

170

UNIVERSIDADE
AbERTA
PORTUGAL UNIVERSIDADE PÚBLICA
DE ENGINHARIA E ARQUITECTURA
www.univ-ab.pt
EM QUALQUER LUGAR DO MUNDO



POLUIÇÃO DAS ÁGUAS

Cristina Carapeto

ISBN: 978-972-674-523-5

Cristina Carapeto

POLUIÇÃO DAS ÁGUAS

Causas e efeitos

Universidade Aberta

1999

© Universidade Aberta

Copyright © **UNIVERSIDADE ABERTA** – 1999

Palácio Ceia • Rua da Escola Politécnica, 147

1269-001 Lisboa – Portugal

www.univ-ab.pt

e-mail: cvendas@univ-ab.pt

TEXTOS DE BASE (cursos formais) N.º 170

ISBN: 978-972-674-523-5



CRISTINA M. CARAPETO PEREIRA

Em 1981 completou o seu curso na Escola Superior de Nutrição, da Universidade do Porto, e mais tarde (1985-1986) obteve o Mestrado em Nutrição Humana no King's College, da Universidade de Londres.

Em 1987 obteve o Certificate of Proficiency in English, da Universidade de Cambridge.

No Centro Médico de Psicologia e Orientação Profissional de Lisboa obteve o certificado em Psicologia Geral e Aplicada (1987).

De Outubro de 1987 a Fevereiro de 1992 foi bolsista da JNICT/INVOTAN como estudante independente no King's College, onde obteve o grau de Doutor em Ciências do Ambiente/Ecotoxicologia.

Exerce funções na Universidade Aberta como Professora Auxiliar desde 1993.

Entre as obras de que é autora, destacam-se algumas publicadas pela Universidade Aberta:

- *Ecologia: princípios e conceitos.*
- Videogramas sobre Ecologia.
- Videogramas sobre Nutrição Humana.

Foi também coordenadora científica do manual *Educação Ambiental* e de videogramas sobre o mesmo tema.

9	Prefácio
	1. Conceitos Fundamentais
13	Objectivos de aprendizagem
15	Introdução
21	Cadeias e pirâmides alimentares aquáticas
27	Conceitos de bioacumulação e biomagnificação
28	Características físicas da água
33	Produtividade sazonal
37	Estuários
	2. Efluentes Urbanos e Industriais
43	Objectivos de aprendizagem
45	Eutrófico vs Oligotrófico
46	Nutrientes limitantes
48	Eutrofização cultural
52	Efluentes urbanos
61	Efluentes industriais
61	A curva de depressão de oxigénio
	3. Pesticidas
67	Objectivos de aprendizagem
69	Introdução
71	Classificação
77	Modo de actuação
77	Transporte e persistência no ambiente
87	O DDT
90	Pesticidas sintéticos <i>versus</i> processos alternativos
91	PCBs
	4. Metais
97	Objectivos de aprendizagem
99	Introdução
103	Concentrações naturais no ambiente
106	Toxicidade

108	A biomagnificação
110	Mercúrio
111	<i>Produção e utilizações</i>
113	<i>Fluxos para o ambiente</i>
117	<i>Toxicologia</i>
120	<i>A Doença de Minamata</i>
122	<i>A intoxicação no Iraque</i>
122	Cádmio
122	<i>Produção e Utilizações</i>
124	<i>Fluxos para o ambiente</i>
126	<i>Toxicologia</i>
127	<i>A doença Itai-itai</i>
128	Chumbo
128	<i>Produção e Utilizações</i>
129	<i>Fluxos para o ambiente</i>
130	<i>Toxicologia</i>
132	Selénio
135	<i>Toxicologia</i>
136	<i>Selénio nos sistemas aquáticos</i>
138	Tabela Periódica dos Elementos
	5. Petróleo
141	Objectivos de aprendizagem
143	Introdução
145	Como se forma o petróleo
147	Composição do petróleo
150	Desgaste do petróleo
154	Petróleo refinado
156	Transporte do petróleo e Adições ao ambiente
160	<i>Operações dos petroleiros</i>
161	<i>Outras operações dos navios</i>
161	<i>Estaleiros</i>
162	<i>Exploração de petróleo no mar</i>
162	<i>Efluentes industriais e urbanos</i>
163	<i>Precipitação atmosférica</i>

163	Toxicologia
167	<i>Saúde humana</i>
	6. Poluição Térmica
171	Objectivos de aprendizagem
173	Introdução
175	Estações termoeléctricas
178	Sistemas de arrefecimento
179	Efeitos sub-letais
182	Alternativas ou medidas correctivas
	7. Produtos Radioactivos
187	Objectivos de aprendizagem
189	Introdução
197	Resíduos nucleares
199	Contaminação do ambiente
201	Efeitos nos organismos aquáticos
204	Eliminação dos resíduos radioactivos
207	A radioactividade e as estações nucleares
	8. Águas Subterrâneas
211	Objectivos de aprendizagem
213	Introdução
214	Os lençóis de água
215	O movimento das águas subterrâneas
216	Poluição das águas subterrâneas
219	Salinização
220	Produtos tóxicos
220	Agentes patogénicos
221	Fontes de contaminação
224	Medidas correctivas
227	GLOSSÁRIO
233	BIBLIOGRAFIA

