

# **METAIS PRESENTES EM SOLOS SUJEITOS A PRÁTICAS AGRÍCOLAS CONTINUADAS. TERRAS DA COSTA DA CAPARICA - PORTUGAL**

## **METALS PRESENT IN SOILS UNDER INTENSIVE AGRICULTURAL PRACTICES. TERRAS DA COSTA DA CAPARICA - PORTUGAL**

Jorge, Celeste; *Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa, Portugal, cjorge@lnec.pt*  
Mancuso, Malva; *Universidade Federal de Santa Maria, Rio Grande do Sul, Brasil, malvamancuso@gmail.com*  
Simões, Manuela; *Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Caparica, Portugal, mmsr@fct.unl.pt*  
Martinez, Jorge; *AECOM, Brisbane, Austrália, jorge.martinez@aecom.com*

### **RESUMO**

Os principais objetivos do presente estudo passam por averiguar se existe uma relação direta entre a contaminação por nitratos e outros sais da água subterrânea, usada na irrigação de áreas agrícolas de práticas intensivas, e a contaminação do solo por metais provenientes de produtos variados usados neste tipo de atividade. Com este fim, foram recolhidas 25 amostras de solos em áreas previamente definidas que foram sujeitas a diferentes procedimentos analíticos para determinação das suas características físico-químicas e das concentrações de metais e de outros elementos importantes na prática agrícola. Do estudo realizado verificou-se que há um enriquecimento, por vezes pouco significativo, nos 0,2 m mais superficiais do solo, em alguns pontos, em diversos metais (As, Co, Hg, Sb, Sn e V), mas que por efeito cumulativo poderá vir a ter repercussões nos recetores do topo da cadeia alimentar e no ecossistema, sendo necessário proceder a estudos complementares.

### **ABSTRACT**

The main objectives of this study are to consider whether there is a direct relationship between the contamination by nitrates and by other existent salts in groundwater, used for irrigation of areas of intensive agricultural practices, and the soil contamination by metals resulting from varied products used on such activity. To this purpose, were collected 25 soil samples, in areas that were previously defined, and that were subjected to different analytical procedures for determination of their physico-chemical characteristics and for the determination of concentrations of metals and of others important elements used in agricultural practice. In the study it was found that there is enrichment in the superficial soil level, at some points, sometimes negligible, in several metals (As, Co, Hg, Sb, Sn and V). However the effect of these substances is likely to have cumulative impacts on receptors of the top of the food chain and on the ecosystem, being needed more complementary studies.

### **1 - INTRODUÇÃO**

A atividade agrícola intensiva resulta em grandes repercussões para o ecossistema e age na própria função agrícola do solo e na qualidade das águas superficiais e subterrâneas. No passado, quando esta atividade era praticada em solos pobres, em termos de substrato orgânico, existia a necessidade acrescida de utilização de misturas fertilizantes naturais (estrumes, restos vegetais ou lamas de fossas sépticas). Mais recentemente, em determinadas zonas, eram ou são utilizadas lamas de estações de tratamento de águas residuais de sistemas de esgotos ou compostados resultantes de resíduos sólidos urbanos.

Com o desenvolvimento da indústria química durante o século XX, os adubos azotados e fosfatados foram substituindo em grande parte ou na totalidade as práticas de fertilização tradicionais. Alguns destes fertilizantes podem conter metais pesados. A estes compostos químicos, aplicados para aceleração do crescimento das plantas, foram e são associados pesticidas, que possuem elementos muito nocivos para o ecossistema e para o Homem. Os pesticidas são considerados substâncias com elevada persistência no ambiente.

Muitas vezes a aplicação de todos os produtos acima referidos aos solos agrícolas enriquecem-nos em elementos metálicos, que podem apresentar graves riscos para a saúde pública, sob diversas formas, uma vez que vão sofrendo processo cumulativo no solo. Acima de determinadas concentrações dos elementos metálicos, a utilização desses solos para práticas agrícolas pode tornar-se proibitiva, porque segundo Varennes (2003) as plantas absorvem os elementos presentes no solo, mesmo que deles não necessitem. Desta forma entram na cadeia alimentar e podem, por efeito cumulativo, ter graves repercussões no topo dessa cadeia, subsequentemente no Homem.

Os principais e mais preocupantes contaminantes metálicos associados à atividade agrícola são o chumbo (Pb), o cádmio (Cd) e o arsênico (As). Segundo Misa (2010), o arsênico foi largamente usado nos fertilizantes e nos pesticidas (herbicidas, fungicidas, inseticidas, etc.). Mas também o Pb era e poderá ser utilizado em diversos produtos de fabrico não controlado.

Outros elementos metálicos são igualmente importantes, tais como o crómio (Cr), o cobre (Cu), o mercúrio (Hg) e o zinco (Zn) (IINERT, 2006). Basic et al. (2001) consideram ainda o Níquel (Ni), o Cobalto (Co) e o Molibdénio (Mb). Muitos destes contaminantes são simultaneamente nutrientes, mas numa escala micro. Assim, de acordo com Varennes (2003), o ferro (Fe), o manganésio (Mn), o Zn, o Cu, o Ni, o Boro (B), o Mb e o cloro (Cl) são designados por micronutrientes.

As plantas desenvolvem-se nos solos, os quais são constituídos por três fases – a matriz sólida, a solução líquida e a fase gasosa. Existe uma fração orgânica que pode estar misturada com a matriz sólida (partículas) ou com a solução líquida.

A matriz sólida é composta por minerais, sendo muito variável em termos de dimensões e de composição química. A proporção entre as diferentes classes dimensionais e as possíveis composições químicas conferem aos solos as suas principais características. As propriedades dos solos são essencialmente definidas pela percentagem de argila e pelo tipo de argila, coadjuvadas pelo tipo e percentagem de matéria orgânica (MO). É este conjunto que é responsável pela retenção de água e de nutrientes e ainda pela capacidade tampão dos solos.

Por sua vez, as frações líquida e gasosa são essenciais para o bom desenvolvimento das espécies vegetais, porque transportam elementos essenciais às plantas e condicionam as reações desenvolvidas no solo e as próprias condições deste meio (aeróbias ou anóxicas).

Por outro lado, as diferentes espécies vegetais apresentam distinta capacidade bioacumuladora dos contaminantes. A absorção de água e de nutrientes está dependente da formação de um sistema radicular com um comprimento adequado à espécie vegetal. O crescimento das raízes depende das características genéticas, mas é também influenciado por fatores ambientais como a temperatura, o arejamento, o pH, o teor em água (w), o teor de nutrientes e o grau de compacidade do solo (Vanneres, 2003). O contínuo desenvolvimento das raízes é essencial para a absorção dos nutrientes, caso contrário a planta deixa de se desenvolver e morre.

O movimento radial dos nutrientes nas raízes pode ocorrer nos espaços intercelulares e nos poros das paredes celulares ou no interior das células. As paredes celulares (...) possuem cargas negativas que adsorvem catiões por atração electrostática (Vanneres, 2003).

A disponibilidade dos micronutrientes catiões (Fe, Mn, Zn, Cu e Ni) depende do pH, do potencial redox (Eh) e do teor em MO do solo. Depende, igualmente, do período de crescimento (época do ano) e das profundidades da contaminação e do nível da água subterrânea.

Todavia, a velocidade de absorção dos nutrientes depende da sua abundância na superfície radicular, do tamanho do catião, da carga do anião, do pH, da temperatura e do arejamento do solo (Vanneres, 2003). O equilíbrio entre catiões e aniões absorvidos vai influenciar o pH da rizosfera, a atividade das bombas de protões e a concentração de ácidos orgânicos nas plantas. A presença de elevada quantidade de um nutriente no solo pode inibir a absorção de outro. As folhas expandidas são o principal local de carregamento (...) (Vanneres, 2003). Na época da queda da folha, ocorre grande remobilização de nutrientes, para o solo no local ou na envolvente.

Os métodos de deteção ou as determinações que devem ser realizadas servem para caracterizar as propriedades dos solos e a presença de contaminantes. Nestes procedimentos analíticos podem incluir-se: a estimativa direta dos metais no solo, a avaliação do potencial de lixiviação (sais solúveis ou mobilizáveis) e da biodisponibilidade dos contaminantes do solo (nutrientes disponíveis); a caracterização do tipo de solo (percentagem de finos e mineralogia); a determinação do pH, da MO, da condutividade elétrica (CE) do solo, entre outros. Estes procedimentos são essenciais para a definição do risco ecotoxicológico pela disponibilidade dos elementos nocivos e sua recetividade nos diversos organismos.

