

CONTAMINANTES INORGÂNICOS

METAIS PESADOS

1. CRITÉRIOS DE CLASSIFICAÇÃO DOS METAIS

Definições funcionais mais comuns, utilizadas para **classificar metais em estudos bioambientais**:

METAL: O metal pode ser definido pelas propriedades físicas do seu estado elementar, mas é melhor identificado através de algumas das suas propriedades químicas.

O termo é utilizado indiscriminadamente para se referir ao elemento ou a compostos desse elemento (e.g., “...a absorção de cobre por...” não distingue a forma sob a qual o metal é absorvido).

METAL TRAÇO: Um metal que se encontra em **baixas concentrações**, alguns ppm (mg/l ou mg/kg) ou concentrações inferiores, numa determinada fonte específica, por exemplo, solo, planta, água, etc.

Estes são também por vezes designados por **microelementos**.

Os **MICROELEMENTOS** são constituintes das rochas que, no seu conjunto, perfazem apenas 1% das rochas da crosta terrestre.

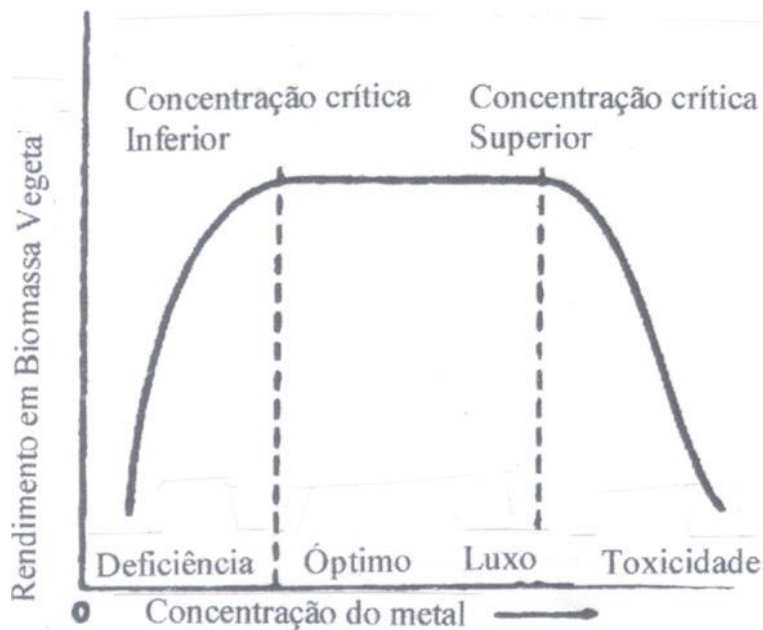
Os **MACROELEMENTOS** (O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, etc.) constituem os outros 99%.

Alguns **MICROELEMENTOS** são essenciais para o desenvolvimento das plantas, em concentrações muito pequenas, sendo designados por isso por **MICRONUTRIENTES**.

MICRONUTRIENTE: aquele que é necessário no ciclo de vida completo do organismo, embora em pequenas quantidades, e cuja ausência produz sintomas específicos de deficiência, ultrapassáveis apenas pela administração desse metal. O efeito do micronutriente no organismo pode ser estudado utilizando uma curva de dose-resposta (Figura da p. seguinte).

METAL TÓXICO: TODOS os metais são tóxicos, mas o grau de toxicidade varia enormemente de metal para metal e de organismo para organismo. A toxicidade, tal como a essencialidade, pode ser definida na forma de uma **curva de dose-resposta**, correspondendo a toxicidade a doses superiores às usualmente consideradas essenciais (*Figura da p. seguinte*).

CURVA TÍPICA DE DOSE-RESPOSTA PARA MICRONUTRIENTES ESSENCIAIS



CURVA TÍPICA DE DOSE-RESPOSTA PARA MICROELEMENTOS NÃO-ESSENCIAIS

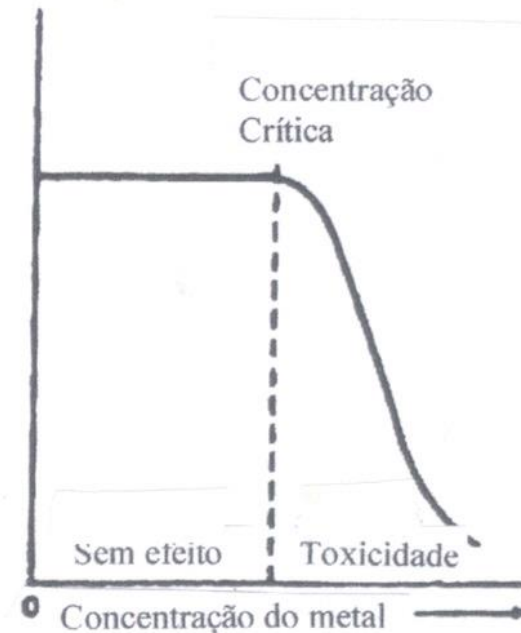


Figura 1. CURVAS TÍPICAS DE DOSE-RESPOSTA de um organismo em função da dose de metal a que este está exposto, para os micronutrientes essenciais (a) e para os micro-elementos não essenciais (b).

METAL PESADO: Trata-se de um termo muito impreciso, muitas vezes utilizado de forma pejorativa, enfatizando aspectos relacionados com a poluição e a toxicidade, e que pode levantar grandes objecções!

É, originalmente, um termo baseado na **densidade do elemento**, o que possui um significado a nível biológico pouco significativo. Aplica-se geralmente ao grupo de metais com uma **densidade atómica superior a 5 g/cm³**, ou seja, 5 vezes superior à da água.

Hoje em dia utiliza-se, embora de forma não consensual, para designar metais com **número atómico > 20**.

Embora não seja um termo muito preciso, é muito facilmente reconhecido e associado a elementos como o **Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Zn e Pb**, por exemplo, **elementos esses que, normalmente, estão associados a problemas de poluição e toxicidade**.

No grupo dos metais pesados encontram-se alguns **MICRONUTRIENTES ESSENCIAS**, como é o caso do **Mn, Zn e Cu**.

Alguns metais pesados desencadeiam toxicidade preferencialmente nas plantas, podendo afirmar-se que são **FITOTÓXICOS**. É o caso, por exemplo, do **Cu, Ni e Zn**.

Outros metais, como o **Cd** e o **Hg**, são mais **ZOOTÓXICOS** que fitotóxicos e são geralmente fonte de maior preocupação para o Homem.

OS METAIS ESTÃO PRESENTES NOS SOLOS COMO:

1 – RESULTANTES DE FENÓMENOS NATURAIS (FENÓMENOS GEOQUÍMICOS):

Existem disseminadas, um pouco por todo o planeta, fontes naturais, como sejam depósitos de minérios e rochas, contendo quantidades relativamente elevadas de metais, os quais, ao longo do tempo, se vão desgastando pela acção de agentes erosivos, e disseminando no ambiente em redor.

