

AVALIAÇÃO DE METAIS PESADOS EM *PINUS ELLIOT* PRESENTE EM ÁREA DE REJEITO DE MINERAÇÃO DE COBRE NO RIO GRANDE DO SUL, BRASIL

THAYS FRANÇA AFONSO¹; CAROLINA F. DEMARCO²; DIENIFER BUNDE³;
MARCELA DA SILVA AFONSO⁴; ADELIR JOSÉ STRIEDER⁵; ROBSON
ANDREAZZA⁶

¹Universidade Federal de Pelotas – thaysfonso@hotmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – carol_demarco@hotmail.com

³Universidade Federal de Pelotas – dieniferbbunde@gmail.com

⁴Universidade Federal de Pelotas – marcelamafonso@yahoo.com.br

⁵Universidade Federal de Pelotas – adelirstrieder@outlook.com

⁶Universidade Federal de Pelotas – robsonandreazza@yahoo.com.br

1. INTRODUÇÃO

A importância da exploração de minerais metálicos e metáis pesados como Au, Pb, Zn, Ag, Cu, Cr e Ni vai além do caráter econômico, pois são eles imprescindíveis à manutenção da qualidade de vida e aos avanços tecnológicos da sociedade moderna, porém os impactos da exploração inadequada desses minerais refletem em níveis elevados de metáis no solo, ar ou água (CÉSAR, 2017).

A região das Minas do Camaquã é marcada pelo que restou da mineração de cobre, bem como nos locais ao entorno das áreas já mineradas, por exemplo, na área da Vila das Minas do Camaquã (BRUCH, 2014).

Esta área encontra-se sobre patamares planos de rejeitos de mineração e nas áreas onde a cava (área já minerada) foi preenchida ou recuperada parcialmente, através do plantio de espécie arbóreas do tipo *Pinus* e/ou *Eucalipto* (HANSEN; FENSTERSEIFER, 2000).

As espécies de *Pinus* vêm sendo cultivadas no Brasil há mais de um século e as primeiras introduções que se tem registro foram estabelecidas no Rio Grande do Sul, com *Pinus canariensis* C. Sm. ex DC. (SHIMIZU, 2008).

O *Pinus* apresenta características tais como, à alta habilidade de dispersão e estabelecimento das espécies de *Pinus* para além das áreas de plantação, além de poderem disseminar-se vigorosamente entre a vegetação nativa e até mesmo tornarem-se dominantes (KAY, 1994).

Segundo SEMA-RS (2016), o *Pinus* ssp. é considerado uma planta exótica invasora do Rio Grande do Sul. A portaria SEMA-RS nº 14 de 10 de dezembro 2014, estabelece procedimentos para o uso de *Pinus* spp., em seu Art. 4º veta o plantio de *Pinus* spp. para quaisquer fins que não sejam de produção florestal. No seu § 3º proíbe o uso de *Pinus* spp. para fins de recomposição e recuperação ambiental. Isso não necessariamente ocorre em outros Estados brasileiros.

Um dos motivos relativos à restrição do uso do *Pinus* está nos impactos que este causa, como a modificação e transformação do solo, pois as coníferas aceleram a acidificação e a podzolização, ocasionando depleção de nutrientes das camadas superiores do solo (SCHOLES; NOWICKI, 1998).

Neste contexto o presente trabalho tem por objetivo avaliar as concentrações de metais pesados em amostra de *Pinus elliottii* sobre área de rejeito de mineração de cobre no Distrito de Minas do Camaquã, município de Caçapava do Sul (RS), nas adjacências da Mina Uruguay (desativada em 1996).

2. METODOLOGIA

O trabalho foi realizado em amostras de plantas (*Pinus elliottii*), solos e rejeito de mineração, coletadas nas adjacências da área de mineração de cobre no Distrito das Minas de Camaquã, no Município de Caçapava do Sul (RS, Brasil).

A amostragem do *Pinus elliottii* foi completa, pois incluiu as raízes, caule, ramos e folhas. A amostragem dos solos e rejeitos se deu por amotragem composta (500 g).

Porteriormente a coleta, os solos, rejeito e *Pinus elliottii* foram acondicionados, identificados com a coordenada geográfica do local de amostragem e então conduzidas para o Laboratório de Química Ambiental (LQA), UFPel.

As plantas foram submetidas ao processo de digestão nítrico-perclórico 3:1, seguindo a metodologia de Tedesco et al. (1995). Após a digestão as amostras foram encaminhadas ao Laboratório de Solos da Universidade Federal do Rio Grande Sul (UFRGS), para a determinação dos teores dos elementos contidos nas amostras, através do ICP-OES (Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente) da marca (PerkinElmer® - Optima™ 8300 ICP-OES).