A proteção dos recetores/consumidores dos produtos hortícolas produzidos pela prática de cultivo intensivo pode ser feita de diferentes formas concomitantes. De modo a minimizar o risco da ingestão de produtos contaminados, pode exigir-se que os solos agrícolas:

1 – Apresentem valores referência (de acordo com o uso residencial) para o Pb, o Cd e o As de 300, 25 e 9 mg/kg, respetivamente (Misa, 2010). Mas outras fontes consideram outros valores de referência, como sejam os critérios de remediação de Ontário, para solos superficiais, que são para o Pb, o Cd e o As de 200, 12 e 20 mg/kg, respetivamente (MEE, 1997). A United States Environmental Protection Agency (U.S. EPA) apresenta outros limites, designados por objetivos de remediação preliminares para o uso residencial, que são para o Pb, o Cd e o As de 400, 70 e 0,39 mg/kg, respetivamente. Estes últimos

critérios apresentam valores limites para o Co e para o V, bastante mais baixos que os anteriormente referidos, que são 23 e 5,5 mg/kg, respetivamente.

2 – Sejam sujeitos a um aumento do teor em matéria orgânica e ao controlo do pH do solo (cerca de 6,5 ou um pouco superior), de forma a controlar a biodisponibilidade dos contaminantes e a evitar a sua acumulação nas espécies vegetais (Quadros 1 e 2).

Segundo Basic et al. (2001) as espécies com maior capacidade de acumulação relativa de metais pesados nas partes comestíveis são: a alface, o espinafre, a beterraba, a endiva, o agrião e a cenoura. A acelga, a batata, entre outros, são também bastante vulneráveis à acumulação de metais.

Quadro 1 - Avaliação Qualitativa da Biodisponibilidade de Cátions Metálicos em Solos Naturais para Plantas e Invertebrados do Solo (Adaptado de EPA, 2007)

Tipo de solo	MO <2%	MO [2 a 6%[	MO [6 a 10%]
4≤pH<5,5	Muito alta	Alta	Média
5,5<pH≤7	Alta	Média	Baixa
7<pH≤8,5	Média	Baixa	Muito baixa

Quadro 2 - Avaliação Qualitativa da Biodisponibilidade de Aniões Metálicos em Solos Naturais para Plantas e Invertebrados do Solo (Adaptado de EPA, 2007)

Tipo de solo	MO <2%	MO [2 a 6%[	MO [6 a 10%]
4≤pH<5,5	Média	Baixa	Muito baixa
5,5<pH≤7	Alta	Média	Baixa
7<pH≤8,5	Muito alta	Alta	Média

Convém ainda acrescentar que a entrada dos contaminantes nos organismos, principalmente no Homem, não se faz única e exclusivamente por ingestão de vegetais contaminados, mas pode acontecer pela inalação de poeiras e pela ingestão de solo, quando se trabalha a terra ou quando se vive na área envolvente. Porém não é de descartar a entrada no organismo pela via dérmica, por contato com solo contaminado.

Uma vez gerada uma situação de contaminação de um solo agrícola por metais, é muitíssimo difícil de alterar a situação, porque os metais inorgânicos e os compostos metálicos apresentam características únicas que devem ser tidas em conta quando se avaliam os seus riscos nas diferentes vertentes de saúde pública ou dos ecossistemas. EPA (2007) refere que os metais não são gerados ou destruídos por processos biológicos ou químicos, eles apenas podem ser transformados a partir de uma espécie química numa outra.

Nas possíveis reações de oxidação/redução que ocorrem no metabolismo dos metais num organismo, novas espécies metálicas inorgânicas podem surgir ou complexos orgânicos metálicos podem ser formados, mas o ião metal persiste. Porém, estas transformações podem ter grandes e práticas implicações na avaliação de risco, porque as diferentes espécies apresentam frequentemente distinta toxicidade (EPA, 2007).

As soluções que podem ser encontradas para o uso de solos agrícolas/jardins mais ou menos contaminados, ou para evitar o agravamento dessas soluções, passam pelas seguintes alternativas:

- Recorrer aos produtos químicos e naturais de fertilização e de tratamento apenas quando inevitável.
- Evitar o uso de fertilizantes fosfatados porque contêm Cd.
- Não usar os solos com elevado teor de Pb para a produção de produtos hortícolas, devendo ser usados apenas para a produção de plantas e de flores ornamentais.
- Usar os solos com moderada contaminação apenas para a produção de espécies que deem frutos.
- Os produtos hortícolas produzidos, principalmente os tubérculos, devem ser bem lavados e descascados. Os caules das plantas devem ser lavados e removidos, abaixo das folhas, assim como se devem rejeitar as folhas externas dos vegetais.
- Usar luvas e botas apropriadas durante as tarefas agrícolas, removendo-as e lavando-as, evitando transportá-las para o interior de escritórios e de habitações.
- Cobrir áreas de passagem de peões com gravilha ou casca de árvores para evitar o levantamento de poeiras.

- h) Em jardins de habitações, em áreas com algum enriquecimento em metais, cobrir o solo com casca de árvores para evitar que as crianças brinquem nesse meio.

Devido a todas as considerações apresentadas, o principal objetivo da presente investigação diz respeito a 1) analisar o teor em metais de solos agrícolas de prática intensiva, localizados junto a áreas urbanas e de lazer, como sejam as belíssimas praias da Costa da Caparica; 2) verificar se existe alguma relação entre a contaminação por nitratos das águas subterrâneas da área em estudo e a contaminação de solos por metais; e 3) definir potenciais soluções simples em caso de identificação de contaminação por metais.

## 2 - ÁREA DO ESTUDO

### 2.1 - Localização da área e condições climáticas

A área em estudo cobre uma superfície de 220 ha e localiza-se nas Terras da Costa da Caparica, pertencendo ao concelho de Almada – distrito de Setúbal. Corresponde a uma faixa de terra estreita, com aproximadamente 4 km de comprimento e largura variável entre 450 m (sul) e 750 m (norte), que faz parte da Planície Litoral Atlântica.