2 – CONSEQUÊNCIA DE ATIVIDADES HUMANAS (ORIGEM ANTROPOGÉNICA):

Exploração de minérios, indústria metalúrgica, outras indústrias (electrodeposição, plásticos, têxteis, microelectrónica, refinarias, etc.), exaustão de partículas de gases de motores, centrais de produção de energia, agricultura intensiva, efluentes e resíduos municipais

Tabela - Intervalos de concentração típicos para alguns metais traço no solo e nas plantas: concentrações normais e valores considerados tóxicos (Ross, 1994).

Elemento	Solo		Planta	
	Intervalo de concentrações normal (total) (mg/kg peso seco)	Intervalo de concentrações considerado tóxico (total) (mg/kg peso seco)	Intervalo de concentrações normal (mg/kg peso seco)	Intervalo de concentrações em plantas contaminadas (mg/kg peso seco)
Cr	5-1000	75-100	0,03-15	5-30
Mn	200-2000	1500-3000	15-1000	300-500
Co	1-70	25-50	0,05-0,5	15-50
Ni	10-1000	100	0,02-5	10-100
Cu	2-100	60-125	4-15	20-100
Zn	10-300	70-400	8-400	100-400
Cd	0,01-7	3-8	0,2-0,8	5-30
Sn	<5	50	0,2-6,8	60
Hg	0,02-0,2	0,3-5	0,005-0,5	1-3
Pb	2-200	100-400	0,1-10	30-300

Não há contradições!!!! Como estes valores se referem a uma grande variedade de ecossistemas e espécies vegetativas, os valores encontrados, também abarcam uma vasta gama de concentrações, em que os intervalos de concentrações normais e tóxicas se podem por vezes sobrepor.

Tabela - Emissões mundiais de alguns metais para a atmosfera, água e solo (1000 t/ano).

Elemento	Ar	Água	Solo
Arsénio	18,8	41	82
Cádmio	7,6	9,4	22
Chumbo	332	138	796
Cobre	35	112	954
Crómio	30	142	896
Mercúrio	3,6	4,6	8,3
Manganês	38	262	1670
Molibdénio	3,3	11	88
Níquel	56	113	325
Selénio	3,8	41	41
Zinco	132	226	1372

Pode observar-se que **O SOLO É O MEIO RECEPTOR MAIS IMPORTANTE PARA METAIS**, seguido da água e do ar.

COMPORTAMENTO DOS METAIS NO SOLO

A mobilidade dos metais no solo é de extrema importância, quer em termos da sua disponibilidade para as plantas e entrada na cadeia alimentar, quer em termos do potencial de migração para as águas subterrâneas.

Os metais no ambiente do solo existem em diferentes formas/associações:

1. íons metálicos livres ou complexos solúveis desses íons na **solução do solo**;
2. íons metálicos a ocupar locais de permuta iónica e **especificamente adsorvidos** em constituintes inorgânicos do solo (p.e. nas argilas);
3. metais **ligados a substâncias húmicas**;
4. na forma de **compostos precipitados ou insolúveis**, nomeadamente óxidos, carbonatos e hidróxidos, e
5. metais na **estrutura cristalina** de minerais.

Os metais contaminantes no solo originados por fonte antropogénica encontram-se normalmente na forma **(1) a (4)**.

A fracção **(5)** é indicativa de poluição de fundo inerente à natureza geoquímica desses solos.

A apenas a fracção (1) e, possivelmente, alguns componentes da fracção (2) e (3) se encontram na forma BIODISPONÍVEL.

A BIODISPONIBILIDADE DOS METAIS NO SOLO

As frações de metal que são solúveis na solução do solo, ou extratáveis para esta sob determinadas condições, são consideradas biodisponíveis.

A quantidade de metal biodisponível é mais importante para a avaliação da toxicidade de um solo do que a quantidade de metal total.

São necessárias **METODOLOGIAS DE AVALIAÇÃO DA BIODISPONIBILIDADE.**

Tabela - Alguns extratantes comuns para determinar a composição química das várias frações dos solos.

Fracção do solo	Extractante comum
Solução do solo	H ₂ O; 0,01 M CaCl ₂
Facilmente trocável ou permutável	0,5 M CH ₃ COONH ₄ ; 0,2 M MgSO ₄ 0,1 M NH ₄ Cl; 1 M NH ₄ NO ₃
Especificamente adsorvido	0,5 M CH ₃ COOH; 0,1 M HCl; 0,1 M HNO ₃
Ligado à matéria orgânica	0,05 M EDTA*; 0,05 M EDDHA**; 0,005 M DTPA*** + 0,1 M TEA [§] + 0,01 M CaCl ₂
Ligado a óxidos hidratados	1 M CH ₃ COONH ₄ + 0,002 M C ₆ H ₆ O ₂ ^{§§} ; 0,2 M (COO) ₂ (NH ₄) ₂ + 0,15 M (COOH) ₂ a pH 3
Residual	HF; misturas de ácidos concentrados a quente, nomeadamente: HNO ₃ + HClO ₄ ; HNO ₃ ; HNO ₃ + HCl



Aumento da “agressividade” da solução extratante

Notas: * EDTA: ácido etilenodiaminatetracético, ou o seu sal dissódico ou di-amónio; ** EDDHA: ácido etilenodiamina di-(*o*-hidroxifenil acético); *** DTPA : ácido dietilenotriaminapentacético; § TEA: trietanolamina; §§ C₆H₆O₂: hidroquinona (ou 1,4-dihidroxibenzeno); (COOH)₂: ácido oxálico; (COO)₂(NH₄)₂: oxalato de amónio.

SITUAÇÕES QUE ORIGINAM UMA MOBILIZAÇÃO PRONUNCIADA DE METAIS DA FASE SÓLIDA PARA A FASE LÍQUIDA DO SOLO:

ACIDIFICAÇÃO: com excepção do Mo, a maioria dos metais aumenta a sua mobilidade /solubilidade com o decréscimo do pH.

ALTERAÇÃO DO POTENCIAL REDOX: a existência de condições redutoras leva à dissolução de alguns óxidos e hidróxidos de Fe e Al, que contribuem para a retenção de metais nos solos, mas podem conduzir à precipitação de sulfuretos minerais.

AUMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE AGENTES ORGÂNICOS COMPLEXANTES, solúveis, de baixo peso molecular, que contribuem para a solubilização de alguns metais anteriormente imobilizados (são compostos segregados pelas raízes das plantas ou em restos de vegetais).

ALTERAÇÕES DA COMPOSIÇÃO IÓNICA DA SOLUÇÃO DO SOLO: que promove competição por locais de adsorção, ou formação de complexos solúveis com aniões, tais como o Cl^- e o SO_4^{2-} .

Assim, nos solos ácidos é mais provável o aumento da mobilidade/biodisponibilidade dos metais.

