV) entre o teor total ($r=0,98$) e fracção disponível (DTPA, $r=0,99$ e Acetato de Amónio, $r=0,96$) de Cd, com a concentração total deste elemento no medronheiro (raminhos/folhas + raízes).

Também ocorre uma correlação positiva ($r=0,73$) entre a fracção disponível de Al (Nitrato de Cálcio) e a concentração total deste elemento na planta (raminhos/folhas + raízes) (Anexo IV).

7.3. Coeficiente de Transferência e Coeficiente de Bioacumulação

Calcularam-se os coeficientes de transferência solo-planta ($TC = \frac{[Elemento]_{na\ parte\ aérea\ da\ planta}}{[Elemento]_{total\ no\ solo}}$) e o coeficiente de bioacumulação ($BC = \frac{[Elemento]_{na\ parte\ aérea\ da\ planta}}{[Elemento]_{na\ fracção\ disponível\ no\ solo}}$) (Abreu *et al.*, 2008 b) que se apresentam, respectivamente, no Quadro 14 e Quadros 15, 16 e 17. O TC avalia a transferência de um elemento do solo para a planta e representa a capacidade de uma espécie vegetal em acumular um dado elemento. Valores de $TC > 1$ indicam que a planta em causa é acumuladora desse elemento. Este coeficiente pode também ser um indicador indirecto da quantidade biodisponível desse elemento no solo (Abreu *et al.*, 2008 b).

Nenhuma das plantas pode ser considerada acumuladora dos elementos analisados, pois que para a maioria das amostras o valor de TC é inferior à unidade. Apesar de para o Cd se ter obtido uma boa correlação entre o teor total deste elemento e a fracção absorvida e translocada para a parte aérea da planta ($r=0,94$, coeficiente de Pearson), não se pode considerar a planta como acumuladora deste elemento uma vez que apenas três amostras apresentam $TC > 1$.

Quadro 14 - Coeficiente de Transferência solo-planta – TC ($\frac{[planta]}{[total\ solo]}$) para o *Arbutus unedo* nas diferentes amostras.

Amostra	Al TC	Mn TC	Fe TC	Cu TC	Zn TC	As TC	W TC	Pb TC	Cd TC
PAN 1	0,001	0,049	-	0,035	0,163	-	-	0,003	0,371
PAN 2	0,003	0,139	-	0,053	0,345	0,013	-	0,007	0,467
PAN 4	0,002	0,046	-	0,004	0,324	-	-	0,003	0,303
PAN 5	0,004	0,623	-	0,017	2,426	-	-	0,006	2,245
PAN 6	0,002	0,090	-	0,008	0,437	-	-	0,001	0,411
PAN 7	0,003	0,076	-	0,017	0,242	-	-	0,004	1,283
PAN 9	0,002	0,013	0,003	0,001	0,034	0,002	0,006	0,009	0,163
PAN 10	0,003	2,116	0,002	0,009	0,726	0,001	0,003	0,008	0,260
PAN 11	0,003	0,491	0,006	0,058	0,398	0,014	0,056	0,046	0,363
PAN 12	0,001	0,450	0,003	0,048	0,528	0,010	0,057	0,025	1,233
PAN 13	0,001	0,264	-	0,033	0,179	0,009	-	0,013	0,557
PAN 14	0,001	0,125	-	0,018	0,146	-	-	0,020	0,522
PAN 15	0,002	0,010	-	0,004	0,359	0,000	-	0,005	0,419

(-) valores abaixo do limite de detecção

Sendo o W o principal elemento explorado nas Minas da Panasqueira e em virtude de escassez de dados referentes aos teores nas plantas, comparou-se o valor de TC do medronheiro com o referido por Pyatt & Pyatt (2004) que estudou a *Calluna vulgaris* numa antiga mina de volframite na Austrália. O valor médio de TC do medronheiro (0,033) é inferior ao calculado para a *Calluna vulgaris* (TC =0,106). Estas diferenças são provavelmente devidas a especificidades de cada espécie vegetal em causa.

O BC reflecte a capacidade de absorção da planta, a partir do solo quando o elemento se encontra na forma disponível. Valores de BC > 1 indicam que a planta em causa é tolerante ao elemento, ou seja representa o nível de tolerância da planta ao elemento potencialmente tóxico (Abreu *et al.*, 2008 b).

Apesar da solução DTPA ser considerada por Lindsay & Norvell, (1978) como a que melhor se correlaciona com a absorção dos elementos pela generalidade das plantas, entendeu-se calcular este índice para as três fracções disponíveis do solo (Solução de DTPA, Acetato de Amónio e Nitrato de Cálcio).

Embora se tenha obtido uma boa correlação (que deixa de ser significativa com a retirada de um possível *outlier*) entre a concentração de Cd extraído com a solução de DTPA e os teores deste elemento na planta ($r=0,98$), não se verifica a existência de bioacumulação na mesma, uma vez que o BC (Solução de DTPA) foi sempre inferior à unidade (Anexo IV).

Apesar de não de verificar qualquer correlação entre a fracção disponível de Mn e Zn e os seus conteúdos nas amostras de plantas, não quer dizer que estes elementos não sejam absorvidos pela planta, uma vez que o BC (Solução DTPA) foi superior à unidade na generalidade das amostras. Este facto, só significa que a planta tem outros mecanismos de tornar possível a absorção dos elementos, como sendo através de exudados das raízes, ou pela existência de actividade microbiana (micorrizas) na rizosfera.

Quadro 15 - Coeficiente de Bioacumulação – BC ([planta]/[fracção biodisponível no solo, segundo o método DTPA]) para o *Arbutus unedo* nas diferentes amostras.

DTPA	Al	Mn	Fe	Cu	Zn	As	W	Pb	Cd
Amostra	BC	BC	BC	BC	BC	BC	BC	BC	BC
PAN 1	0,106	2,014	-	0,907	2,915	-	-	0,054	nd
PAN 2	0,230	2,684	-	1,095	6,206	-	-	0,111	nd
PAN 4	0,771	1,541	-	0,025	1,828	-	-	0,088	nd
PAN 5	0,675	6,899	-	0,120	13,506	-	-	0,050	nd
PAN 6	20,660	13,958	-	0,357	29,497	-	-	0,113	nd
PAN 7	0,574	7,580	-	0,698	10,741	-	-	0,032	nd
PAN 9	2,233	0,092	0,128	0,004	0,064	-	0,048	0,133	0,308
PAN 10	0,364	12,493	0,047	0,024	1,204	0,032	-	0,040	0,341
PAN 11	0,361	3,003	0,175	0,261	0,935	-	-	0,211	-
PAN 12	0,223	2,075	0,093	0,222	1,839	-	-	0,095	-
PAN 13	0,139	4,659	-	0,647	-	-	-	-	-
PAN 14	0,143	2,125	-	0,317	2,819	-	-	-	-
PAN 15	0,843	0,317	-	0,017	7,970	0,026	-	-	-