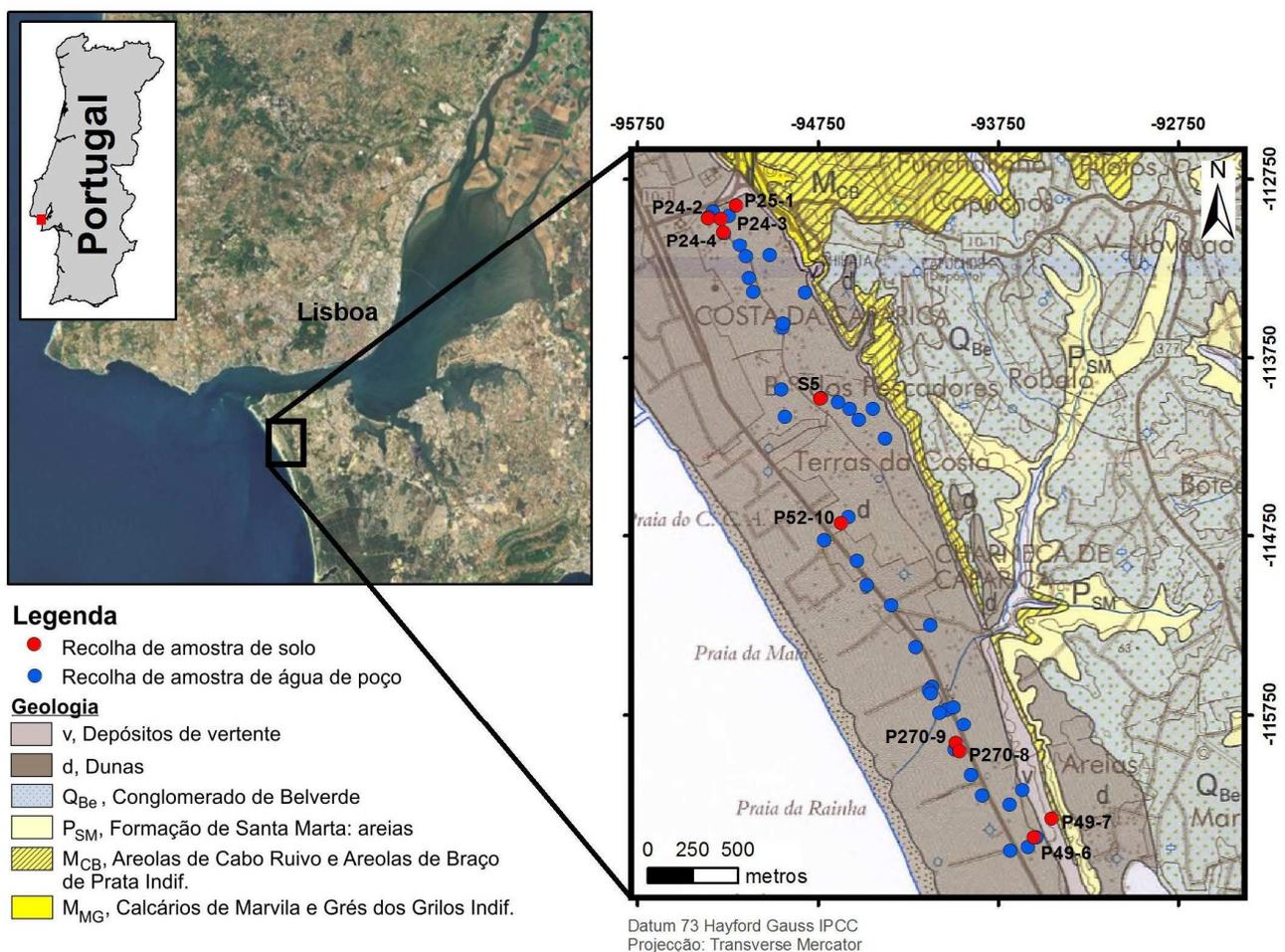


Figura 1 – Enquadramento da Área Estudada, Localização das Amostras de Solo e de Água Subterrânea Recolhidas e Características Geológicas Existentes no Local e na Envoltente

A definição das condições climáticas da área em questão está, grosso modo, relacionada com as condições registadas em Almada e na Ajuda (Lisboa). O período de maior precipitação ocorre no outono e no inverno, com valores de 90 a 120 mm/mês, e o período de menor precipitação ocorre no verão, com valores variando entre 2 e 20 mm/mês. Os valores médios de precipitação anual e de temperatura são de 730 mm/mês e de 16,9°C, respetivamente.

A área em questão é fortemente influenciada pelo oceano a W e pela parede da arriba fóssil a E, limitando nesta faixa a expansão do efeito da pulverização marinha resultante da atividade de rebentação das ondas de um mar muito forte e batido.

## 2.2 - Condições geomorfológicas e geológicas

As condições geológicas envolventes do local podem ser observadas na Figura 1. Nessa figura identifica-se a faixa costeira correspondente à Planície Litoral Atlântica, onde se desenvolvem três subunidades (cota dos 0 aos 5 m): a praia, a anteduna e as dunas interiores. Esta planície encosta à vertente litoral, que constitui um talude de depósitos de vertente, com altura variável. No topo do talude desenvolve-se a Plataforma Litoral, cujas cotas oscilam entre 51 e 75 m, entrecortada por diversas zonas baixas.

No local do estudo, Silva (2000) definiu as unidades litológicas, designando dois conjuntos de estrados relacionados: os Terrenos de Cobertura e os Terrenos do Substrato. Os terrenos de cobertura incluem, de cima para baixo, de forma simplificada: aterros, depósitos de vertente, areias de duna e de praia e aluviões. Os terrenos do substrato incluem de cima para baixo, de forma simplificada: conglomerados e cascalheiras; areias e arenitos; areias, siltes argilosos e camadas fossilíferas; siltes e siltes argilosos e arenosos; e argilas e siltes, com intercalações carbonatadas.

Os solos na área em questão e nos quais são realizadas as práticas agrícolas são classificados por arenossolos, de acordo com a classificação da FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations).

## 2.3 - Atividades desenvolvidas

As terras da planície litoral da Costa da Caparica são sujeitas à prática agrícola continuada, há pelo menos 200 anos, de pequenas unidades de produção, cujos produtos têm abastecido os mercados da área metropolitana de Lisboa. Nelas se produzem diversos produtos hortícolas, tais como couves, couve-flor, couve lombada, brócolos, batatas, cebolas, alhos, pimentos, abóboras, alfaces, etc., quase sempre de forma acelerada, para se obter o maior número de colheitas e a maior produção no menor período de tempo, durante quase todo o ano.

Este tipo de prática agrícola favorece a aplicação não controlada de fertilizantes e de pesticidas nas colheitas, com as repercussões nefastas que estas aplicações não controladas podem acarretar para os consumidores e para os próprios manuseadores/agricultores, conforme já foi referido atrás. O excesso de nutrientes e de outros elementos pode apresentar riscos elevados para a saúde pública e para os ecossistemas envolventes.

Aliada a esta prática da aplicação não controlada de produtos fitossanitários e/ou de produtos de favorecimento do crescimento das colheitas, verifica-se o uso abusivo das águas subterrâneas do local na irrigação. Este uso intensivo da água subterrânea do sítio, para irrigação dos terrenos onde se pratica a produção agrícola intensiva, gera um ciclo local de reentrada de todos os nutrientes e de outros elementos que tenham sido adicionados ao solo e que possam ter passado por lixiviação ao aquífero.

## 3 - ESTUDO ANTECEDENTE QUE LEVOU AO ESTUDO ATUAL

O estudo de Martinez (2010) mostrou que a área em questão se encontra contaminada por nitratos devido à adição não controlada de aditivos químicos e ao desajustado uso do solo, com repercussões na qualidade da água subterrânea, que apresenta concentrações de ião nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) superiores a 1000 mg/L. Acrescentando, ainda, a confirmação de salinização do solo por sais solúveis azotados e fosfatados, possivelmente entre outros.

A conclusão referida no parágrafo anterior resultou da análise de 26 amostras de água recolhidas em poços e furos localizados em propriedades rurais das Terras da Costa, em março de 2010, e da recolha de 40 amostras (nos 26 pontos anteriores e em 14 novos pontos), em agosto de 2010, tentando a primeira colheita representar um período húmido e a segunda um período de estiagem.

Na campanha de agosto de 2010 foi realizado conjuntamente um levantamento para se tentar identificar as *potenciais fontes de contaminação e ainda da potencial frequência de aplicação de fertilizantes e de pesticidas* (quantidade, tipos, concentrações, épocas de aplicação), existência de fossas sépticas e de áreas industriais, tendo em conta a utilização das águas subterrâneas na rega e no abeberamento do gado.

Neste estudo foram identificadas condições locais de salinização do solo, com respetiva perda da sua qualidade e com a geração de águas subterrâneas salobras. Este facto é muito evidente junto ao ponto de recolha de solos S5, onde a água subterrânea apresenta valores de CE de 4830  $\mu\text{S}/\text{cm}$  e elevadas concentrações de  $\text{NO}_3^-$  (valores muito superiores ao limite de 50 mg/L).