Em solos alcalinos os metais tendem a formar oxi-dróxidos pouco solúveis, o que diminui a sua biodisponibilidade/mobilidade.

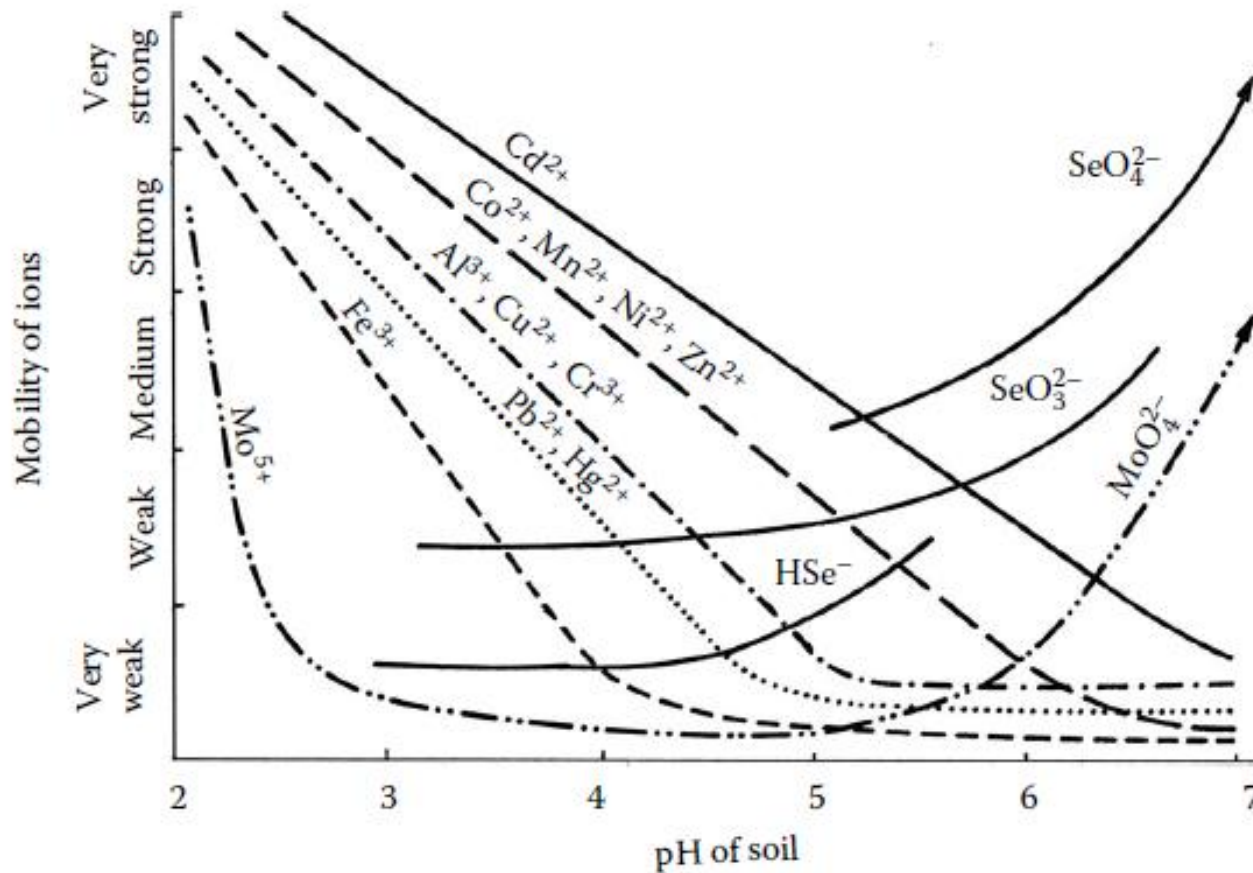


Figura - Mobilidade dos íons metálicos com a variação do pH do solo (Kabata-Pendias, 2011)

PRINCIPAIS FONTES DE CONTAMINAÇÃO DO SOLO COM METAIS PESADOS:

- ✚ Exploração mineira;
- ✚ Actividades metalúrgicas;
- ✚ Outras fontes de poluição industrial (e.g. Indústria electrónica e química);
- ✚ Queima de combustíveis fósseis;
- ✚ Valorização agrícola de lamas de Depuração de ETAR e composto de resíduos orgânicos;
- ✚ Actividades agrícolas (e.g. fertilização, aplicação de pesticidas, aplicação de estrumes e chorumes);
- ✚ Deposição de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU);
- ✚ Campos de tiro e caça desportiva;
- ✚ Antigos campos de batalha, bases militares e campos de treino

EXPLORAÇÃO MINEIRA



EXPLORAÇÃO MINEIRA

Os metais utilizados no fabrico de bens de consumo e outros materiais são obtidos através da exploração de **massas de minérios metálicos** ou reciclagem de sucatas.

A exploração mineira origina uma grande quantidade de **resíduos especialmente ricos em metais** (ganga, escórias e efluentes).

Após o **encerramento da mina**, o impacto negativo continua a verificar-se, especialmente quando não são tomadas medidas de isolamento das escórias e impermeabilização dos seus locais de deposição.

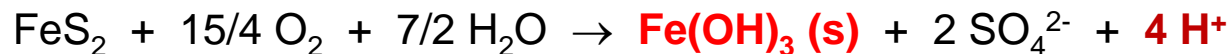
Muitos dos principais jazigos metalíferos são constituídos por **sulfuretos metálicos**, sendo a mais representativa destes a **pirite**).

Um dos maiores problemas associados a explorações mineiras de pirites é a produção de **efluentes ácidos com elevadas concentrações em metais**, os quais têm origem na oxidação de sulfuretos.

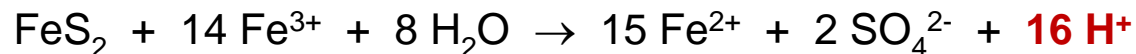
Os sulfuretos são minerais compostos por enxofre no seu estado de oxidação natural mais baixo (S^{2-}), metais (e.g. ferro) e/ou semi-metais (e.g. arsénio). Quando oxidados originam ambientes muito ácidos que promovem a solubilização dos restantes constituintes (metais e/ou semi-metais).

O **PROCESSO DE OXIDAÇÃO** requer **OXIGÉNIO** proveniente do ar e **ÁGUA**, que actua como reagente, como meio onde se desenvolvem as reacções e como elemento de transporte dos produtos formados.

As reacções de oxidação da pirite dão-se em vários passos que podem ser representadas numa só, que explica a **PRODUÇÃO DE ACIDEZ** e do **PRECIPITADO DE FERRO COM TONALIDADE ALARANJADA** muito característica, que tem a designação comum de “yellowboy” ou “ochre”:



O ião Fe(III) que se mantém em solução tem capacidade para oxidar mais pirite, produzindo simultaneamente mais hidrogeniões que contribuem para aumentar a acidez do meio.