As amostras de solos e/ou rejeito também foram encaminhadas para o Laboratório de Solos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, para análise físico-química. No solo e no rejeito, a determinação dos elementos Cd, Ba foi realizada através da metodologia USEPA 3050b (1996), os elementos P, Cu, Zn, Na foram determinados pelo método Mehlich 1; a matéria orgânica via digestão úmida; Mn trocáveis extraídos com KCl 1 mol L⁻¹; S-SO₄ extraído com CaHPO₄ 500 mg L⁻¹ de P; o pH em água 1:1 e a CTC a pH 7.0.

O delineamento experimental foi inteiramente casualizado sendo os resultados submetidos à Análise de Variância, e, quando significativos, realizou-se o teste de médias Tukey ($p<0.05$).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos nas amostras de solo, rejeito da mineração e no *Pinus elliottii* estão apresentados na Tabela 1. Nos solos os teores bário foram mais elevados (465 mg kg⁻¹) em comparação com o rejeito da mineração de cobre (0.3 mg kg⁻¹ Ba). Este conteúdo elevado de bário nos solos pode ser decorrente do intemperismo químico sofrido pelas rochas, em especial do mineral barita (identificada por Lindenbergs (2014) no filão da cava da Mina Uruguai) (Tabela 1).

Com relação ao pH do rejeito da mineração este no momento da deposição na área de rejeito era muito ácido, valor próximo a 2.0, similar a solos agricultáveis (BRUCH, 2014). O pH do rejeito foi corrigido (calado), ainda durante as atividades de mineração, que se encerrou na década de 90. No ano de 2010 o estudo realizado por Andreazza et al. (2010) apresentou pH 7.9 para o rejeito de mineração, valor básico em relação ao pH 6 apresentado na Tabela 1.

No mesmo estudo este autor apresentou concentrações de cobre (576 mg kg⁻¹), zinco (0.8 mg kg⁻¹), manganês (2 mg kg⁻¹) e fósforo (32 mg kg⁻¹), para o rejeito da mineração de cobre. Ao comparar as concentrações dos elementos (Cu, Zn, Mn e P) determinadas por Andreazza et al. (2010) com as concentrações expressas na Tabela 1, para a mesma área, percebe-se um aumento nos teores de zinco e fósforo, de 2010 para o ano 2017, e uma diminuição de quase 50% nos teores de cobre.

Tabela 1 - Resultados para as variáveis analisadas nos solos e área de rejeito na região das Minas do Camaquã, Caçapava do Sul (RS).

Variáveis	Amostras			
	Rejeito	Solo	Pinus/RJ	Pinus/Solo
pH	6*	6	-	-
M.O. %	0.5	3	-	-
CTC cmol _c dm ³	7	16	-	-
P mg kg ⁻¹	77	39	1595±1511ab**	10216±9262a
Na mg kg ⁻¹	9	18	1301±583ab	1810±1453a
S mg kg ⁻¹	1	3	2590±1619a	1269±158a
Cu mg kg ⁻¹	260	6	195±87b	792±1256a
Zn mg kg ⁻¹	1	0.8	40±15b	47±4a
Mn mg kg ⁻¹	11	11	165±92b	177±35a
Cd mg kg ⁻¹	<0.2	<0.2	0.1±0.04b	0.003±0.01a
Ba mg kg ⁻¹	0.3	465	202±17b	683±708a

*Valores médios seguidos pelo desvio padrão. ** Amostras com a mesma letra, na mesma coluna, não apresentam diferenças significativas ao nível de significância de 95% no teste Tukey.

A Dispõe sobre o estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade (VRQ) dos solos, para tal os VQR's 75% e 90% em rochas sedimentares areníticas do Planalto, da Depressão Periférica e do Escudo Sul-Riograndense são 19-31 mg kg⁻¹ para o zinco e 7-11 mg kg⁻¹ para o cobre.

Os teores encontrados nos solos da região ao entorno da Mina Uruguai para o cobre é 6 mg kg⁻¹ e no rejeito 260 mg kg⁻¹. Estes resultados mostram que nos solos os teores de Cu estão dentro do limite de normalidade, mas a área de rejeito não, porém os teores de zinco (0.8-1 mg kg⁻¹) estão bem abaixo (Tabela 1) dos teores esperados segundo a Portaria FEPAM N.º 85/2014, onde os VQR's 75% e 90% são respectivamente para o Zn (19-31 mg kg⁻¹) e Cu (7-11 mg kg⁻¹).