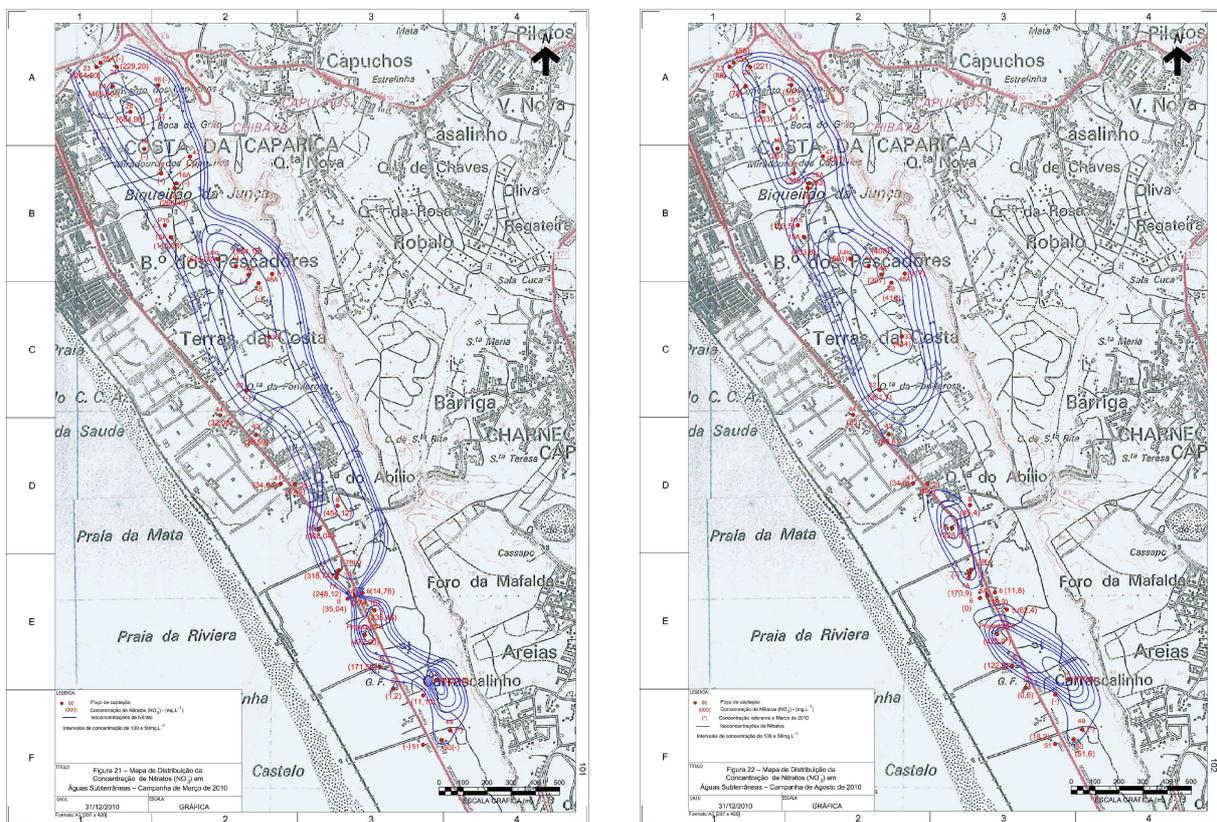
A análise química de águas foi realizada no Laboratório de Química do Departamento de Ciências da Terra, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa (FCT/UNL), e permitiu determinar as áreas de maiores concentrações de ião  $\text{NO}_3^-$  para as duas campanhas, conforme

apresentado em Martinez (2010) (Figura 2). Nesta figura é possível ver que as concentrações são mais elevadas na recolha realizada em março.

O Quadro 3 permite sistematizar as atividades desenvolvidas em agosto de 2011 em cada local/área de produção (apenas onde se recolheram amostras de solos), referindo que em março todos os locais estavam em plena produção.

Identificada a situação de contaminação da água subterrânea, que constitui um problema grave para a utilização desse recurso, suspeitou-se que pudesse existir simultaneamente uma contaminação do solo por elementos metálicos (sais e óxidos). Daí ter sido realizado o presente estudo sobre contaminação de solos. Foi com base nos resultados sistematizados na Figura 2, onde se apresentam as localizações das maiores concentrações de nitratos para os dois períodos de colheita de águas subterrâneas, que se escolheram os locais para a recolha de amostras de solo, esquematizados na Figura 1.

A localização dos pontos de recolha de amostras de água subterrânea foi dividida em três sectores (Norte, Central e Sul), de acordo com o Quadro 4 (para as amostras de solos). Na campanha de março as águas recolhidas no Sector Norte (junto ao P24-4), no Sector Central (junto ao S5) e no Sector Sul (junto ao P49-6, extremo sul) apresentaram valores de concentração em nitratos de 585, 515 e 682 mg/L, respetivamente, enquanto na campanha de agosto apresentaram valores de 203, 591 e 571 mg/L, respetivamente. Relativamente à concentração dos iões cloreto e sulfato o decréscimo é notável de março para agosto, com oscilação de valores entre 8 e 68%, dependendo da atividade verificada no período de estiagem.



a) b) Figura 2 – Distribuição da Concentração do Ião  $\text{NO}_3^-$  nas Águas Subterrâneas em Março (a) e em Agosto de 2010 (b) (Martinez, 2010)

## 4 - ABORDAGEM/MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 - Amostragem

Na proximidade dos pontos de água onde foram recolhidas as amostras de água subterrânea, ou onde as condições o permitiram, procedeu-se à recolha de 25 amostras de solo com a finalidade de tentar avaliar o potencial grau de contaminação por metais dos solos agrícolas em estudo. Deste modo, foi efetuada recolha controlada de amostras remexidas de solos em 10 localizações da área estudada (Figura 1), em 7 das propriedades agrícolas, a duas e/ou três profundidades (0,0, 0,1 e/ou 0,2 m) em agosto de 2010. As Figuras 3 e 4 mostram pormenores das condições dos locais, onde foram colhidas as amostras de solo. Estas amostras de solos foram agrupadas em três grupos (Grupo Norte, Grupo Central e Grupo Sul),





Amostra de solo P23-2



Amostra de solo P24-3



Amostra de solo P24-4



Amostra de solo P25-1



Amostra de solo S5



Amostra de solo P52-10

Figura 3 – Locais de Recolha de Amostras do Grupo Norte e dos Grupos Centrais

A recolha dos solos foi realizada por utilização de pás em aço inox SELECTA 18/8 nos diferentes níveis de profundidade referidos e com descontaminação entre cada operação. As amostras foram armazenadas em sacos de plástico resistente, negros, devidamente identificados, imediatamente acondicionados em recipientes térmicos refrigerados, seguindo as normas referidas, de forma a evitar contaminação cruzada.

#### 4.2 - Determinações analíticas

A preservação das amostras foi realizada em condições de temperatura controlada após a colheita e durante o transporte até Laboratório de Geotecnia Ambiental (LGamb) do Núcleo de Geologia de Engenharia e Geotecnia Ambiental (NGEA) do Departamento de Geotecnia do Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC). Já no LGamb, as amostras foram armazenadas em refrigeração próxima dos 4°C, até aos procedimentos analíticos, que aí se realizaram.

As amostras de solo recolhidas foram sujeitas à determinação dos teores em água (w) (realizada em outubro de 2011, pela NP 84, 1965) e em MO (realizada em novembro de 2010, pelo Método MAB-Peróxido – *in* Bortolin e Cassol, 2010); e à avaliação do pH, da CE e do Eh (determinados em novembro de 2010, pela E 203 LNEC, 1967). As amostras de solo foram ainda sujeitas a análise granulométrica (E 196 LNEC, 1966).

Para a identificação e quantificação de metais e de outros elementos nas amostras de solo foi empregue Fluorescência de RX (FRX), pela utilização de um detetor XL3t da Thermo Scientific Niton com tecnologia GOLDD+, nos modos "Solos" (3 análises de 90 s por amostra) e "Industrial" (3 análises de 90 s por

amostra), seguindo o Método EPA 6200 (EPA, 1998). Nesta tarefa foram pesquisados 39 elementos: Al, Ag, As, Au, Ba, Bi, Ca, Cd, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Nb, Ni, P, Pb, Pd, Rb, S, Sb, Sc, Se, Si, Sn, Sr, Te, Th, Ti, U, V, W, Zn e Zr.



Amostra de solo P270-8



Amostra de solo P270-9



Amostra de solo P49-6



Amostra de solo P49-7

Figura 4 – Locais de Recolha das Amostras dos Grupos Sul

## 5 - APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

### 5.1 - Resultados das análises granulométricas

Para cada amostra de solo recolhida foi realizada uma análise granulométrica. Os resultados das respetivas análises, assim como uma fotografia do material manipulado, são apresentados nas Figuras 5 a 9.

As curvas granulométricas mostram a distribuição dimensional das partículas que constituem as amostras e que se obtiveram por peneiração, para todo o material acima do peneiro # 200. A percentagem de finos passados no peneiro #200 para cada amostra é apresentada no Quadro 4.