SOLOS E CONSERVAÇÃO DE RECURSOS

Tema III: Contaminação e Recuperação Ambiental

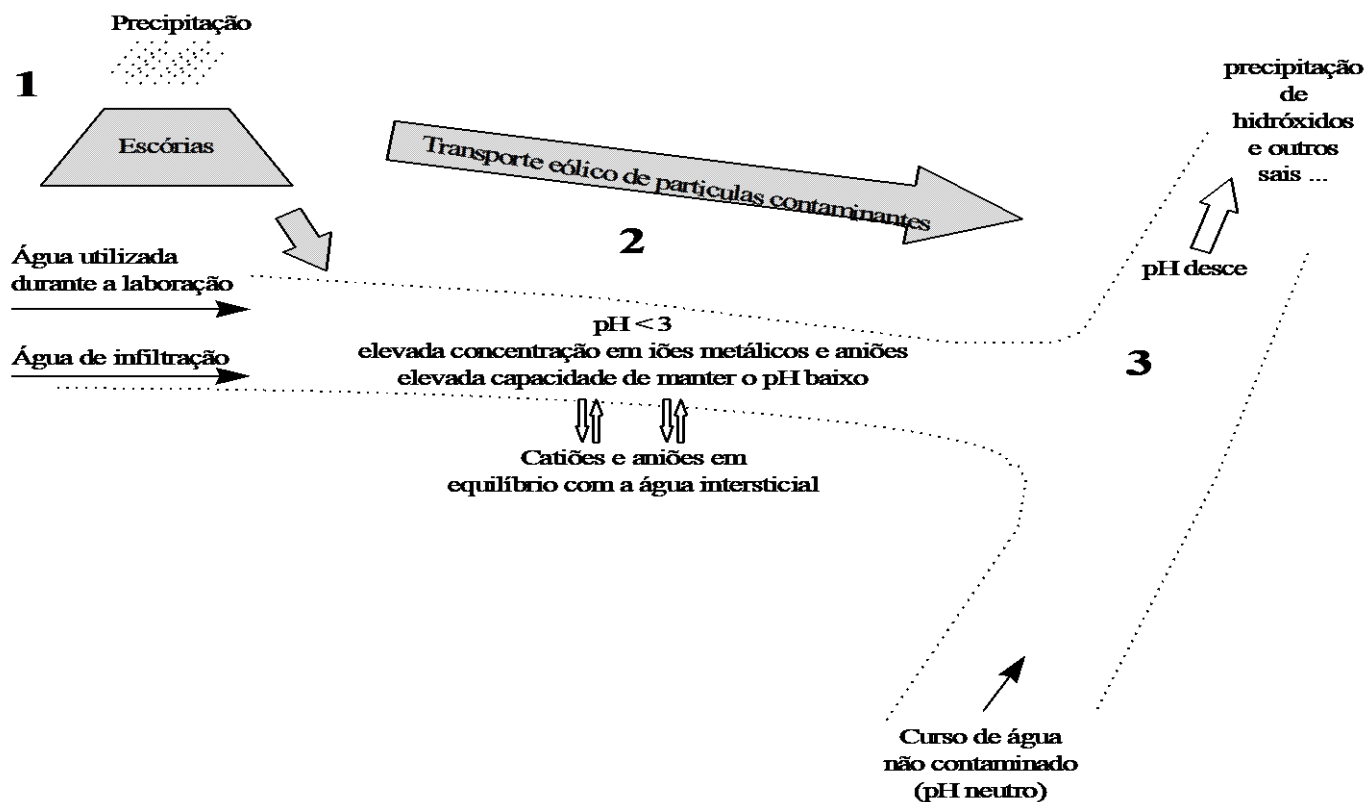


Figura 2. Esquema simplificado da poluição provocada pela actividade mineira no meio sistema hídrico circundante.

- 1. *Decomposição de ambientes piríticos;*
- 2. *Efluentes ácidos e com elevadas concentrações em metais solubilizados;*
- 3. *Diluição nos cursos de água.*



Neste tipo de ambientes, verifica-se a formação dos chamados **“efluentes mineiros de drenagem ácida”**, fruto da lixiviação não controlada de extensas áreas cobertas por escombros de minério e estruturas utilizadas na extracção dos metais.

Possuem características muito próprias que os tornam muito reactivos:

- valores de pH muito baixos
- elevadas concentrações em metais ou semi-metais normalmente tóxicos.

Podem alterar profundamente a qualidade dos cursos de água afectados!!!

A contaminação do solo com metais pesados e arsénio provenientes de minas, a maioria abandonadas, verifica-se em várias zonas do País, mas principalmente em zonas de exploração acentuada: **NOROESTE DE PORTUGAL E ALENTEJO**.

De facto **NA REGIÃO ALENTEJANA EXISTEM CERCA DE 34 MINAS ABANDONADAS** onde existe drenagem de águas ácidas. A maioria destas minas pertence à **FAIXA PIRITOSA IBÉRICA**, província metalogénica que se estende de Sevilha até próximo de Grândola.





Contents lists available at ScienceDirect

Science of the Total Environment

journal homepage: www.elsevier.com/locate/scitotenv



Field study on the accumulation of trace elements by vegetables produced in the vicinity of abandoned pyrite mines



Paula Alvarenga^{a,b,*}, Isabel Simões^a, Patrícia Palma^{a,c}, Olga Amaral^a, João Xavier Matos^d

^a Departamento de Tecnologias e Ciências Aplicadas, Escola Superior Agrária, Instituto Politécnico de Beja, Rua Pedro Soares S/N, Apartado 6155, 7800-295 Beja, Portugal

^b UIQA - Unidade de Investigação Química Ambiental, Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa, Tapada da Ajuda, 1349-017 Lisboa, Portugal

^c CIMA - Centro de Investigação Marinha e Ambiental, CIMA, FCT, Edifício 7, Piso 1, Universidade do Algarve, Campus Universitário de Gambelas, 8005-139 Faro, Portugal

^d Laboratório Nacional de Energia e Geologia, U. Recursos Minerais e Geofísica, Beja, Portugal

HIGHLIGHTS

- Soils in kitchen gardens near pyrite mines are heavily contaminated with As, Cu, Pb, and Zn.
- Soil is mainly neutral, due to soil amendment, which contributes to the low bioavailability of TE.
- Generally, vegetables contain levels of these elements characteristic of uncontaminated plants.
- Risk is considerable where the soil pH is acidic, triggering high Zn bioavailable concentrations.
- If the soil pH is not controlled, there is a risk of consuming metal contaminated vegetables.

**Pode haver
contaminação de
alimentos produzidos
em solos da área de
influência da
exploração mineira**

ACIDENTE DE AZNALCÓLLAR



O risco de acidentes a partir de locais de contenção de rejeitados da atividade mineira é real, e pode ser devastador!