(nd) não determinado; (-) valores abaixo do limite de detecção

Os valores de $BC > 1$ (Solução DTPA) referentes ao Mn (Quadro 15) indicam que esta espécie é tolerante a este elemento uma vez que a concentração média absorvida pela parte aérea do medronheiro se encontra dentro da gama de valores de referência ($50-300 \text{ mg kg}^{-1}$, Kabata-Pendias & Pendias, 2001), com excepção da amostra PAN 10P que ultrapassa o nível considerado tóxico para a maioria das plantas (500 mg kg^{-1} , Kabata-Pendias & Pendias, 2001), não se observando no entanto, sinais aparentes de toxicidade. O medronheiro pode também considerar-se como uma espécie tolerante ao Zn, visto que apesar de absorver quantidades elevadas em relação às existentes na forma disponível (DTPA), comprovado pelo $BC > 1$, as concentrações de Zn na generalidade dos raminhos e folhas dos medronheiros estão dentro da gama de valores considerados normais ($25-150 \text{ mg kg}^{-1}$, Varennes, 2003). No entanto, as amostras PAN 5P, 9P e 10P que ultrapassam a concentração considerada limite de toxicidade em Zn ($300-400 \text{ mg kg}^{-1}$, Varennes, 2003) não são as que apresentam BC mais elevado, aliás a amostra PAN 9P que ultrapassa o limiar de toxicidade por apresentar uma concentração de $416 \text{ mg Zn kg}^{-1}$ apresenta o menor valor de coeficiente de bioacumulação (inferior à unidade, com $BC = 0,064$). Ou seja, a planta absorve menos do que o que existe disponível para ser absorvido no solo, e mesmo assim já está com uma concentração que é crítica para a maioria das plantas, o que não quer dizer necessariamente que seja uma concentração crítica para esta espécie vegetal, uma vez que esta planta não apresentava sintomas aparentes de toxicidade. Algumas plantas parecem também ser tolerantes ao Al (PAN 6) e Cu (PAN 2).

Os valores de BC, calculados a partir da fracção disponível extraída com a solução Acetato de Amónio (Quadro 16) referentes ao Al, Mn, Fe, Cu, Zn ultrapassam o valor unitário, na quase totalidade das amostras (possíveis de calcular), sendo por isso, indicação da provável tolerância do medronheiro aqueles elementos no solo, tal como tinha sido já indicado, com excepção do Al, Cu e do Fe, através do cálculo do BC com os valores da solução DTPA.

Quadro 16 - Coeficiente de Bioacumulação – BC ($[\text{planta}]/[\text{fracção biodisponível no solo, segundo o método Acetato de Amónio}]$) para o *Arbutus unedo* nas diferentes amostras.

Amostra	Al BC	Mn BC	Fe BC	Cu BC	Zn BC	As BC	W BC	Pb BC	Cd BC
PAN 1	7,678	3,081	-	7,278	16,553	-	-	0,684	nd
PAN 2	8,933	4,160	-	8,030	37,920	-	-	-	nd
PAN 4	49,462	1,952	-	0,174	3,796	-	-	-	nd
PAN 5	31,734	8,141	-	1,088	32,037	-	-	0,505	nd
PAN 6	134,358	16,986	-	2,174	108,086	-	-	-	nd
PAN 7	39,905	5,655	-	5,561	46,440	-	-	0,362	nd
PAN 9	247,341	-	7,691	0,026	0,179	-	0,156	-	0,340
PAN 10	-	-	2,126	0,286	3,077	-	-	-	0,961
PAN 11	-	-	7,317	-	4,512	-	-	-	-
PAN 12	-	-	3,676	-	7,401	-	-	-	-
PAN 13	-	-	-	-	41,137	-	-	-	-
PAN 14	-	-	-	-	15,374	-	-	-	-
PAN 15	-	-	-	0,075	32,468	-	-	-	-

(nd) não determinado; (-) valores abaixo do limite de detecção

Apesar de ocorrer correlação (Anexo IV) positiva ($r=0,98$) entre a fracção de Cd disponível (Acetato de Amónio) no solo e a sua concentração na parte aérea das plantas, não se observa bioacumulação do elemento. De facto, a tolerância desta espécie ao Al, Fe e Cu é comprovada por a concentração média observada nas amostras de raminhos e folhas nunca ultrapassar o limite considerado tóxico para a generalidade das plantas (ponto 7.1.).

Tal como para a solução DTPA, também com a solução de Acetato de Amónio o valor de $BC > 1$ para o Mn e Zn indica a tolerância do medronheiro a estes elementos. Além disso, as plantas não parecem ultrapassar os valores limite de toxicidade para a maioria das plantas.

No Quadro 17 apresentam-se os valores de BC calculados através dos resultados obtidos para a fracção disponível extraída com a solução de Nitrato de Cálcio. O BC relativo ao Mn e Zn, para a maioria das amostras, vem confirmar a tolerância desta espécie vegetal a esses elementos.

Algumas amostras de medronheiro parecem também ser tolerantes Fe e ao Cu como tinha já sido concluído através dos cálculos do BC feitos a partir da fracção disponível dos elementos com a solução de Acetato de Amónio. Relativamente ao Cd apenas duas amostras (PAN 9 e PAN 12) apresentam $BC > 1$.

Apesar de ocorrer correlação (Anexo IV) positiva ($r=0,83$) entre a fracção de Cu disponível (Nitrato de Cálcio) no solo e a sua concentração na parte aérea das plantas, não se observa na maioria das amostras (~70 %) bioacumulação do elemento.

Quadro 17 - Coeficiente de Bioacumulação – BC ($[\text{planta}]/[\text{fracção biodisponível no solo, segundo o método Nitrato de Cálcio}]$) para o *Arbutus unedo* nas diferentes amostras.

Amostra	Al BC	Mn BC	Fe BC	Cu BC	Zn BC	As BC	W BC	Pb BC	Cd BC
PAN 1	0,194	1,028	-	1,166	4,047	-	-	0,345	nd
PAN 2	0,269	1,433	-	1,154	6,480	-	-	0,494	nd
PAN 4	0,655	1,017	-	0,046	1,695	-	-	-	nd
PAN 5	0,392	3,249	-	0,197	11,586	-	-	0,133	nd
PAN 6	0,544	2,526	-	0,175	11,635	-	-	0,191	nd
PAN 7	0,520	2,113	-	0,716	11,986	-	-	0,138	nd
PAN 9	-	0,839	5,749	0,934	5,039	-	-	0,339	2,887
PAN 10	0,450	12,630	0,900	0,040	1,221	-	-	0,064	0,434
PAN 11	0,398	4,316	4,171	1,043	1,169	-	-	0,372	0,768
PAN 12	0,228	1,761	1,370	0,725	1,542	-	-	0,101	3,083
PAN 13	0,272	5,184	-	3,876	4,725	-	-	0,250	-
PAN 14	0,328	3,632	-	1,701	3,649	-	-	0,409	-
PAN 15	0,716	0,597	-	0,024	6,216	-	-	0,311	-

(nd) não determinado; (-) valores abaixo do limite de detecção

Em suma, parece haver concordância entre os diferentes BC calculados no que se refere à provável tolerância do medronheiro ao Mn e Zn uma vez que as três soluções extractantes coincidem na obtenção de BC superior à unidade na quase totalidade das amostras. Assim, o medronheiro parece ser uma espécie indicada para proceder à fitoestabilização de locais contaminados com Mn e Zn.

Apesar da elevada concentração total e disponível (solução DTPA) de Cu, W, Pb e As no solo, esta planta parece não ser acumuladora ou tolerante a esses elementos ($TC < 1$ e $BC < 1$, para a generalidade das amostras), o que não quer dizer que os elementos não tenham ficado retidos nas raízes (59,5 % do Cu, 46,9 % do W, 76,8 % do Pb e 67,5 % do As, absorvidos pelas plantas ficaram retidos nas raízes). Quatro das 14 amostras de medronheiro apresentam no entanto um valor de $BC > 1$ quando este factor foi calculado a partir da fracção disponível de Cu extraído com Acetato de Amónio.