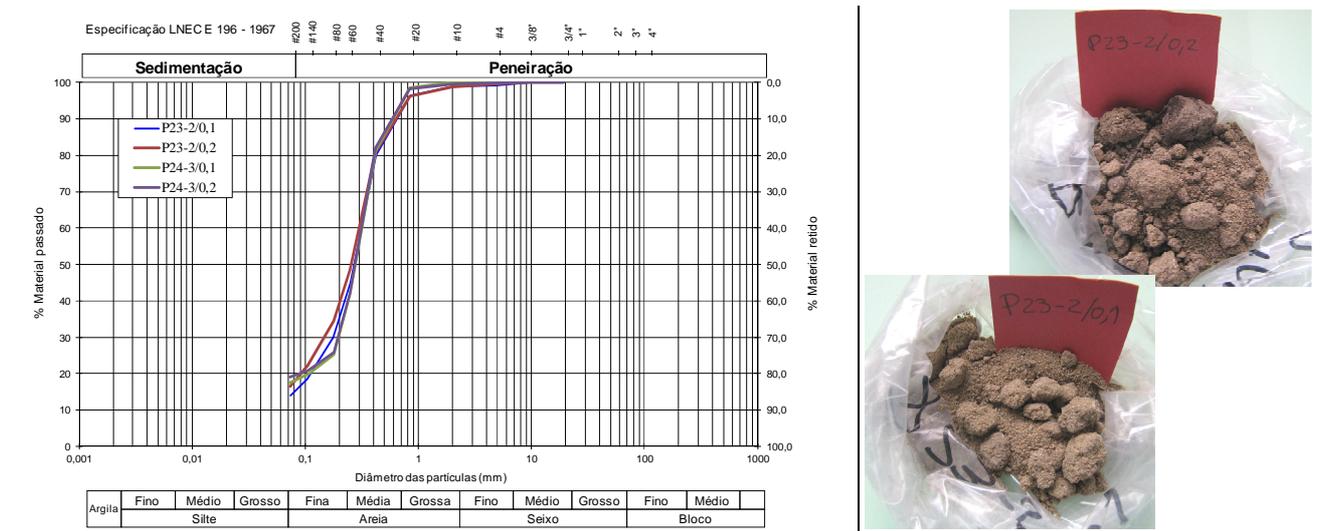


Figura 5 - Grupo Norte - Curvas Granulométricas e Aspeto das Amostras P23-2 e P24-3

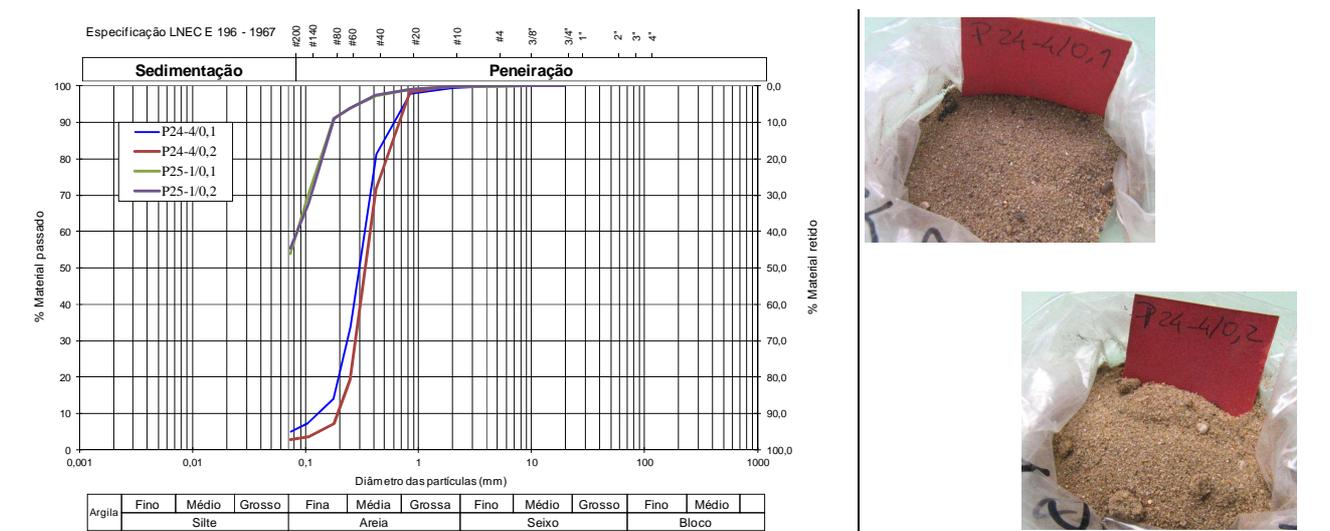


Figura 6 - Grupo Norte - Curvas Granulométricas e Aspeto das Amostras P24-4 e P25-1

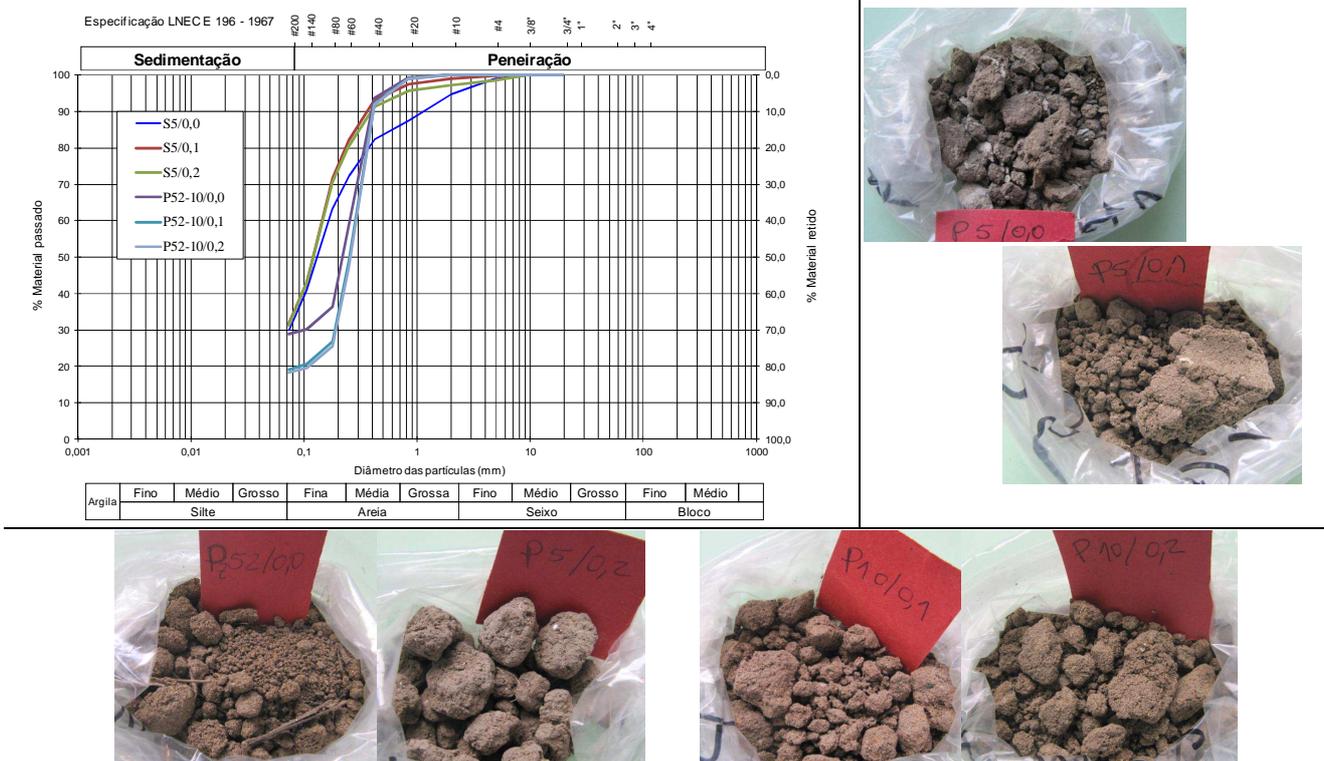


Figura 7 – Grupo Central – Curvas Granulométricas e Aspeto das Amostras S5 e P52-10