25 de abril de 1998, perto de Sevilha, Espanha

Uma barragem de rejeitados mineiros de pirite, “*Los Frailles*” sofreu uma rutura libertando 4,5 milhões de m³ da lamas ácidas, e com elevadas concentrações de elementos potencialmente tóxicos:

Concentrações médias de alguns elementos potencialmente tóxicos:

- Zn: 7096 mg/kg m.s.
- Cu: 1552 mg/kg m.s.
- Cd: 25,1 mg/kg m.s.
- As: 2878 mg/kg m.s.
- Pb: 7888 mg/kg m.s.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969799003721>



A rutura na barragem aconteceu a montante do Parque Natural de Doñana, a maior reserva natural da Europa.

Na verdade, o parque não chegou ser “muito” afetado, mas um total de 4.400 ha ao longo de 60 km de solos agrícolas e naturais nas Bacias Hidrográficas dos rios Agrio e Guadianar foram afetados.



Teve consequências:

- Na vida selvagem do Parque Natural, plantas e animais.
- Afetou a atividade agrícola e piscatória, com as colheitas destruídas e a impossibilidade de pescar.
- Afetou os habitantes, porque contaminou aquíferos e, potencialmente, a cadeia alimentar.

Suelo con girasol (Calcisol háptico), enterrado por los lodos tóxicos en la zona del río Quema.

4/5/98



Toxic waste spill threatens Spanish national park



Toxic liquid creeps toward a grove of olive trees in Europe's largest nature reserve

The authorities in southern Spain are racing against time to build dams around Europe's largest national park, to try to stop a stream of poisonous waste destroying rare plants and wildlife.

The authorities say the waste from a minerals plant has already caused an ecological disaster, with thousands of hectares of farmland poisoned.

Este constituiu o maior acidente no género na Europa, e o segundo maior no mundo.

Que soluções que foram adotadas:

- Remoção física dos contaminantes (lama);
- Construir diques ao longo do rio para conter o derrame e tratar as águas;
- Imobilizar os metais no solo com tratamentos à base de materiais alcalinizantes, (carbonato de cálcio), materiais argilosos ricos em ferro, composto.
- Fitorremediação;
- Construção de um “corredor verde”
- <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969717337105https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969717337105>



available at www.sciencedirect.com



www.elsevier.com/locate/scitotenv



International Journal of Phytoremediation, 16:138–154, 2014
Copyright © Taylor & Francis Group, LLC
ISSN: 1522-6514 print / 1549-7879 online
DOI: 10.1080/15226514.2012.759533



Evaluation of composts and liming materials in the phytostabilization of a mine soil using perennial r

P. Alvarenga^{a,*}, A.P. Gonçalves^a, R.M. Fernandes^a, A. de Varennes^b, G. V. E. Duarte^b, A.C. Cunha-Queda^b

^aDepartment of Environmental Sciences, Escola Superior Agrária de Beja, Rua Pedro Soares, Apartado 6158, 7801

^bDepartment of Agricultural and Environmental Chemistry, Instituto Superior de Agronomia, Technical Univer Tapada da Ajuda, 1349-017 Lisboa, Portugal

^cDepartment of Science and Technology, Laboratories of Microbial Biotechnology and Environmental Microbiology, University of Verona-Strada Le Grazie 15, Ca' Vignal, 37134 Verona, Italy

ARTICLE INFO

Article history:

Received 7 June 2008

ABSTRACT

A microcosm experiment was carried out to evaluate the effects of compost (MMSWC) or garden waste compost (GWC), and liming mat

Existem soluções de remediação para solos afetados pela exploração mineira...

...discutiremos mais tarde

THE EFFECT OF COMPOST TREATMENTS AND A PLANT COVER WITH *AGROSTIS TENUIS* ON THE IMMOBILIZATION/MOBILIZATION OF TRACE ELEMENTS IN A MINE-CONTAMINATED SOIL

P. Alvarenga,^{1,4} A. de Varennes,^{2,3} and A. C. Cunha-Queda^{2,4}

¹DCTA—Instituto Politécnico de Beja, Escola Superior Agrária, Rua Pedro Soares, Beja, Portugal

²DQAA—Instituto Superior de Agronomia, TU Lisbon, Tapada da Ajuda, Lisboa, Portugal

³CEER—Instituto Superior de Agronomia, TU Lisbon, Tapada da Ajuda, Lisboa, Portugal

⁴UIQA—Instituto Superior de Agronomia, TU Lisbon, Tapada da Ajuda, Lisboa, Portugal

A semi-field experiment was conducted to evaluate the use of mixed municipal solid waste compost (MMSWC) and green waste-derived compost (GWC) as immobilizing agents in aided-phytostabilization of a highly acidic soil contaminated with trace elements, with and without a plant cover of *Agrostis tenuis*. The compost application ratio was 50 Mg ha⁻¹, and GWC amended soil was additionally limed and supplemented with mineral fertilizers.

Both treatments had an equivalent capacity to raise soil organic matter and pH, without a significant increase in soil salinity and in pseudo-total As, Cu, Pb, and Zn concentrations, allowing the establishment of a plant cover. Effective bioavailable Cu and Zn decreased as a consequence of both compost treatments, while effective bioavailable As increased by more than twice but remained as a small fraction of its pseudo-total content. Amended soil had higher soil enzymatic activities, especially in the presence of plants.

Accumulation factors for As, Cu, Pb, and Zn by *A. tenuis* were low, and their concentrations in the plant were lower than the maximum tolerable levels for caule. As a consequence, the use of *A. tenuis* can be recommended for assisted phytostabilization of this type of mine soil, in combination with one of the compost treatments evaluated.

KEY WORDS: mine-contaminated soil, metal(loid)s, assisted phytostabilization, green waste-derived compost, municipal solid waste compost, *Agrostis tenuis*

FUNDIÇÕES E SIDERURGIAS

Grande parte dos metais pesados têm grande afinidade com o S, ocorrendo normalmente sob a forma de **SULFURETOS METÁLICOS**.

A queima de sulfuretos dá origem à emissão de SO_2 levando à **DEPOSIÇÃO ÁCIDA E DE METAIS** em vastas áreas nas proximidades das fundições.

Actualmente já existem sistemas de tratamento de gases (lavagem e remoção de partículas) mas...

Existe uma **HERANÇA PESADA DE CONTAMINAÇÃO** em solos nas imediações de **INSTALAÇÕES MAIS ANTIGAS**, em que há um problema de associação de metais – **POLUIÇÃO MULTIMETAL** (Ex. MetalEurope North, França).

Quando há **emissão de poeiras contaminadas para a atmosfera**, estas podem ser transportadas a grandes distâncias, tendo sido, por exemplo, observadas concentrações elevadas de **cádmio** em solos e vegetação afastados 40 km de uma antiga fundição no Reino Unido.