O medronheiro deve ser considerado, conjuntamente com outras espécies vegetais, em programas de fitoestabilização das escombreyras e dos solos contaminados nas Minas da Panasqueira, pelos seguintes factores:

- O teor na parte aérea da planta é relativamente baixo para a generalidade dos elementos químicos considerados, com excepção do Cd. No entanto, mesmo o Cd não excede o limite tóxico para o gado (10 mg kg^{-1}), daí que não constitua perigo para os sistemas biológicos e consequente contaminação da cadeia alimentar;
- O medronheiro não é acumulador, sendo tolerante ao Mn e Zn;
- O ferro, Al, Pb, As e Cu absorvidos pelos medronheiros são acumulados sobretudo nas raízes;
- Os medronheiros apresentam um bom desenvolvimento vegetativo, mesmo em solos desenvolvidos sobre escombreyras ou com influência destas, sendo uma das espécies pioneiras na vegetalização natural das escombreyras.

7.4. Frutos

No Quadro 18 apresenta-se a descrição estatística básica da concentração total do Al, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Sn, W, Pb, K, Ni, Ti, Sr, Ca, Cd, Mg e Na das amostras de frutos (medronhos) maduros.

As amostras de medronhos contêm valores médios (mg kg^{-1}) considerados semelhantes de Sr (4,16), Zn (9,07) e Mn (4,98), quando se comparam com os valores obtidos por Özcan & Haciseferogullari (2007), referentes a 100 amostras deste fruto colhido num local não contaminado na Turquia (Quadro 18). No entanto, as concentrações médias (mg kg^{-1}) de Al (43,88), Cu (2,73) e Ti (2,14) são superiores às obtidas por Özcan & Haciseferogullari (2007). As concentrações médias de As, Ca, Cd, Fe, Mg e Pb nos medronheiros colhidos na Panasqueira são inferiores às dos medronheiros colhidos em solos não contaminados (Özcan & Haciseferogullari, 2007). Refira-se no entanto que o Ca, Fe, Mg e K apresentam concentrações significativamente menores na Panasqueira, o que provavelmente se deve às diferentes características dos solos que constituem o substrato das plantas.

As concentrações de W e As encontradas nos frutos ultrapassam em algumas amostras (Quadro III, Anexo V), as concentrações médias encontradas na parte aérea (raminhos e folhas). Porém, na generalidade das amostras de frutos os teores de Mn, Zn, Pb e Cd são menores do que na parte aérea. Também a concentração média de Mg, Ca, Sr é muito menor

nas amostras de frutos, do que nas respectivas amostras de raminhos e folhas.

Quadro 18 – Descrição Estatística da concentração total de elementos nos frutos do *Arbutus unedo* (medronhos). Concentração dos elementos em mg kg⁻¹.

Estatística	Al	Mn	Fe	Cu	Zn	As	W	Pb	Cd	K	Mg	Ca	Sr	Ti
Máx.	124	28,8	<100,0*	3,2	14	2	0,7	<0,1*	0,08	16000	400	2000	6,3	3
Min.	15	2,9	<100,0*	2,4	7	<1,00*	<0,5*	<0,1*	0,02	5400	300	1000	2,5	2
Média Geom.	43,88	4,98	<100,0*	2,73	9,07	0,79	0,33	<0,1*	0,04	10502,7	318,27	1259,9	4,16	2,14
Mediana	42,5	3,45	<100,0*	2,65	9	<1,00*	<0,5*	<0,1*	0,05	12100	400	1000	5,2	2
Dev. Padrão	45,94	10,3	0	0,31	2,58	0,58	0,19	0	0,02	5013,18	40,82	516,4	1,34	0,41
Özcan & Haciseferogullari (2007)	20,11	4,44	12,15	1,65	8,09	10,58	-	0,51	0,19	14909,1	1315,57	4959,02	5,1	0,16

* Limite de detecção

Com excepção do Cd, não se obtiveram correlações válidas entre os valores dos elementos nos solos (total e fracção disponível) e os valores dos mesmos nos frutos. O cádmio nos medronhos está correlacionado positivamente ($r=0,87$) com o teor total do elemento no solo.

8. Aguardente

Além da análise do conteúdo químico elementar dos frutos, realizou-se a análise química total de alguns elementos em três amostras de aguardente. As amostras de aguardente foram produzidas em 2007, com frutos colhidos nesse ano pela população da zona em estudo.

No Quadro 19 apresenta-se a concentração química total (Al, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Cd, W e Pb) das amostras de aguardente (1Bal, 2Bal, 3Bal).

Quadro 19 – Concentração química total de alguns elementos na aguardente de medronho. Concentração dos elementos em mg L⁻¹.

Amostras	Al	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Cd	W	Pb
1 Bal	<0,05 *	0,002	<0,5 *	<0,05 *	3,266	0,097	0,008	<0,05 *	<0,05 *	0,342
2 Bal	0,097	0,246	0,593	<0,05 *	1,737	6,358	0,010	<0,05 *	<0,05 *	0,395
3 Bal	<0,05 *	0,004	<0,5 *	<0,05 *	8,417	8,328	<0,005 *	<0,05 *	<0,05 *	1,091

* Limite de detecção

Não existindo legislação que defina os limites máximos de metais pesados e outros elementos vestigiais para as aguardentes tomou-se como termo de comparação dos valores de concentração dos elementos obtidos para a aguardente de medronho os níveis de ocorrência média referidos por Catarino *et al.* (2008), os legislados (OIV, 2005) como limite máximo admissível nos vinhos, e o limite máximo admissível para a água potável (Decreto-Lei n.º 243/2000). No entanto, deve ter-se em consideração que as doses aceitáveis de consumo de aguardente são muito menores do que as de ingestão de vinho e água.

Apesar da concentração média do Al nos frutos ($43,88 \text{ mg kg}^{-1}$) colhidos na Panasqueira ser superior à indicada por Özcan & Haciseferogullari (2007) para medronhos colhidos em áreas não contaminadas, apenas a amostra de aguardente – 2Bal apresentava valores de concentração superiores ao limite de detecção, sendo que esta está bastante abaixo dos níveis de ocorrência média nos vinhos ($0,18 - 8,6 \text{ mg L}^{-1}$, Catarino *et al.*, 2008). É também unicamente nesta amostra que o Fe está acima do limite de detecção do aparelho analítico (Quadro 19), não ultrapassando, no entanto, os níveis de ocorrência média nos vinhos de $0,24 - 19,40 \text{ mg Fe L}^{-1}$ (Catarino *et al.*, 2008).

Todas as amostras de aguardente contêm concentrações de As abaixo do limite máximo admissível nos vinhos ($0,2 \text{ mg L}^{-1}$, OIV, 2005). No entanto, as mesmas amostras têm concentrações de As relativamente próximas do limiar máximo admissível ($0,01 \text{ mg L}^{-1}$) para a água potável (Decreto-Lei n.º 243/2001).

A amostra 1Bal apresenta uma concentração baixa de Zn. No entanto, as amostras 2Bal e 3Bal contêm Zn em concentração superiores ao limite máximo permitido deste elemento nos vinhos ($5,0 \text{ mg L}^{-1}$, OIV, 2005) e na água potável ($3,0 \text{ mg L}^{-1}$, Decreto-Lei n.º 243/2001). Estes valores podem ser, provavelmente, o resultado de materiais de Fe galvanizado e latão utilizados no fabrico do alambique.