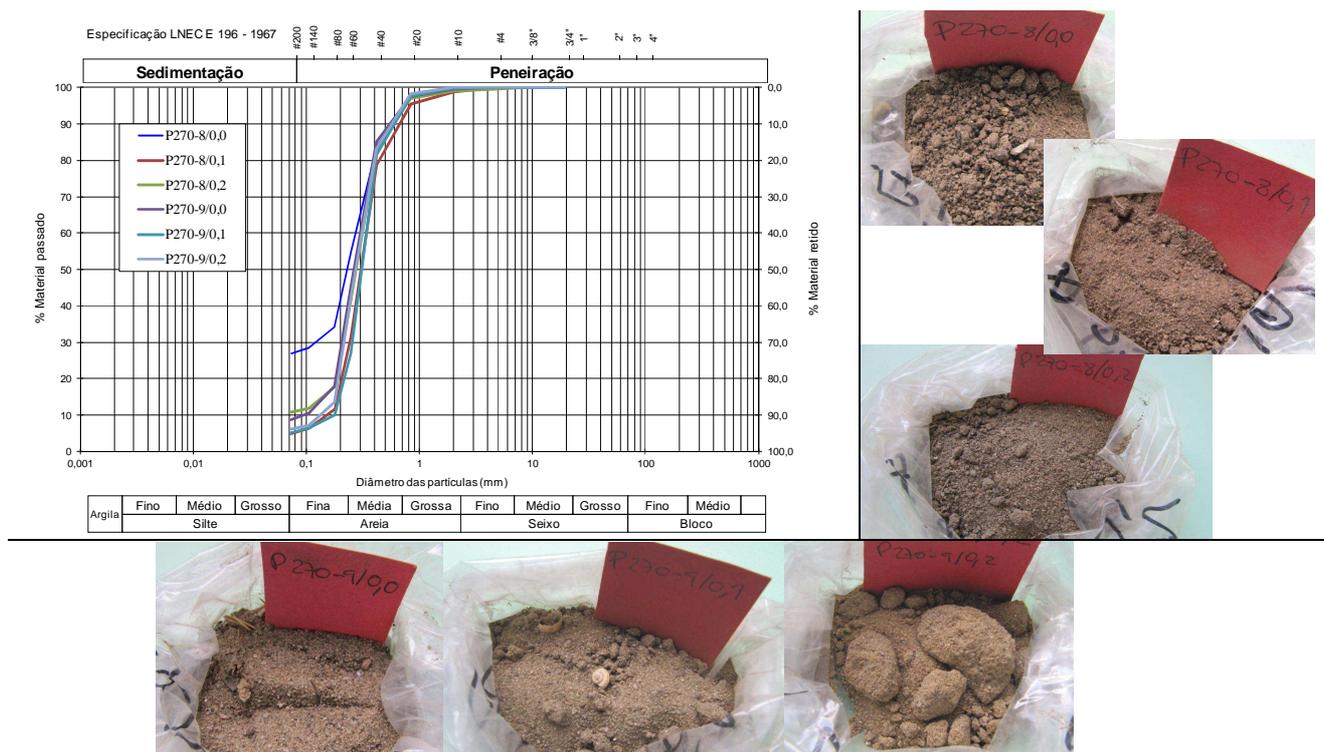


Figura 8 – Grupo Sul – Curvas Granulométricas e Aspeto das Amostras P 270-8 e P 270-9

Quanto aos resultados das análises das amostras: 1) As amostras P23-2 e P24-3 apresentam um aspeto muito semelhante e as respetivas curvas granulométricas mostram-se muito idênticas, com um teor em finos variando entre 17 e 20% (Figura 5 e Quadro 4). 2) As amostras P24-4 são muito arenosas, com um teor em finos muito baixo (4 a 7%), enquanto as amostras P25-1 apresentam um elevado conteúdo em finos (60%) (Figura 6 e Quadro 4). 3) As amostras S5 e P52-10 apresentam fusos granulométricos não muito distintos, com teores de finos de 35% e de 19 a 29%, respetivamente (Figura 7 e Quadro 4). 4) As amostras P270-8 e P270-9 apresentadas na Figura 8 são semelhantes e apresentam teores em finos variando entre 6 e 11%, com exceção da amostra P270-9 (0,0 m) com um teor em finos de 18%

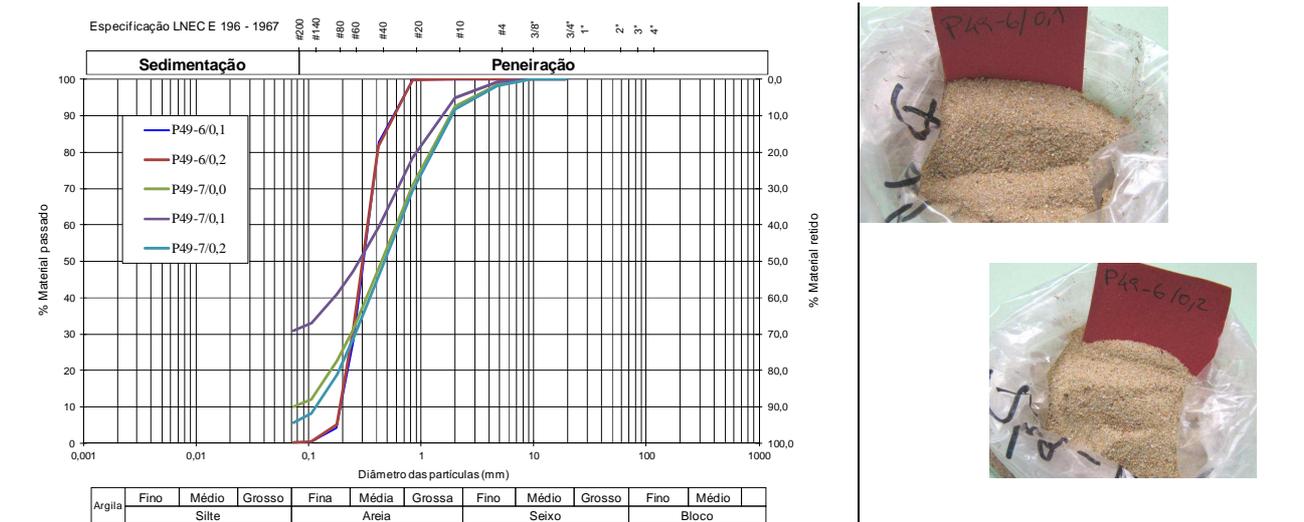


Figura 9 – Grupo Sul – Curvas Granulométricas e Aspeto das Amostras P49-6 e P49-7

(Quadro 4), que pode ser devido a uma deficiente subamostragem e esquartejamento. 5) As amostras P49-6 e P49-7, apresentadas na Figura 9, são bastante distintas, sendo a primeira uma areia limpa, com 0% de finos, e a segunda um material mais heterogéneo, com teores em finos variando em 7 e 31% (Quadro 4).

## 5.2 - Resultados das determinações analíticas do solo

Nas diferentes determinações analíticas ( $w$ , MO, pH, CE e Eh), realizadas nas 25 amostras de solo, obtiveram-se os dados apresentados no Quadro 4. Estes dados permitem classificar as amostras de diferentes formas.

Da análise das curvas granulométricas apresentadas na secção anterior e dos dados expressos no Quadro 4, em termos de teores em finos, pode confirmar-se que os solos em questão são arenossolos, com a grande exceção da amostra P25-1. Outras amostras apresentam importante teor de finos, que pode ser devido à mistura de solos provenientes da vertente litoral, para melhorar as capacidades agrícolas destas unidades de produção. Algumas das características dos solos poderão também estar relacionadas com o tipo de atividade que estava ser desenvolvida no momento da colheita, conforme se pode observar nas Figuras 3 e 4 e no Quadro 3.

Deste modo e abordando parâmetro a parâmetro, verifica-se que o  $w$  está fortemente dependente da atividade desenvolvida no momento da colheita e do teor em finos. O teor em MO dos arenossolos é baixo a muito baixo.

Assim, as amostras respeitantes às localizações P23-2, P25-1, S5, P52-10 e P49-7 são as que apresentam valores de  $w$  mais elevados, o que por outro lado é facilitado pela retenção feita no material mais fino.

As restantes amostras (localizações - P24-3, P24-4, P270-8, P270-9 e P49-6) apresentam, no geral, valores de  $w$  muito baixos ou baixos, dependendo essencialmente do seu teor em finos e de os solos estarem em fase de pousio.

Refira-se que a adição de MO ao solo é notável, visto que apenas 4 amostras apresentam teores em MO inferiores a 1%. Apesar de uma das amostras ter sofrido um erro de determinação deste parâmetro, mas em que o mesmo deve ser próximo de 2%.