Fonte potencial de poluição, não apenas do **METAL EXPLORADO** mas também de **OUTROS ELEMENTOS A ELE ASSOCIADOS**:

- minérios de **zinco**, por exemplo, contém concentrações relativamente grandes de **cádmio** (< 5%),
- a fundição de minérios para extracção do **cobre**, por exemplo, é uma fonte tradicional de contaminação atmosférica com **arsénio** (1,5 kg de arsénio por cada tonelada de cobre produzido).

INDÚSTRIA METALÚRGICA

Contribui para a poluição dos solos por:

- ❑ **EMIÇÃO DE PARTÍCULAS E AEROSSÓIS** que são transportados pelo ar e depositados nos solos e na vegetação;
- ❑ Produção de **EFLUENTES LÍQUIDOS**;
- ❑ Criação de zonas de **DEPOSIÇÃO DE RESÍDUOS** onde se dá a corrosão dos metais e a sua lixiviação para os solos subjacentes.

Metaleurop: les habitants intoxiqués au Cadmium?

© 24/02/2017 à 10h16



L'usine Metaleurop de Noyelles-Godault, fermée en 2003. Photo archives « la voix » - VDN

Contaminação de solos agrícolas por emissões de gases e poeiras contaminadas com metais

L'ancienne fonderie du Nord n'est plus en activité depuis 2003, mais la pollution des sols alentour, notamment au cadmium, est patente.

A Evin-Malmaison, à Courcelles-les-Lens ou Noyelles-Godault, les légumes du jardin sont impropres à la consommation. La faute, notamment, au cadmium présent en quantités très importantes. Si la fonderie emblématique du Nord a fermé en 2003, le métal trois fois plus toxique que le plomb, reste ancré dans les sols des communes alentour. Les taux de cadmium sont compris entre 1 et 28,5 milligrammes par kilo, alors que la moyenne est dans la région Hauts-de-France est de 0,4 milligramme.

Le cadmium entraîne de nombreux risques pour la santé. Les effets peuvent être dévastateurs pour les os, les poumons ou les reins. Une **intoxication** entraîne notamment une importante fuite calcique dans les selles.

Metaleurop. La dépollution impossible

Par Haydée Sabéran — 28 janvier 2003 à 22:00

L'usine du Pas-de-Calais, qui a déposé son bilan hier, laisse une région sinistrée.

Onze écoles sur douze présentent des taux de plomb supérieurs aux normes. Le plomb passe dans le sang et migre dans les organes et dans les os, où il peut rester stocké dix à vingt ans. A partir de 100 microgrammes par litre de sang chez l'enfant, on parle de saturnisme. Pour chaque tranche de 100 microgrammes, l'enfant de moins de 6 ans peut perdre jusqu'à 2 points de QI. Au-delà de 100, il peut souffrir d'anémie, d'irritabilité. Au-delà de 1000, il risque la mort (1). Chez l'adulte au-delà de 400, on observe des «coliques de plomb» (douleurs abdominales), de l'hypertension, voire des cancers. Le taux de plomb des ouvriers de l'usine est régulièrement surveillé. En 2001, 19 salariés de l'usine ont été temporairement éloignés de leur poste de travail pour avoir dépassé les 800 microgrammes. «En trente-deux ans, j'ai été plombé deux fois, indique Hamza, ancien fondeur, aujourd'hui retraité. Je suis toujours vivant !»



“Torre do chumbo” da Metaleurop North, onde era produzido chumbo granulado.

Mais comment dépolluer ? La solution la plus rapide consiste à décaper une tranche de 40 cm de terre. Le prix est exorbitant : 300 euros le m². Deuxième solution : la phyto-extraction, la dépollution par les plantes, comme la luzerne qui pompe le plomb. Tarif : entre 5 et 10 euros le m², selon l'association Environnement développement alternatif (EDA). L'EDA a mis en place une expérimentation dans une ferme d'Auby, à quelques kilomètres de l'usine, où un agriculteur, voyant mystérieusement avorter ou mourir ses vaches en pâture, a cessé toute production, puis attaqué Metaleurop et obtenu réparation.

INDÚSTRIA ELECTRÓNICA

Elevado número de metais utilizados no fabrico de semi-condutores, cabos e outros componentes electrónicos.

Exemplo: Cu, Zn, Au, As, Pb, Sn, W (volfrâmio), Cr, Se, Ga (gálio), Co, Mo, Hg, etc.

Neste tipo de indústria são também utilizados solventes potenciais contaminantes.

Origem da contaminação: - Descarga de efluentes líquidos;
 - Deposição inadequada de resíduos.

INDÚSTRIA QUÍMICA E OUTRAS...

Outras fontes importantes de contaminação com metais para o ambiente são:

- Produção de cloro (Hg);
- Produção de baterias (Pb, Sb, Zn, Cd, Ni, Hg);
- Tintas e pigmentos (Pb, Cr, As, Sb, Se, Mo, Cd, Ba, Zn, Co);
- Catalisadores (Sb, Co, Ni, Mo);
- Gráficas (Se, Pb, Cd, Zn, Cr, Ba);

VALORIZAÇÃO AGRÍCOLA DE RESÍDUOS ORGÂNICOS

Diretiva Quadro 2008/98/CE, do Parlamento Europeu - introduziu uma mudança paradigmática na gestão de resíduos: pretende-se que a sua gestão considere a possibilidade de dar continuidade ao ciclo de vida dos materiais, numa perspetiva de **economia circular**.