As amostras 1Bal e 3Bal contêm baixas concentrações de Mn, e apesar da amostra 2Bal conter uma concentração mais elevada ($0,246 \text{ mg L}^{-1}$), esta não ultrapassa os níveis de ocorrência média nos vinhos ($0,15 - 7,84 \text{ mg L}^{-1}$, Catarino *et al.*, 2008). No entanto, esta concentração de Mn já excede os limites máximos admissíveis para a água potável ($0,05 \text{ mg L}^{-1}$, Decreto-Lei n.º 243/2001).

Todas as amostras de aguardente apresentaram concentrações de Ni, Cd e W abaixo do limite de detecção do aparelho analítico ($0,05 \text{ mg L}^{-1}$).

Para a boa qualidade da aguardente de medronho apenas consta na legislação portuguesa como elemento químico limitante o Cu, o que, segundo o Decreto-Lei n.º 238/2000, não deve ser superior a 15 mg L^{-1} . Este limite é muito superior ao legislado para os vinhos ($1,0 \text{ mg L}^{-1}$, OIV, 2005) e para a água potável ($0,002 \text{ mg L}^{-1}$, Decreto-Lei n.º 243/2001). Constata-se que todas as amostras analisadas apresentam uma concentração deste elemento abaixo do limite admissível por Lei para a aguardente de medronho.

Em relação ao Pb verifica-se que todas as amostras de aguardente ultrapassam os níveis de ocorrência média ($1 - 1125 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, Catarino *et al.*, 2008) e o limite máximo admissível ($0,15 \text{ mg L}^{-1}$, OIV, 2005) para os vinhos, bem como a concentração máxima admissível para a água potável ($0,025 \text{ mg L}^{-1}$, Decreto-Lei n.º 243/2001). O excesso de Pb na aguardente pode ser resultado do contacto com materiais contendo Pb, como as soldaduras dos alambiques, materiais de bronze e latão, bombas com corpo de bronze, revestimentos cerâmicos, cápsulas Pb-Sn, garrafas de cristal, etc. (Catarino *et al.*, 2008). Além disso, a baixa concentração de Pb que as amostras de frutos ($\text{l.d.} < 0,1 \text{ mg L}^{-1}$) colhidos em locais contaminados contêm, é

demonstrativa de que o excesso de Pb nas aguardentes é derivado de contaminação exógena função do processo de fabrico da própria aguardente.

Apesar da amostra 1Bal ser a única obtida a partir de frutos colhidos em solos desenvolvidos ou com influência de escombeiras, não é aquela que possui maior concentração de As e de elementos metálicos analisados (Quadro 19). Tal facto indica a baixa influência dos materiais onde crescem os medronheiros, na composição química, em termos de elementos vestigiais, dos frutos e conseqüentemente na aguardente produzida a partir destes.

Os baixos valores de elementos vestigiais nos medronhos e na aguardente apontam para a possibilidade de implementação de uma destilaria de aguardente de medronho, projecto a levar a cabo pela freguesia da Aldeia de São Francisco de Assis e Barroca Grande, sem quaisquer danos para a saúde pública. Este projecto pretende usufruir da existência e abundância desta espécie na zona, fruto das condições climáticas locais. O projecto de construção da destilaria de aguardente de medronho a ser realizado contribuirá para rentabilizar um produto local e para a criação de novos postos de trabalho, numa área do interior do País em que as populações têm oportunidades de emprego limitadas. Este projecto será um contributo para a melhoria das condições económicas e sociais da área da Panasqueira.

VI. Conclusão

Caracterização dos solos

Os solos das Minas da Panasqueira são na sua maioria solos ácidos, com textura Mediana do tipo Franco-Limosa. Estes solos contêm teores relativamente elevados de C orgânico. Os teores de óxidos de Fe totais são elevados para todos os solos, dominando os óxidos de Fe cristalinos sobre os não cristalinos. Os solos da Panasqueira apresentam valores relativamente baixos de Al de troca, P assimilável e N mineral, mas elevados teores de K assimilável.

Composição química elementar dos solos

Estes solos estão contaminados por As, Cd, Cu, Pb e Zn, uma vez que as suas concentrações ultrapassam os VMA e os valores médios normais na crosta terrestre (xistos). Apesar do W não ser referido na Legislação, a sua concentração média (138 mg kg^{-1}) é muito superior à gama de valores considerados normais no solo ($0,5\text{-}83 \text{ mg kg}^{-1}$). Estes contaminantes constituem uma perigosidade acrescida não só pela quantidade em que ocorrem mas, pelo facto de alguns deles (As, Pb, Cd e W) constituírem perigo para a saúde humana.

As elevadas concentrações de elementos nos solos resultam do elevado conteúdo de As, Cu, Zn, Cd e W nas escombreliras, que são muitas vezes o substrato sobre o qual os solos se desenvolvem ou são influenciados pelas águas de escorrência de escombreliras.

Fracção disponível dos elementos vestigiais nos solos

A solução extractante DTPA é a solução que melhor consegue extrair a maioria dos elementos do solo na fracção disponível. Esta fracção está correlacionada positivamente com o teor total no solo de As, Cu, Zn e Cd. A fracção de Mn disponível é extraída de forma mais eficaz pelas soluções de DTPA e Nitrato de Cálcio e está correlacionada positivamente com o teor total de Mn no solo. A fracção disponível (Solução de Acetato de Amónio) de Cd e Cu também está correlacionada com o teor total destes elementos no solo.

Distribuição dos elementos nas várias fases suporte do solo

O Al e o Fe apresentam-se sobretudo associados à fracção residual e óxidos de Fe, estando por isso pouco disponíveis para absorção pelas plantas ou dispersão no meio. O mesmo se verifica para o As com o predomínio deste elemento na forma de óxidos de Fe sobre a fracção residual. Apesar disso, a possibilidade do As passar a ser disponível, poderá ser baixa uma vez que os óxidos de Fe parecem ser bastante eficazes na imobilização deste metalóide. O W associado à sua já conhecida baixa solubilidade, apresenta-se com excepção de duas amostras, na forma residual e óxidos de Fe. O cobre, Mn, Zn e Pb apresentam uma grande variedade de fracções a que estão associados relativamente a cada amostra de solo.

Os solos sujeitos à influência das águas de escorrência de escombrelas, ou das lamas de tratamento da ETA, ou de aluvião da ribeira são as ambientalmente mais problemáticas pois apresentam uma elevada percentagem destes elementos associados às fracções disponíveis e à matéria orgânica.

Actividade enzimática e o impacto da contaminação dos solos

A actividade enzimática para a generalidade das enzimas analisadas (com excepção da Protease) é mais elevada nos solos da rizosfera do medronheiro, do que em solos sem vegetação.

A actividade da Desidrogenase é relativamente baixa. O valor de actividade média de Celulase (solo da rizosfera do medronheiro) é semelhante ao observado em outros trabalhos onde se estudaram solos contaminados.

A actividade média de β -Glucosidade e da Urease nestes solos é inferior a outros solos contaminados com Cu, Pb, Zn, Cd e As. A correlação negativa entre a actividade da Urease e o teor total de W, Pb e As no solo explicam o facto da amostra onde se verificou menor actividade desta enzima ser a que continha maior concentração total no solo de W, Pb, As e Fe.

A actividade média de Protease foi muito baixa em todas as amostras de solo. A actividade média da Fosfatase Ácida nos solos da rizosfera é muito semelhante à obtida em outros trabalhos onde foram analisados solos contaminados em Cu, Pb, Zn, Cd e/ou As.