As concentrações de todos os metais analisados no *Pinus e.* foram mais elevados nas amostras coletadas sobre os solos do que no rejeito da mineração exceto para o cádmio que apresentou concentrações 3% maiores no *Pinus e.* amostrado sobre o rejeito da mineração em relação ao *Pinus e.* amostrado sobre os solos.

Com relação ao cobre, a absorção desse no *Pinus e.* foi mais elevada nas amostras que cresceram sobre os solos do que no *Pinus e.* que se desenvolvia sobre à área de rejeito, apresentando respectivamente concentrações de cobre de 792 mg kg⁻¹ e 195 mg kg⁻¹ (Tabela 1). Teores normais de cobre em espécies de *Pinus* segundo Epstein (1995) variam entre 2.5-4.2 mg kg⁻¹. Para muitas espécies valores acima de 20 mg kg⁻¹ são considerados tóxicos (KABATA-PENDIAS, 2011).

4. CONCLUSÕES

Conclui-se que as concentrações de todos os metais analisados, bem como os metais pesados foram mais elevadas no *Pinus e.* amostrado em solos ao entorno da Mina Uruguai e adjacências, do que o *Pinus e.* amostrado sobre o rejeito da mineração de cobre. Os metais bário, cádmio e cobre se destacaram quanto às concentrações de metais nas amostras de solo, rejeito e do *Pinus e..*

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDREAZZA, R.; OKEKE, B. C.; LAMBAIS, M. R.; BORTOLON, L.; MELO, G. W. B.; CAMARGO, F. A. O. ***Chemosphere***, v.81, p.1149-1154, 2010.

BRUCH, Q. F. **A mineração e a paisagem geoquímica na sub-bacia hidrográfica do Arroio João Dias, Minas do Camaquã, capava do Sul, RS.** 2014. 303 f. Tese (Doutorado), Instituto de Geociênciа – Programa de Pós-Graduação em Geografia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre (RS).

CÉSAR, P. S. M. A tutela estadual do meio ambiente referente á mineração: axiomas, dilemas, possibilidades e perspectivas normativas. **Revista de Direito da Administração Pública.** Rio de Janeiro, v. 1, n. 2, p. 133-169, 2017.

EPSTEIN, P. **Mineral metabolism.** IN: BONNER, J.; VARNER, J.E. (eds.). *Plant Biochemistry* London: Academic Press., 1965, p. 438 - 466.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soils and plants**, 4th ed. Taylor & Francis Group, Boca Raton, London, New York. 2011.

KAY, M. Biological control for invasive tree species. **New Zealand Forestry**, v. 39, n. 3, p. 35-37, 1994.

HANSEN, M. A. F.; FENSTERSEIFER, H. C. Caracterização edafopedológica da Sub-bacia do Arroio João Dias, como ferramenta de planejamento ambiental, Bacia Hidrográfica do Rio Camaquã, RS, Brasil. In: Ronchi, L. H & LOBATO, A. O. C. (Orgs). **Minas do Camaquã: Um estudo multidisciplinar.** São Leopoldo: 2^a Ed. Unisinos. 2000, p. 211-240.

LINDENBERG, T M. **Caracterização das zonas de alteração hidrotermal e do minério de Cu-Pb-Zn na área 3 (Jazida Santa Maria) e a Mina Uruguai, Minas do Camaquã, RS.** 2014, 71 f. Trabalho de conclusão de curso, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Geociênciа - Cursos de Geologia, Porto Alegre (RS).

SEMA. Secretaria do meio ambiente do Estado do Rio Grande do Sul. Instrução Normativa SEMA Nº 14, de dezembro de 2014. Estabelece procedimentos para o uso de *Pinus spp.*, enquadrado na categoria 2 da Portaria SEMA Nº 79/2013. Porto Alegre: Secretaria do Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável, p. 11, 2016.

SHIMIZU, J. Y. S. *Pinus* na silvicultura brasileira. **Embrapa Florestas**, 2008.

SCHOLES, M. C.; NOWICKI, T. E. Effects of pines on soil properties and processes. In: RICHARDSON, D.M. (org.) **Ecology and biogeography of *Pinus***, Cambridge: Cambridge University Press, 1998, p. 340-353.

TEDESCO, M. J; GIANELLO, C.; BISSANI. C. A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S. J. **Análises de solo, plantas e outros materiais.** Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Faculdade de Agronomia, 1995.