Relativamente aos parâmetros físico-químicos pH, CE e Eh, verifica-se que das 25 amostras de solos analisadas: pH) 2 apresentam carácter neutro, 17 carácter pouco alcalino e 6 carácter alcalino; CE) 3 amostras apresentam um enriquecimento muito elevado em sais – salinização do solo (local S5), 2

amostras apresentam valores entre os 501 e 1000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ; 12 amostras apresentam valores entre os 201 e 500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ; 4 amostras apresentam valores entre 100 e 200  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ; e apenas 4 amostras apresentam valores inferiores a 100  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ; Eh) todas as amostras apresentam Eh característico de ambiente oxidante.

Dos três últimos parâmetros referidos, o que apresenta uma alteração significativa introduzida pela atividade agrícola diz respeito à CE, dado que segundo Suassuna (2000) uma areia quartzosa tem 98  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , um Latossolo tem 188  $\mu\text{S}/\text{cm}$  e um solo Pozólico tem 226  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Como seria de esperar as amostras com valores de CE mais baixos são as mais próximas da situação natural, dado tratar-se de solos de carácter fortemente arenoso localizados numa plataforma de dunas. O aumento em finos e em MO, a intensa irrigação com água com elevado conteúdo em sais, o recurso à fertilização química e a adição de outros produtos fitossanitários contribuem, sem dúvida, para o aumento do teor em sais – ou seja para o aumento da CE.

O aumento do teor em finos aumenta a capacidade de adsorção de sais no solo, poder este que pode ser coadjuvado pelo aumento artificial do teor em matéria orgânica, para solos que naturalmente não a possuem.

### 5.3 - Concentrações de metais nos solos

Dos resultados obtidos nas 150 análises realizadas por FRX, sobre as 25 amostras de solo, para determinação de metais e de outros elementos, após uma análise estatística descritiva, algumas “medidas de localização” são apresentadas na Tabela 5. Estas “medidas de localização” são os dados relativos aos valores médios, máximos e mínimos.

Realizando uma análise comparativa entre a totalidade dos valores obtidos, os apresentados no Quadro 5 e os relativos aos valores limites para a Legislação Canadiana do Quebeque - Proteção e Reabilitação dos Terrenos, para a Legislação Canadiana de Ontário - Guia para o Uso de Locais Contaminados, e para os Critérios de Remediação - Objetivos de Remediação Preliminares para a USEPA, obtém-se os resultados apresentados no Quadro 6.

Pela análise daquele quadro é possível concluir que os metais com valores superiores aos dos valores recomendados são o As, o Co, o Hg, o Sb, o Sn e o V. Para muitas amostras o método analítico utilizado deteta o elemento, mas refere que o mesmo está abaixo do limite de deteção do aparelho/limite de quantificação do método (LOD).

Quadro 5 – Resultados Médios e Valores Máximos e Mínimos Obtidos na Determinação Analítica de Elementos por FRX

Elementos	Média (ppm)	Máximo (ppm)	Mínimo (ppm)	Elementos	Média (ppm)	Máximo (ppm)	Mínimo (ppm)
Zr	548	2041	40	Sc	149	222	82
Sr	140	321	64	Ca	32983	97867	9159
U	10	24	5	K	21721	35569	13970
Rb	113	194	51	S	2677	42898	301
Th	30	98	3	Ba	183	319	43
Pb	23	59	4	Cs	26	29	23
Se	2	3	2	Te	50	60	37
As	15	39	7	Sb	21	28	15
Hg	5	7	4	Sn	50	189	13
Au	---	0	0	Cd	---	0	0
Zn	90	206	11	Ag	16	19	14
W	21	23	20	Pd	---	0	0
Cu	30	74	8	Nb	18	51	4
Ni	34	45	23	Bi	33	97	11
Co	76	112	45	Al	19372	31620	7793
Fe	15636	36788	4104	P	3430	8225	1393
Mn	235	658	118	Si	156694	193594	121840
Cr	54	146	11	Cl	345	928	78
V	127	227	34	Mg	---	0	0
Ti	3680	11139	851	---	---	---	---

Quadro 6 – Concentrações de Metais nas Amostras Analisadas Comparadas com as Concentrações dos Diferentes Critérios de Contaminação para os Solos – Legislações Canadianas e Critérios da USEPA

Local/ Amostra	As (≥0,4 ppm* ≥20 ppm)	Hg (≥2 ppm)	Co (≥23 ppm* ≥40 ppm)	V (≥6 ppm* ≥200 ppm)	Sb (≥13 ppm)	Sn (≥50 ppm)
P23-2/0,1	12	LOD	LOD	131	LOD	LOD
P23-2/0,2	12	< <b>5</b>	LOD	159	LOD	LOD
P24-3/0,1	14	<b>5</b>	LOD	145	LOD	(26)
P24-3/0,2	12	LOD	<b>62</b>	150	LOD	(23)
P24-4/0,1	15	LOD	<b>58</b>	190	< <b>26</b>	(49)
P24-4/0,2	14	LOD	LOD	<b>205</b>	LOD	<b>159</b>
P25-1/0,1	14	< <b>5</b>	LOD	148	LOD	LOD
P25-1/0,2	15	LOD	LOD	144	LOD	LOD
S5/0,0	11	< <b>4</b>	LOD	151	LOD	LOD
S5/0,1	10	LOD	< <b>45</b>	144	LOD	LOD
S5/0,2	11	< <b>4</b>	LOD	133	LOD	LOD
P52-10/0,0	<b>35</b>	< <b>7</b>	<b>83</b>	199	LOD	LOD
P52-10/0,1	<b>35</b>	LOD	<b>92</b>	<b>200</b>	LOD	LOD
P52-10/0,2	<b>39</b>	< <b>6</b>	<b>92</b>	<b>215</b>	LOD	LOD
P270-8/0,0	<b>20</b>	LOD	<b>79</b>	158	LOD	LOD
P270-8/0,1	<b>21</b>	< <b>4</b>	LOD	196	LOD	LOD
P270-8/0,2	<b>21</b>	LOD	LOD	160	LOD	LOD
P270-9/0,0	17	< <b>5</b>	LOD	154	LOD	LOD
P270-9/0,1	<b>20</b>	LOD	< <b>54</b>	168	LOD	LOD
P270-9/0,2	17	LOD	LOD	179	LOD	LOD
P49-6/0,1	11	< <b>6</b>	LOD	97	< <b>28</b>	LOD
P49-6/0,2	10	< <b>4</b>	LOD	82	<b>21</b>	(14)
P49-7/0,0	11	LOD	LOD	182	LOD	(36)
P49-7/0,1	11	< <b>4</b>	LOD	173	LOD	LOD
P49-7/0,2	12	LOD	LOD	175	LOD	LOD

\* Limites USEPA

Valor a negrito – supera o valor dos critérios canadianos

Da análise do Quadro 6 pode fazer-se uma interpretação para as concentrações em metais detetadas nas amostras das dez localizações de controlo. Assim de Norte para Sul, pode fazer-se um resumo dos elementos detetados em cada local, acima dos critérios das legislações canadianas e dos critérios da USEPA.

Local P23-2 – Identifica-se um enriquecimento não significativo do solo em Hg para os critérios canadianos e um enriquecimento em As e V para os critérios da USEPA.

Local P24-3 – Há apenas um ligeiro aumento do teor em Hg e em Co do solo, para amostras diferentes, para os critérios canadianos e um enriquecimento em As e V para os critérios da USEPA.

Local P24-4 – Identifica-se um enriquecimento do solo em Co, V, Sb e Sn, não muito significativo, para os critérios canadianos e um enriquecimento em As e V para os critérios da USEPA.

Local P25-1 – Apresenta apenas um enriquecimento ligeiro do solo em Hg para os critérios canadianos e um enriquecimento em As e V para os critérios da USEPA.

Local S5 – Mostra um ligeiro enriquecimento do solo em Hg e Co para os critérios canadianos e um enriquecimento em As e V para os critérios da USEPA.

Local P52-10 – É o local que apresenta, comparativamente aos outros, maior contaminação (valores mais elevados) para o As, o Hg, o Co e o V, para os critérios canadianos.