A actividade das enzimas estudadas parece ser, no geral, influenciada negativamente pelo teor total ou pela fracção disponível dos elementos metálicos e As nos solos. Com excepção do teor disponível de Fe e Pb que parece favorecer a actividade da Celulase e da β -Glucosidade, do teor disponível de Al na actividade da Desidrogenase e de β -Glucosidade, e do teor disponível de Cd na actividade da Desidrogenase.

Dispersão dos elementos pela Ribeira do Bodelhão (sedimentos e águas)

As elevadas concentrações de As, Fe, W, Cd, Zn, Pb, Al e S nos sedimentos da Ribeira de Bodelhão indicam o transporte dos elementos sob a forma particulada e/ou em solução para jusante da mina. Este facto é reforçado pela elevada condutância eléctrica e teor de sulfatos nas águas, após a ETA e até ao Rio Zêzere. O tratamento das águas na ETA parece ser pouco eficaz uma vez que a calagem (comprovada pelo pH) não parece evitar o transporte em solução dos elementos. A água da Ribeira do Bodelhão não deve ser usada para consumo, e o seu uso para rega deve ser feito com precaução.

Contéudo elementar no medronheiro (raminhos e folhas, raízes e frutos)

A maioria das amostras da parte aérea de medronheiro contém valores considerados normais de Na, Mg, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Al e Pb. Os teores de As estão abaixo do limiar de toxicidade para a generalidade das plantas e a concentração média de W absorvida e

translocada é também baixa. Apenas o Cd é translocado para a parte aérea em valores superiores aos considerados toleráveis pelas culturas.

O cálcio, K, Sr, Zn, Mg e Cd é absorvido e translocado para a parte aérea em maior percentagem do que a que permanece nas raízes. Enquanto, que o Na, Pb, Al, Fe, As e Cu se acumulam sobretudo nas raízes.

A generalidade dos elementos analisados nos frutos colhidos nas Minas da Panasqueira ocorre em teores inferiores ou iguais aos observados em medronhos colhidos em solos não contaminados. Apenas ocorrem maiores concentrações de Al, Cu e Ti.

Com excepção do Cd, não se obtiveram correlações entre os valores dos elementos nos solos (total e fracção disponível) e os valores dos mesmos nos frutos. O cádmio existente nos medronhos está correlacionado positivamente ($r=0,87$) com o teor total do elemento nos solos.

Assim, pode concluir-se que as baixas concentrações dos elementos metálicos e As nos frutos não constituem perigo para o seu consumo.

Medronheiro Acumulador e/ou Tolerante

Nenhum medronheiro analisado é acumulador dos elementos metálicos e As pois que o coeficiente de transferência é inferior à unidade ($TC < 1$). Os valores do coeficiente de bioacumulação (BC), superiores à unidade, calculados para as três soluções extractantes dos elementos disponíveis no solo, indicam a provável tolerância do medronheiro ao Mn e Zn.

Aguardente de medronho

Apesar de algumas amostras de aguardente apresentarem concentrações de alguns elementos superiores ao limite máximo admissível nos vinhos e na água potável, a amostra produzida com frutos colhidos em locais contaminados não é a que apresenta maior teor desses elementos. Além disso, a quantidade de aguardente ingerida pelo Homem é consideravelmente inferior ao consumo de vinho e água. O único parâmetro químico limitante na Legislação, que pertence garantir a qualidade da aguardente é o Cu, que nestas amostras se encontra sempre abaixo do limite legislado. Assim não parece haver nenhum inconveniente em produzir aguardente para consumo humano, com frutos colhidos na área onde ocorrem solos contaminados na envolvente às Minas da Panasqueira, pelo que a implementação de um projecto de instalação de uma destilaria de aguardente de medronho na freguesia da Aldeia de São Francisco de Assis e Barroca Grande poderá ser uma realidade.

Considerações Finais

O projecto de investimento na construção da destilaria de aguardente de medronho a ser realizado contribuirá para rentabilizar um produto local e para a criação de novos postos de trabalho. As populações das freguesias mais próximas das minas têm como único meio de sustento o trabalho no campo e as minas, que empregam cerca de 290 pessoas. Assim, numa

zona como esta, situada no interior profundo do País, onde o desenvolvimento económico e social é particularmente desfavorecido, os postos de trabalho que surgirem da instalação da destilaria serão muito bem-vindos.

O medronheiro deve ser usado na fitoestabilização de escombrelras ou de solos contaminados nas Minas da Panasqueira porque o teor na parte aérea da planta é relativamente baixo, para a generalidade das plantas, com excepção do Cd. No entanto, este não excede o limite tóxico para o gado (10 mg kg^{-1}), daí que não constitua perigo para os sistemas biológicos e consequentemente contaminação da cadeia alimentar. Além disso, esta planta deve ser considerada em programas de fitoestabilização em áreas degradadas por não ser uma espécie acumuladora de elementos vestigiais e ser tolerante aos elevados teores de destes elementos nos solos. Esta espécie é considerada pioneira sendo por isso uma mais-valia na vegetação natural das escombrelras, apresentando um bom desenvolvimento vegetativo e permitindo a introdução de outro tipo de vegetação.

O medronheiro consta também do Plano de Ordenamento Florestal da Beira Interior uma vez que este é um arbusto tipicamente mediterrânico com elevada resistência aos fogos, sendo por isso também uma boa aposta, numa zona em que os fogos são frequentes.

Em suma, o medronheiro não só é uma óptima espécie vegetal para diminuir os impactos paisagísticos e ecológicos das escombrelras e solos contaminados, como também pode ser uma fonte de rendimentos alternativos para as populações locais através da instalação de uma destilaria de aguardente de medronho.