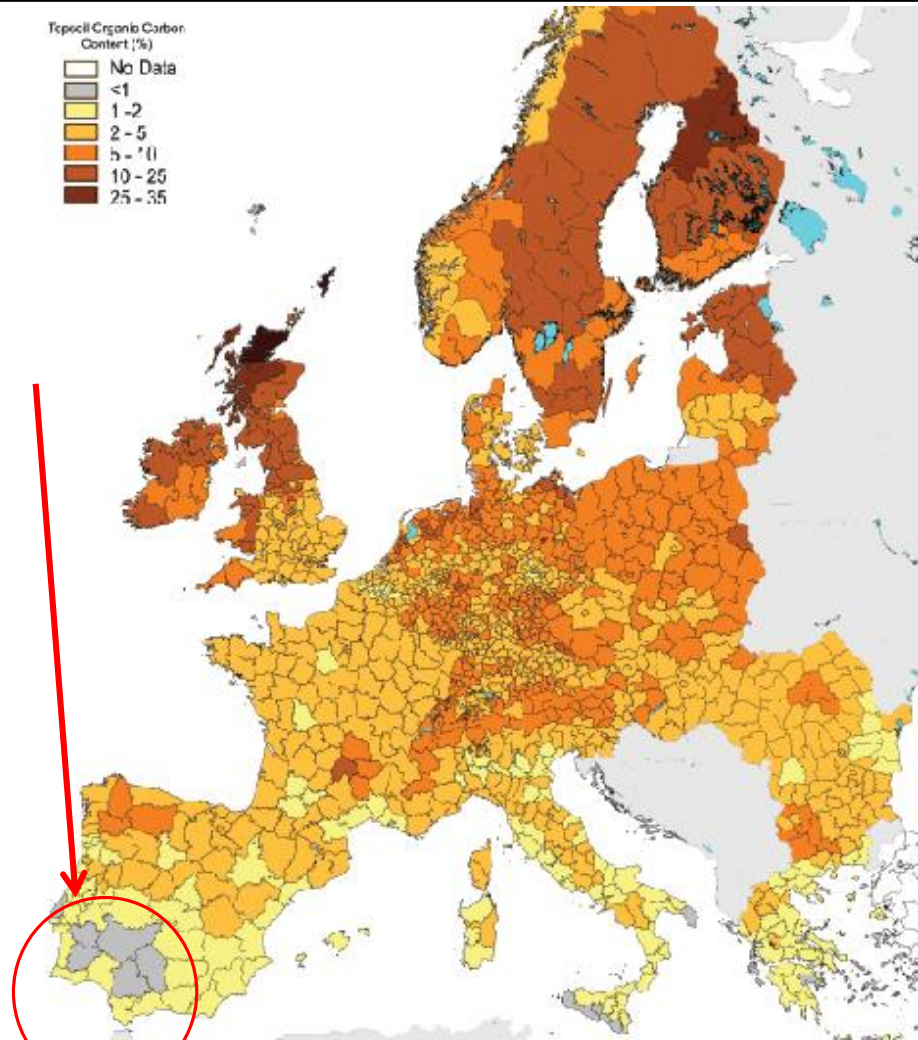
É neste contexto que surge a **valorização agrícola de resíduos orgânicos**, alternativa à sua deposição em aterro.



Em Portugal os solos têm um baixo teor de matéria orgânica (< 1% em alguns locais), sendo muito susceptíveis a processos erosivos

O uso de resíduos orgânicos como corretivos do solo permite:

- (i) Contribuir para o sequestro de C, aumentando o seu teor no solo;
- (ii) Reciclar nutrientes importantes (e.g. N, P, K);
- (iii) Promover a formação de agregados estáveis no solo;
- (iv) Promover o aumento da capacidade de retenção de água, o arejamento do solo e a CTC.
- (v) mantendo a matéria orgânica afastada dos aterros, menos CH₄ e CO₂ são emitidos no aterro, e os lixiviados produzidos são menos poluídos.



(Soil Atlas of Europe:

http://eusoils.jrc.ec.europa.eu/projects/soil_atlas/index.html

- Porém, esta estratégia representa um risco potencial para o ambiente, devido ao elevado teor em contaminantes que pode existir nestes materiais, por exemplo:
 - ✓ metais,
 - ✓ contaminantes orgânicos,
 - ✓ microrganismos patogénicos,
 - ✓ nanopartículas...
- Este problema pode ser agravado se estes contaminantes forem mobilizados no solo, disponibilizados para absorção pelas plantas (entrada na cadeia alimentar humana) ou transportados nas águas de drenagem.



A LEGISLAÇÃO PORTUGUESA:

Dec. Lei nº 276/2009, de 21 de Junho, estabelece o regime jurídico da utilização agrícola de **lamas de depuração**.

Dec.- Lei nº 103/2015, de 15 de Junho, sobre matérias fertilizantes, no Anexo II estabelece requisitos adicionais aplicáveis às **matérias fertilizantes obtidas a partir de resíduos** e outros componentes orgânicos inseridos no grupo 5 (correctivos orgânicos).

Legislação muito atual a nível comunitário, integrando:

- análise a metais (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn),
- microrganismos patogénicos indicadores de higienização (*Salmonella spp.* e *Escherichia coli*),
- eventual análise a contaminantes orgânicos (LAS, NPE, PAH e PCB, PCDD, PCDF).



ANEXO I

Valores limite de concentração relativos a metais pesados, compostos orgânicos e dioxinas e microrganismos

QUADRO N.º 1

Valores limite de concentração de metais pesados nos solos em função do seu pH

Parâmetro	pH ≤ 5,5	5,5 < pH ≤ 7	pH > 7 (*)
	mg/kg de matéria seca		
Cádmio	1	3	4
Cobre	50	100	200
Níquel	30	75	110
Chumbo	50	300	450
Zinco	150	300	450
Mercurio	1	1,5	2
Crômio	50	200	300

(*) Aplicável a solos onde se efectuam culturas com fins comerciais e destinadas unicamente ao consumo animal.

Dec. Lei nº 276/2009, de 21 de Junho, estabelece o regime jurídico da utilização agrícola de lamas de depuração.

QUADRO N.º 2

Valores limite de concentração de metais pesados nas lamas destinadas à aplicação no solo agrícola

Parâmetro	Valores limite (mg/kg de matéria seca)
Cádmio	20
Cobre	1 000
Níquel	300
Chumbo	750
Zinco	2 500
Mercurio	16
Crômio	1 000

QUADRO N.º 3

Valores limite para as quantidades anuais de metais pesados que podem ser introduzidas nos solos cultivados, com base numa média de 10 anos

Parâmetro	Valores limite (kg/ha/ano)
Cádmio	0,15
Cobre	12
Níquel	3
Chumbo	15
Zinco	30
Mercurio	0,1
Crômio	4,5

QUADRO N.º 4

Valores limite de concentração de compostos orgânicos nas lamas destinadas à agricultura (aplicável nos casos previstos no n.º 1.1.5 do anexo n)

Compostos orgânicos	Valores limite (matéria seca)
LAS (alquilo benzenossulfonatos lineares)	5 000 mg/kg
NPE (nonilfenóis e nonilfenóis etoxilados)	450 mg/kg
PAH (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos)	6 mg/kg
PCB (compostos bifenilos policlorados)	0,8 mg/kg
PCDD (policlorodibenzodioxinas)	100 ng TEQ/kg
PCDF (furanos)	

QUADRO N.º 5

Valores limite de microrganismos nas lamas destinadas à agricultura

Microrganismos	Valores limite
<i>Escherichia coli</i>	< 1 000 células/g de matéria fresca.
<i>Salmonella</i> spp.	Ausente em 50 g de material original.

Porquê analisar o solo e colocar limites diferentes de acordo com o seu pH?

LAMAS RESIDUAIS

QUADRO N.º 2

Valores limite de concentração de metais pesados nas lamas destinadas à aplicação no solo agrícola

Parâmetro	Valores limite (mg/kg de matéria seca)
Cádmio.....	20
Cobre.....	1 000
Níquel.....	300
Chumbo.....	750
Zinco.....	2 500
Mercúrio.....	16
Crómio.....	1 000

MATÉRIAS FERTILIZANTES OBTIDAS A PARTIR DE RESÍDUOS (INCLUI COMPOSTO)

Quadro n.º 2 — Valores máximos admissíveis para os teores «totais» de metais pesados na matéria fertilizante com componentes orgânicos, por classe (miligramas por quilograma de matéria seca).