Local P270-8 – Pode ser considerado o local com as segundas mais elevadas concentrações em As, Hg e Co para os critérios canadianos e apresenta, ainda, um enriquecimento em V para os critérios da USEPA.

Local P270-9 – Mostra um ligeiro enriquecimento em As, Hg e Co (em amostras não coincidentes) para os critérios canadianos e apresenta, ainda, um enriquecimento em As e V para os critérios da USEPA.

Local P49-6 – Apresenta apenas um enriquecimento do solo em Hg e Sb para os critérios canadianos e um enriquecimento em As e V para os critérios da USEPA.

Local P49-7 – Exibe apenas um ligeiro enriquecimento do solo em Hg para os critérios canadianos e um enriquecimento em As e V para os critérios da USEPA.

Os três locais em que se detetaram maior enriquecimento em metais são P52-10 (terra húmida a ser preparada, com 19 a 29 % de finos), P24-4 (areia com 4 a 7% de finos, em fase de pousio) e P270-8 (material arenoso com 6 a 28% de finos em fase de pousio).

## **6 - CONCLUSÕES**

Devido à falta de conhecimento e de consciencialização de alguns agricultores dos perigos que representam o uso excessivo de fertilizantes (substâncias favorecedores do crescimento de plantas) e de pesticidas (produtos fitossanitários), verifica-se uma sobredosagem das quantidades desses compostos nas produções agrícolas das Terras da Costa da Caparica.

Aliado a este facto, confirma-se que a irrigação da produção agrícola é realizada com água subterrânea do próprio local, que se encontra já salinizada e contaminada, em algumas localizações, por diversos iões (exemplos: nitratos, cloretos e sulfatos).

Os agricultores, numa tentativa de manter as taxas de fertilidade e de produtividade do solo constantes, vão aumentando a quantidade de fertilizantes (naturais ou artificiais), gerando um ciclo que tende para a perda gradual da função agrícola do solo.

Uma vez que os solos estudados são pouco alcalinos e alcalinos e apresentam variável teor em finos e teores em MO baixos (muito variáveis, mas inferiores a 4,1 %), crê-se que a biodisponibilidade dos elementos analisados seja diferente de local para local. De acordo com os Quadros 1 e 2, a biodisponibilidade dos catiões metálicos será, em geral, baixa a média. Este facto, aliado à presença de finos, tenderá por um lado a evitar a migração (mobilidade) dos metais para a água subterrânea e por outro a perpetuar a situação existente no solo, pela retenção nos minerais de argila e na MO.

Todavia, continuará a subsistir o problema de entrada de nutrientes e de produtos de controlo de pragas no solo. Além de que irá continuar a existir uma irrigação com a água subterrânea local. Essa situação só cessará se a produção agrícola for descontinuada.

Nos locais abordados verificou-se que a elevada CE das águas subterrâneas se reflete na CE dos solos à superfície, pela própria salinização destes. Porém é observável que os locais que apresentam maior contaminação das águas por aniões ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ ) não são os que apresentam maior contaminação dos solos à superfície por metais (As, Co, Hg, Sb, Sn e V).

A hipótese de que poderia existir uma relação entre o aumento da salinidade da água subterrânea com a contaminação do solo superficial não parece verificar-se, porque as amostras de água subterrânea com maiores concentrações de nitratos, cloretos e sulfatos não coincidem com as amostras de solo que mostram maiores concentrações dos metais detetados. Os três locais identificados como apresentando os solos com maior enriquecimento em metais - P52-10 (terra húmida a ser preparada, com 19 a 29 % de finos), P24-4 (areia com 4 a 7% de finos em fase de pousio) e P270-8 (material arenoso, com 6 a 28% de finos, em fase de pousio), não são os que correspondem aos locais com maior contaminação da água subterrânea (S5, P25-1 e Ponto de colheita de água n.º 4 - ligeiramente a norte de P49-7 - ponto com menor contaminação em metais no solo).

Os locais onde se detetaram maior enriquecimento dos solos superficiais em metais foram aqueles onde se encontraram no sítio maiores quantidades de embalagens semivazias e vazias de fertilizantes comerciais e de outros produtos fitossanitários.

Perante tal situação, se não existir uma responsabilização e penalização dos agricultores será muito difícil de melhorar as condições dos solos, apesar de nesta área a contaminação por metais ser pouco significativa, mas tendo tendência para aumentar.

Em situações mais complexas de contaminação de solos por metais em áreas agrícolas, as técnicas de fitoremediação *in situ* (por degradação, extração, contenção ou uma combinação dos diferentes processos) seriam viáveis, mas numa perspectiva de reabilitação da área, não numa perspectiva de produção de colheitas. Na maioria das situações, as plantas selecionadas teriam de ser removidas, quando alcançado o seu estado adulto, e o seu destino final teria de ser controlado. Além de tudo, teriam de cessar todas as entradas de produtos naturais e/ou quimicamente produzidos para favorecimento do seu crescimento ou para controlo de pragas.

## **AGRADECIMENTOS**

Este trabalho foi realizado no âmbito de uma colaboração estabelecida entre o LNEC, a FCT/UNL e o Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) do Estado de São Paulo.

As determinações analíticas realizadas no LGamb foram executadas pela Técnica Superior Ana Cristina Louro.

## REFERÊNCIAS

- ASTM D6232-08 (2008) - Standard Guide for Selection of Sampling Equipment for Waste and Contaminated Media Data Collection Activities.
- Basic, F., Kistic, I. e Mesic, M. (2001) – Heavy Metals in Agricultural Soils and Food Chain. Department of General Agronomy, Faculty of Agriculture – University of Zagreb, Croatia.
- Bortolin, M. A. e Cassol, L. C. (2010) - Determinação da matéria orgânica do solo usando peróxido de hidrogénio: Uma metodologia ecologicamente correta. Actas do Fertbio 2010. Guarapari, ES, Brasil (3 pgs em CD-ROM).
- E 196 1966 – Especificação LNEC) – Solos – Análise Granulométrica. MOP, LNEC, Portugal
- E 203 1967 (1967) – Especificação LNEC – Solos – Determinação de pH. MOP, LNEC, Portugal.
- EPA (1998) – Field Portable X-Ray Fluorescence Spectrometry for the Determination of Elemental Concentration in Soil and Sediment, Method 6200. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.
- EPA (2007) – Framework for Metals Risk Assessment. Office of the Science Advisor, Risk Assessment Forum. U.S. Environmental Protection Agency, EPA 120/R-07/001, March, Washington, DC.
- IINERT (2006) – Soil/Site Survey. In-Place Inactivation and Natural Ecological Restoration Technologies, Soils-Metals Action Teams. US Environmental Protection Agency/RTDF.
- ISO 10381-3:2001 (2001) – Soil Quality – Sampling – Part 3: Guidance on Safety.
- ISO 10381-2:2002 (2002) – Soil Quality – Sampling – Part 2: Guidance on Sampling Techniques.
- Martinez, J.I. (2010) – Análise da Viabilidade de Aplicação de Tecnologias de Remediação Ambiental In Situ para Redução das Concentrações de Nitratos em Águas Subterrâneas. Costa da Caparica, Portugal. Dissertação para a obtenção do grau de Mestre em Tecnologia Ambiental. Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo, Brasil, 233p.
- MEE (1997) – Guideline for Use at Contaminated Sites in Ontario. Table A – Surface Soil in a Potable Groundwater Situation (pH is 5 to 9). Ministry of Environment and Energy.
- Misa (2010) – Urban gardens and Soil Contaminants. Minnesota Institute for Sustainable Agriculture. March. [www.misa.umn.edu](http://www.misa.umn.edu) (consultado em janeiro de 2012).
- NP 84 1965 (1965) – Norma Portuguesa – Determinação do Teor em Água.
- Silva, A.P. (2000) – Carta Geotécnica do Concelho de Almada e o Sistema de Informação GEO-Almada. Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Doutor em Geologia de Engenharia na Faculdade de Ciência e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Monte da Caparica.
- Suassuna, J. (2000) - O processo de salinização das águas superficiais e subterrâneas no Nordeste Brasileiro. Fundação Joaquim Nabuco. <http://www.fundaj.gov.br/docs/tropico/desat/oriq2.html> (consultado em janeiro de 2012).
- Varenes, Amarilis (2003) – Produtividade dos Solos e Ambiente. Escolar Editora, Setembro (Acesso apenas a extrato do livro).