VII. Bibliografia

- Abreu, M. M.; Matias, M. J.; Magalhães, M. C. F.; Basto, M. J. (2008). Impacts on water, soil and plants from the abandoned Miguel Vacas copper mine, Portugal. *Journal of Geochemical Exploration*, 96: 161-170.
- Abreu, M.M.; Tavares, M.T.; Batista, M.J. (2008). Potencial use of *Erica andevalensis* and *Erica australis* in phytoremediation of sulphide mine environments: São Domingos, Portugal. *Journal of Geochemical Exploration*, 96: 210-222.
- ACTLABS (2007). Actlabs Group of Companies. Disponível em: <http://www.actlabs.com/>. Acesso em: 06/2007.
- Acosta-Martínez, V.; Cruz, L.; Sitomayor-Ramírez, D.; Pérez-Alegría, L. (2007). Enzyme activities as affected by soil properties and land use in a tropical watershed. *Applied Soil Ecology*, 35: 35-45.
- ADESGAR (s/d). Paisagem da Serra da Gardunha – Geologia e Biodiversidade. ADESGAR. Fundação.
- Adriano, D. C. (1986). Trace Elements in the Terrestrial Environment. Springer-Verlag New York Inc. 533 pp.
- Alef, K. & Nannipieri, P. (1995). Methods in Applied Soil Microbiology and Biochemistry. Academic Press Inc, London. 608 pp.
- Alloway, B. J. (1995). Heavy metals in soils. Blackie Academic & Professional. 368 pp.
- Al, A. T. & Petrunic, B. K. (2004). Mineral/water interactions in tailings from a tungsten mine, Mount Pleasant. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69 (10): 2469-2483.
- Alvarenga, P.; Palma, P.; Gonçalves, A. P.; Baião, N.; Fernandes, R. M.; de Varennes, A.; Vallini, G.; Duarte, E.; Cunha-Queda, A. C. (2008). Assessment of chemical, biochemical and ecotoxicological in mine soil amended with sludge of either urban or industrial origin. *Chemosphere*. doi: 10.1016/j.chemosphere.2008.04.042.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2005). Toxicological Profile for Tungsten. U.S. Department of Health Service. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp186-pdf>. Acesso em: 10/2007.
- Annual Book of ASTM Standards (1976). Water. Part 31. D-1067, Method B. 113 pp.
- APHA (1995). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Washington.
- Arvoresdeportugal (2004). *Arbutus unedo*. Disponível em: <http://arvoresdeportugal.free.fr/IndexArboretum/Ficha%20MedronheiroArbutusunedo.htm> Acesso em: 09/2007.
- Ávila, P. F.; Ferreira da Silva, E.; Salgueiro, A. R.; Farinha, J. A. (2008). Geochemistry and Mineralogy of Mill Tailings Impoundments from the Panasqueira Mine (Portugal): Implications for Surrounding Environment. *Mine Water Environment*. doi 10.1007/s10230-008-0046-4.
- Belyaeva, O. N.; Haynes, R. J.; Birukova, O. A. (2005). Barley yield and soil microbial and enzyme activities as affected by contamination of two soils with lead, zinc and copper. *Biology and Fertility of Soils*, 41: 85-94.
- Benavides, M. P.; Gallego, S. M.; Tomaro, M. L. (2005). Cadmium toxicity in plants. *Brazilian Journal of Plant Physiology*, 17 (1): 21-34.
- Batista, M. J. (2003). Comportamento de elementos químicos no sistema rocha-solo-sedimento-planta na Área Mineira de Neves Corvo: Implicações ambientais. Tese de Doutoramento. Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, Aveiro. 150 pp.
- Barroqueiro, M. (2005). O declínio de Centros Mineiros Tradicionais no Contexto de uma Geografia Industrial em Mudança – As Minas de Aljustrel e da Panasqueira. Tese de Mestrado em Geografia Humana e Planeamento Regional e Local, Lisboa. 113 pp.
- Berti, W. R.; Cunningham, S. D.; Jacobs, L. W. (1997). Sequential Chemical Extraction of Trace Elements: Development and use in remediating contaminated soils. In Contaminated soils, Prost, R. (ed.), 121-131pp. INRA, Paris, France.
- Bremner, J. M. & Mulvaney, C. S. (1982). Nitrogen total. In Methods of Soil Analysis, PAGE, A. L. (ed.). pp. 595-624. Soil Science of América, Madison, USA.
- Botelho da Costa, J. (1999). Caracterização e constituição do solo. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa. 527 pp.

- Calado, C. (2007). A Indústria Extractiva portuguesa - Breve análise da situação actual. Disponível em: http://www.pcp.pt/index.php?option=com_content&task=view&id=29824&Itemid=390. Acesso em: 08/2007.
- Carta de Capacidade de Uso de Solo na escala 1:50 000. Carta 20D (1980). Direcção Geral de Hidráulica e Engenharia Agrícola. Ministério da Agricultura e Pescas. Instituto Geográfico e Cadastral, Lisboa.
- Carta de Solos de Portugal na escala 1:50 000. Carta 20D (1980). Direcção Geral de Hidráulica e Engenharia Agrícola. Ministério da Agricultura e Pescas. Instituto Geográfico e Cadastral, Lisboa.
- Carvalho, D. (2005). *Entrevista*. Empresa de Desenvolvimento Mineiro. Disponível em: <http://www.edm.pt/html/noticia20051109.htm>. Acesso em: 04/2007.
- Catarino, S.; Curvelo-Garcia, A. S.; Bruno de Sousa, R. (2008). Revisão: Elementos Contaminantes nos Vinhos. *Ciência Técnica Vitivinícola*, 23 (1): 2 - 19.
- Cavey, G. & Gunning, D. (2006). Panasqueira Mine – Distrito de Castelo Branco, Portugal. Updated Technical Report. Primary Metals Inc. Orequest, Castelo Branco. 85 pp.
- CCME – Canada Council of Ministers of the Environment (1997). Canadian Environmental Quality Guidelines for the protection of environmental and human health Winnipeg.
- CETESB1 (2008). Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Secretaria de Estado do Meio Ambiente. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/variaveis.asp#cobre>. Acesso em: 03/2008
- CETESB2 (2008). Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Secretaria de Estado do Meio Ambiente. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/variaveis.asp#chumbo>. Acesso em: 03/2008.
- Chao, T. T. (1972). Selective dissolution of manganese oxides from soils and sediments with acidified hydroxylamine hydrochloride. *Soil Science Society of America*, 36: 762 – 768.
- Chaperon, S. & Sauvé, S. (2008). Toxicity interaction of metals (Ag, Cu, Hg, Zn) to urease and dehydrogenase activities in soils. *Soil Biology & Biochemistry*, 39: 2329 – 2338.
- Corrêa de Sá, A.; Naique, R.; Edmundo A. (1999). As Minas da Panasqueira: 100 anos de história mineira. *Boletim das Minas*, 36 (1): 3-22.
- Costa, J.C. (2005). Tipologia Fitossociológica de Portugal - Apontamentos para as aulas de Geobotânica e de Gestão de Ecossistemas do Instituto Superior de Agronomia. Instituto Superior de Agronomia, Departamento de Protecção de Plantas e de Fitoecologia, Lisboa.
- Costa, J.C. (s/d). Apontamentos da disciplina Gestão de Ecossistemas. Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa.
- Decreto-Lei n.º 236/1998. Diário da República, I Série-A n.º 176 de 1 de Agosto de 1998: 3676-3722.
- Decreto-Lei n.º 238/2000. Diário da República, I Série-A n.º 223 de 26 de Setembro de 2000: 5145-5147.
- Decreto-Lei n.º 243/2001. Diário da República, I Série-A n.º 206 de 5 de Setembro de 2001: 5754-5765.
- Decreto-Lei n.º 118/2006. Diário da República, I Série-A n.º 118 de 21 de Junho de 2001: 4380-4388.
- De Endredy, A. S. (1963). Estimation of free iron oxides in soils and clays by photolytic methods. *Clay Mineral Bulletin*, 9: 209-217.
- DGRF (2005). Plano *Regional de Ordenamento Florestal – Beira Interior Norte*. Ministério da Agricultura do Desenvolvimento Rural e das Pescas.
- Dick, R. P. (1988). Influence of long-term residue management on soil enzyme activity in relation to soil chemical properties of a wheat-follow system. *Soil Biology & Biochemistry*, 6: 159-164.
- Dick, R. P. (1994). Soil enzyme activities as indicators of soil quality. In *Defining soil for a sustainable environment*, Doran, J. W.; Coleman, D. C.; Bezdiecek, D. F.; Stewart, B. A. (eds.), pp. 3-21. SSSA Spec, Madison, USA.
- Dick, R.P. & Bandick, A. K. (1999). Field management effects on soil enzyme activities. *Soil Biology & Biochemistry*, 31: 1471-1479.
- Dinis da Gama, C.; Navarro, V. T.; Lopes L.; Nobre E. (2002). Interpretação Geomecânica de Subsidiência na Mina da Panasqueira. *8º Congresso Nacional de Geotecnia*, Lisboa.