Parâmetro	Matéria fertilizante			
	Classe I	Classe II	Classe II A	Classe III
Cádmio (<i>Cd</i>).....	0,7	1,5	3	5,0
Chumbo (<i>Pb</i>).....	100	150	300	500
Cobre (<i>Cu</i>).....	100	200	400	600
Crómio (<i>Cr</i>).....	100	150	300	400
Mercúrio (<i>Hg</i>).....	0,7	1,5	3	5,0
Níquel (<i>Ni</i>).....	50	100	200	200
Zinco (<i>Zn</i>).....	200	500	1000	1500

LEGISLAÇÃO MUITO MAIS RESTRITIVA!

É importante avaliar benefícios e potenciais riscos associados ao uso de diferentes resíduos orgânicos em solos agrícolas:

- Os parâmetros de fertilidade do solo,
- A produtividade e estado nutricional da
- O teor em **metais pesados, no solo e na planta.**

Waste Management 61 (2017) 582–592



Contents lists available at ScienceDirect

Waste Management

journal homepage: www.elsevier.com/locate/wasman



Recycling organic wastes to agricultural land as a way to improve its quality: A field study to evaluate benefits and risks



P. Alvarenga^{a,b,*}, P. Palma^{a,c,d}, Mourinha^a, M. Farto^a, J. Dôres^a, M. Patanita^{a,d}, C. Cunha-Queda^b, T. Natal-da-Luz^e, M. Renault^e, J.P. Sousa^e

^a Department of Applied Sciences and Technologies, Polytechnic Institute of Beja, Beja, Portugal

^b LEAF – Linking Landscape, Environment, Agriculture and Food, Instituto Superior de Agronomia, Universidade de Lisboa, Tapada da Ajuda, 1349-017 Lisboa, Portugal

^c CIMA – Centro de Investigação Marinha e Ambiental, FCT, Universidade do Algarve, Faro, Portugal

^d GeoBioTec, FCT, Universidade NOVA de Lisboa, Campus da Caparica, 2829-516 Caparica, Portugal

^e CFE – Centre for Functional Ecology, Department of Life Sciences, University of Coimbra, Coimbra, Portugal



ATIVIDADE AGRÍCOLA

A POLUIÇÃO DIFUSA COM METAIS ORIGINADA PELA AGRICULTURA DEVE-SE PRINCIPALMENTE A:

1. Presença de **impurezas nos adubos** aplicados,
2. Uso de **pesticidas contendo metais**,
3. Aplicação de **chorumes e estrumes**.

FERTILIZAÇÃO

As fertilizações excessivas podem criar problemas de:

- **excesso de micronutrientes no solo**, por vezes atingindo níveis tóxicos,
- problemas de **salinização secundária**.
- existência de **metais** como impurezas nos fertilizantes (ex: cádmio nos adubos fosfatados).

Os **ADUBOS FOSFATADOS** são considerados uma fonte significativa de metais em solos agrícolas.

O *input* de metais por esta via depende bastante da **razão metal:P** na rocha fosfatada utilizada no fabrico do adubo, bem como da taxa anual de fertilização fosfatada utilizada.

Num estudo citado por Kabata-Pendias (2011), são apresentados os **intervalos de quantidade de cada metal aplicado ao solo através de adubação fosfatada em diferentes Países Europeus (g/ha/ano):**

Cd: 0,1 (Finlândia) – **3,1 (Portugal)**

Ni: 0,7 (Suécia) – **6,2 (Portugal)**

Pb: 0,3 (Bélgica) – 2,5 (Irlanda)

Zn: 11,1 (Dinamarca) – 134,7 (Finlândia)

Cr: 1,5 (Finlândia) – **42,3 (Portugal)**

As: 1,1 (Suécia) – 2,4 (Finlândia)

APLICAÇÃO DE PESTICIDAS

O emprego de produtos fitossanitários contendo **ARSÊNIO, MERCÚRIO, COBRE, ZINCO** e **MANGANÊS**, tem sido uma prática corrente no combate a diversas pragas.

Exemplo: O uso da **calda de sulfato de cobre (II)**, “Calda Bordalesa”, desde o século passado, por exemplo, revelou-se essencial no combate ao míldio da videira (provocou contaminação de solos com cobre).



APLICAÇÃO DE ESTRUMES E CHORUMES

Principal problema: **explorações de suinicultura.**

A partir dos anos 50 tornou-se prática corrente a **suplementação com cobre e zinco** na dieta dos suínos criados intensivamente (200 mg Cu/kg e 100 a 150 mg Zn/kg ração), por um lado para alcançar maior ganho de peso vivo diário e por outro para prevenir certas doenças.

Cerca de **75% do cobre** e **95% do zinco** ingerido pelos suínos é excretado, podendo por isso os seus teores alcançar valores bastante elevados nos chorumes.

Quando o chorume é aplicado ao solo, a maior parte do metal acumula-se na camada superficial, podendo levar ao aumento do teor nesse micronutriente nas plantas, causando problemas de fitotoxicidade.



QUEIMA DE COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS

Resulta na dispersão de uma vasta gama de metais em largas áreas, **Pb, Cd, Cr, Zn, As, Sb, Se, Ba, Cu, Mn, U e V**, dependendo do tipo de combustível.

Metais emitidos nos **efluentes gasosos**, como cinzas volantes.

Combustão de **gasolina com Pb**, constituiu durante anos a maior fonte deste metal no ambiente: banida em 1972 no Japão, 1975 nos EUA e 1986-1989 na União Europeia.



CAMPOS DE TIRO E CAÇA DESPORTIVA

Projecteis compostos por **Pb** com < 2% de **Sb** têm sido utilizados na caça e outras práticas desportivas usando armas de fogo.

Alguns projecteis são revestidos com **Ni**, que também é um potencial contaminante.

Os metais encontram-se predominantemente na **forma sólida, isto é, pouco disponíveis**.

O maior problema está associado à **desagregação de fragmentos finos**, que se libertam durante a corrosão dos projecteis, que se dispersam rapidamente no solo.

ANTIGOS CAMPOS DE BATALHA, BASES MILITARES E CAMPOS DE TREINO

Antigos campos de batalha estão na origem de concentrações significativas de **Pb e U** (dos escudos anti-tanque), **Cu e Zn** dos cartuxos e uma vasta gama de metais com origem em **veículos e material destruído e abandonado, derrames de combustíveis e lubrificantes**, etc.

Existem áreas contaminadas por todo o mundo, na Europa especialmente com origem na I Guerra Mundial.

Campos de tiro, bases aéreas e navais têm probabilidade de contaminação por metais.

Problema relevante em **Países do Centro e Este da Europa**, onde existe pouco dinheiro para limpeza e reabilitação dos solos, e onde a indústria de armamento é histórica.

Portugal: Base Militar do Alfeite