- Disponível em: <http://cegeo.ist.utl.pt/html/investiga/geomecanica.pdf>. Acesso em: 05/2007.
- DN (2006). Extracção nas minas de Aljustrel arranca em 2008 e cria 347 empregos. Diário de Notícias, Terça, 16 de Maio de 2006, Lisboa.
- DNsapo (2006). Accionistas da Somincor realiza fusão com grupo sueco. Disponível em: http://dn.sapo.pt/2006/08/22/economia/accionista_somincor_realiza_fusao_gr.html. Acesso em: 01/2009.
- Eivazi, F. & Tabatabai, M. A. (1988). Glucosidades and galactosidases in soils. *Soil Biology Biochemistry*, 20: 601-606.
- Égner, H.; Riehm, H.; Domingo, W.R. (1960). Untersuchungen uber die chemische boden: Analyse als grundlage fur die beurteilung der nährstoffzustandes der boden. II. Chemische extraktions, methoden zur phosphor, und kaliumbestimmung. *Kunigl. Lantbrukshoegst*, 26: 199-215.
- El Khatib, E. A.; Banner, O. L.; Wright, R. J. (1984). Arsenite sorption and desorption in soils. *Soil Science Society of American Journal*, 48: 1025-1030.
- Faria, M. S.; Lopes, R. J.; Malcato, J.; Nogueira, A. J. A.; Santos, A. M. V. M. (2008). In situ bioassays with *Chironimus riparius* larvae to biomonitor metal pollution in rivers and to evaluate the efficiency of restoration measures in mine areas. *Environmental Pollution*, 151: 213-221.
- Fernandes, M. L. (1987). Alguns aspectos do estado e dinâmica do Fósforo no Solo. Relatório de Trabalho de Fim de Curso. Universidade Técnica de Lisboa – Instituto Superior de Agronomia, Lisboa. 180 pp.
- Ferreira, M. I. (2004). Atlas Geoquímico dos Solos de Portugal Continental. Tese de Doutoramento. Universidade de Aveiro, Departamento de Geociências, Aveiro. 232 pp.
- Gil-Sotres, F.; Traasar-Capedo, C.; Leirós, M. C.; Seoane, S. (2005). Different approaches to evaluating soil quality using biochemical properties. *Soil Biology and Biochemistry*, 37: 877-887.
- Hinojosa, M. B.; Carreira, J. A.; Rodríguez-Maroto, J. M.; Garcia-Ruiz, R. (2008). Effects of pyrite sludge pollution on soil enzyme activities: Ecological dose-response model. *Science of Total Environment*, 396: 89-99.
- Hope, C. F. A. & Burns, R. G. (1987). Activity, origins and location of cellulase in a silt loam soil. *Biology and Fertility of Soils*, 5: 164-170.
- INAG, (1958-1980). Dados Meteorológicos do Fundão. Instituto da Água. Disponível em: <http://www.inag.pt/>. Acesso em: 08/2007.
- INE (1991 e 2001). População. Disponível em: http://www.ine.pt/xportal/xmain?xpid=INE&xpgid=ine_principindic. Acesso em: 08/2008.
- Iyyemperumal, K. & Shi, W. (2008). Soil enzyme activities in two forage systems following application of different rates of swine lagoon effluents or ammonium nitrate. *Applied Soil Ecology*, 38: 128-136.
- Johannesson, K. H.; Lyons, W. B.; Graham, E. Y.; Welch, K. A. (2000). Oxyanion concentrations in eastern Sierra Nevada Rivers 3. Boron, molybdenum, vanadium, and tungsten. *Aquatic Geochemistry*, 6 (1): 19-46.
- Jornal do Fundão (2007). Japoneses já controlam as Minas. Disponível em: <http://semanal.jornaldofundao.pt/index.asp?idEdicao=504>. Acesso em: 10/2007.
- Kabata-Pendias, A. (2004). Soil-plant transfer of trace elements – an environmental issue. *Geoderma*, 122: 143-149.
- Kabata-Pendias, A. & Pendias, H. (2001). Trace Elements in Soils and Plants. 3rd edition. CRC Press. Boca Raton. FL. 431 pp.
- Kandeler, E. (1996). Protease activity. In *Methods in Soil Biology*, Schinner, F.; Ohlinger, R.; Kandeler, E.; Margesin, R. (eds.), pp. 165–168. Springer-Verlag, Berlin, Alemanha.
- Kandeler, E. & Gerber H. (1988). Short-term assay of soil urease activity using colorimetric determination of ammonium. *Biology and Fertility of Soils*, 6: 68–72.
- Koutsospyros, A.; Braidia, W.; Christodoulatos, C.; Dermatas, D.; Strigul, N. (2005). A review of tungsten: From environmental obscurity to scrutiny. *Journal of Hazardous Materials*, 136: 1-19.
- Ladd, J. N. & Butler, J. H. A. (1972). Short-term assays of soil proteolytic enzyme activities using proteins and derivatives as substrates. *Soil Biology & Biochemistry*, 4: 19-30.

- Leal, Pe M. (2004). *As Minas da Panasqueira – Vida e História. Ano de 1945*. Câmara Municipal da Covilhã, Covilhã. 176 pp.
- Levinson, A. A. (1980). *Introduction to Exploration Geochemistry*. Applied Publishing Ltd, Wilmette. 924 pp.
- Lindsay, W. L. & Norvell, W. A. (1978). Development of DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Science Society of America Journal*, 42: 421-428.
- Loureiro, S.; Nogueira, A. J. A.; Soares, A. M. V. M. (2007). A microbial approach in soil from contaminated Mine áreas: The Jales Mine (Portugal) case study. *Fresenius Environmental Bulletin*, 16 (12b): 1648-1654.
- McLatchey, G. P. & Reddy, K. R. (1998). Regulation of organic matter decomposition and nutrient release in a wetland soil. *Journal of Environmental Quality*, 27: 1268-1374.
- Magalhães, C. (1994). O Metanol nas aguardentes bagaceiras. Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real.
- Makoi, J. H. J. R. & Ndakidemi, P. A. (2008). Selected soil enzymes: Examples of their potential roles in the ecosystem. *African Journal of Biotechnology*, 7 (3): 181-191.
- Martins, A. N. & Jesus J. P. (1997). Medronhos verdes podem ou não usados no processamento de destilados. Actas do 3º Encontro de Química de Alimentos, Alimentação Mediterrânica. Federação Europeia de Sociedade de Química, Universidade do Algarve, Escola Superior de Tecnologia, Faro. 55 pp.
- Megharaj, M.; Vig, K.; Sethunathan, N.; Naidu, R. (2002). Bioavailability and toxicity of cadmium to microorganisms and their activities in soil: a review. *Advances in Environmental Research*, 8: 121-135.
- Mendez, O. M. & Maier, R. M. (2008). Phytoestabilization of Mine Tailings in Arid and Semiarid Environments – An Emerging Remediation Tchenology. *Environmental Health Perspectives*. 116 (3): 278-282.
- Mengel, K. & Kirkby, E. A. (1982). *Principles of plant nutrition*. Worblanfe-Bem, International Potash Institute. 655 pp.
- MinisCultura (s/d). Geomorfologia do Rio Zêzere. Disponível em: <http://www.ipa.min-cultura.pt/pubs/TA/folder/46/ta46015.pdf>. Acesso em: 05/2008.
- Moreira, F. R. & Moreira, J. (2004). A cinética do chumbo no organismo humana e a sua importância para a saúde. Disponível em: www.scielo.br/pdf/csc/v9n1/19834.pdf. Acesso em: 06/2008.
- Moreno, J. L.; Hernández, T.; Garcia, C. (1999). Effects of a cadmium-contaminated sewage-sludge composto n dynamics of organic matter and microbial activity in a arid soil. *Biology and Fertility of Soils*, 28: 230-237.
- Nacional Academy of Sciences (1974). *Recommended Dietary Allowances*, Ed. 8. Washinton, DC. Disponível em: http://books.nap.edu/openbook.pHp?record_id=9194&page=22. Acesso em: 10/2008.
- Navarro, J. N. (2003). Efeito do Tratamento do Solo e da Adição de Resíduos Orgânicos na Actividade Enzimática de Desidrogenases. Relatório do Trabalho de Fim de Curso de Engenharia Agronómica. Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior de Agronomia, Lisboa. 45 pp.
- NAUTILUS, (s/d). Cobre. Disponível em: <http://nautilus.fis.uc.pt/st2.5/scenes-p/elem/e02940.html>. Acesso em: 09/2008.
- Noronha, J.P.C. (2001). *Metabolitos Secundários do Fruto de Arbutus unedo L. (Medronho)*. Dissertação de Doutoramento em Química. Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologias, Lisboa. 77 pp.
- OIV (2005). *Recueil des methods internationales d'analyse des vins et des môuts*. Organisation International de la Vigne et du Vin, Paris. 886 pp.
- Oscarson, D. W.; Uhaung, P. M.; Defoffe, C.; Herdillon, A. (1981). Oxidative power of Mn (IV) and Fe (III) oxides with respect to As (II) in terrestrial and aquatic environments. *Nature*, 191: 50-51.
- Özcan, M. M. & Haciseferogullari, H. (2007). The Strawberry (*Arbutus unedo L.*) fruits: Chemical composition, physical properties and mineral contents. *Journal of Food Engineering*, 78: 1022-1028.

- PortalDoGoverno (2003). Privatização da Somincor. Disponível em: http://www.portugal.gov.pt/Portal/PT/Governos/Governos_Constitucionais/GC15/Ministerios/MEc/Comunicacao/Notas_de_Imprensa/20031117_MEc_Com_Somincor.htm. Acesso em: 09/2007.
- Póvoas, I. & Barral, M.F. (1992). Métodos de Análise de Solos. Série de Ciências Agrárias. Instituto de Investigação Científica Tropical. Ministério do Planeamento e da Administração do Território, Secretaria de Estado da Ciência e Tecnologia, Lisboa. 61 pp.
- Pyatt, F. B. & Pyatt, A. J. (2004). The bioaccumulation of tungsten and copper by organisms inhabiting metalliferous areas in North Queensland, Australia: An evaluation of potential health implications. *Journal of Environmental Health Research*, 3 (1): 13-18.
- Relatório do Projecto de Cartografia de Risco de Incêndio Florestal CRIF-2ª Fase (1997). Disponível em: <http://snig.igeo.pt/Portugues/Apps/Crif/relatorios/covilha/Covilha.html>. Acesso em: 08/2007.
- Sanitary Russian and Worm of Russian Federation (1996). Moscow. Disponível em: <https://www.gtap.agecon.purdue.edu/resources/download/2393.pdf>. Acesso em: 05/2007.
- Santos, E. (2006). Conteúdo Geológico e mineralógicos em projectos de reabilitação geoturística associados à actividade mineira: O Projecto RIO/ «Lavaria de Cabeço do Pião, Minas da Panasqueira»; «Roteiros Turísticos» e «Percurso Pedestres na Serra da Gardunha». Curso de Especialização Pós-Graduada, em Geologia Aplicada. Faculdade de Ciências, Departamento de Geologia, Universidade de Lisboa, Lisboa. 185 pp.
- Schwertmann, U. (1964). Differenzierung der Eisenoxides des Bodens. *Planzenernahrung Düngung Bodenkund*, 105 (3): 194-202.
- Schollenberger, C. J. & Simon, R. H. (1945). Determination of exchange capacity and exchangeable bases in soil-ammonium acetate method. *Soil Science*, 59: 13-24.
- Silva, J. S. (2007). Árvores e Florestas de Portugal. Do Castanheiro ao Teixo. As outras espécies florestais. Fundação Luso-Americana, Público, Liga de Protecção da Natureza, Lisboa. 45 pp.
- Srivastava, P. C. & Gupta, U. C. (1996). Trace Elements in Crop Production. Science Publishers Inc., USA. 356 pp.
- State Russian Committee for Fishing (1999). Order#96, dd28 Apr.1999. Moscow. Disponível em: http://www.gt-russia.com/en/hunting_fishing/?gclid=CKWk1-On_JcCFQc7EAodqwe6CQ. Acesso em: 05/2007.
- StatSoft, Inc. (2001). STATISTICA 6.1 – Data Analysis Software System. Disponível em: www.sotatsoft.com. Acesso: 5/2008.
- Summer, M. E. & Miller, W. P. (1996). Cation exchange capacity and exchange coefficients. In *Methods of Soil Analysis*, Bartel, J.M (ed.). Part 3. Chemical Methods. 1201-1230 pp. Soil Science of America, Madison, USA.
- Tabatabai, M. A. (1994). Soil enzymes. In *Methods of Soil Analysis*, Weaver, R. W.; Angel, J. S.; Bottomley, P. S. (eds.). Parte 2 – Microbiological and Biochemical Properties. pp. 775-883. SSSA. Soil Science Society of America, Madison, USA.
- Tabatabai, M. A. & Bremmer, J. M. (1969). Use of p-nitrophenyl phosphate for assay of soil phosphatase activity. *Soil Biology Biochemistry*, 1: 301-307.
- Tejada, M.; Moreno, J. L.; Hernández, M. T.; Garcia, G. (2008). Soil amendments with organic wastes reduce the toxicity of nickel to soil enzyme activities. *European Journal of Soil Biology*, 44: 129-140.
- Thadeu, D. (1951). Geologia do Couto Mineiro da Panasqueira. *Comunicações dos Serviços Geológicos de Portugal*, 32: 5-64.
- Tinsley, J. (1956). The extraction of organic matter from soils with formic acid. *Transactions International Congress of Soil Science*, Paris. 541-546 pp.
- Tripathi, S.; Chakraborty, A.; Chakrabarti, K.; Bandyopadhyay, B. K. (2007). Enzyme activities and microbial biomass in coastal soils of India. *Soil Biology & Biochemistry*, 39: 2840-2848.
- Udawatta, R. P.; Kremer, R. J.; Adamson, B. W.; Anderson, S. H. (2008). Variation in soil aggregate stability and enzyme activities in a temperate agroforestry practice. *Applied Soil Ecology*, 39: 153-160.
- Yang, L.; Li, T.; Li, F.; Lemcoff, J. H.; Cohen, S. (2008). Fertilization regulates soil enzymatic activity and fertility dynamics in a cucumber field. *Scientia Horticulturae*, 116: 21-26.

- Varenes, A. (2003). *Produtividade dos Solos e Ambiente*. Escolar Editora, Lisboa. 465pp.
- Varenes, A. (2006). *Apontamentos da Disciplina – Monitorização de Ecossistemas*. Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa.
- Varenes, A. & Queda, C. (2005). Application of an insoluble polycrylate polymer to copper-contaminated soil enhances plant growth and soil quality. *Soil Use and Management*, 21: 410-414.
- Wilson, B. & Pyatt, B. F. (2006). Bio-availability of tungsten in the vicinity of an abandoned mine in the English Lake District and some potencial health implications. *Science of Total Environment*, 370: 401-408.
- Wikipédia1, (2008). Chumbo. Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Chumbo>. Acesso em: 05/2008.
- Wikipédia2, (2008). Aguardente. Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Medronheiro>. Acesso em: 04/2008.