Página intencionalmente em branco

Prefácio

Em Portugal, como em praticamente todo o mundo, os problemas ambientais têm estado a ser debatidos cada vez com mais frequência e profundidade. O estado do ambiente é, actualmente, um tema que apaixonou o público em geral e sobre o qual todos temos uma opinião (se bem que nem sempre baseada em conhecimentos sólidos) e para o qual todos temos soluções rápidas e efectivas (que na realidade raramente funcionam). Embora discutir sobre o estado do ambiente não solucione os problemas que diariamente enfrentamos, pelo menos ajuda a despertar a nossa consciência colectiva para esses problemas e a evitar que se contribua, por vezes inconscientemente, para o seu agravamento.

As Ciências do Ambiente são um ramo dos estudos científicos que se relaciona directamente com as alterações físicas, químicas e biológicas do ambiente. Estas alterações estão, por sua vez, directamente relacionadas com o Homem, já que as suas actividades influenciam marcadamente a natureza física e química dos recursos postos à sua disposição. As Ciências do Ambiente estão ainda directamente relacionadas com a aplicação da ciência e da tecnologia no controle e melhoria da qualidade do ambiente em que vivemos que, num sentido lato, engloba todo o nosso planeta.

Se a deterioração da qualidade do ambiente começou quando o Homem fundou os primeiros agregados populacionais e decidiu alterar o meio que o rodeava para seu conforto, é apenas justo que se espere que esse mesmo Homem, agora possuidor de vastos conhecimentos e tecnologia, restaure a qualidade a esse ambiente que sempre o abrigou.

A água, elemento essencial à vida na Terra tal como a conhecemos, tem sido, desde sempre, uma constante na vida do Homem. Formando rios, lagos ou oceanos, a água tem servido como meio de transporte, fonte de alimento, local de diversão e, para os nossos poetas, fonte de inspiração. Hoje continua a ser um recurso vital para todos os seres vivos, mas, ultimamente, um recurso mal estimado. Com o despertar da nossa consciência ambiental também a água passou a ser alvo de maiores atenções, até porque da sua pureza depende a sobrevivência das espécies, incluindo a nossa.

Este livro aborda alguns dos principais problemas relacionados com a poluição das águas. Muito mais se poderia ter escrito sobre este assunto, mas a intenção foi apenas a de dar forma a um manual que pudesse servir de apoio a todos aqueles que, sem ambicionarem ser especialistas em tão vasto assunto, pretendam aprofundar os seus conhecimentos a fim de poderem contribuir para a discussão e solução dos problemas que enfrentamos. Algumas opções tiveram que ser feitas no que respeita à não inclusão de determinadas matérias já que este livro se destina principalmente a estudantes que apenas lhe irão dedicar um semestre do seu tempo escolar. Assim, não foram incluídos temas como a acidificação das águas, presença de agentes patogénicos ou uma explicação mais aprofundada sobre toxicologia em geral. Estes e outros temas merecem, certamente, ser discutidos e aprofundados, mas talvez o leitor tenha deles alguns conhecimentos anteriormente adquiridos no decurso da sua carreira académica e da sua própria vivência. O critério de iniciar este manual com um capítulo sobre conceitos fundamentais pareceu ser importante para a compreensão do problema da poluição das águas e suas consequências para os organismos.

No início de cada capítulo o leitor encontrará definidos alguns objectivos que o poderão orientar no seu estudo e, no fim deste manual incluiu-se um pequeno glossário para facilitar a identificação de alguns termos científicos.

1. Conceitos Fundamentais

Página intencionalmente em branco

Objectivos de aprendizagem

Após o estudo do primeiro capítulo o leitor deverá estar habilitado a:

- Identificar a terminologia utilizada;
- Diferenciar os conceitos de contaminação e poluição;
- Compreender a aplicação das leis da termodinâmica ao ambiente;
- Comparar PPL, PPB e PCL;
- Compreender as interligações das cadeias alimentares;
- Relacionar as pirâmides ecológicas com os fenómenos de ressurgência e proliferação;
- Analisar a importância dos processos de bioacumulação e biomagnificação;
- Compreender a importância das características físicas da água nos fenómenos ambientais;
- Explicar a importância dos diferentes ciclos de produtividade sazonal.

Página intencionalmente em branco

Introdução

O problema da introdução de poluentes no ambiente põe-se com igual relevância tanto nos ecossistemas terrestres como nos aquáticos. A primeira dificuldade que nos surge é, talvez, definir poluente. De um modo geral, já todas as pessoas ouvirem falar em poluição e, instintivamente, sabem que a poluição é *uma coisa má*. Contudo, para um exame científico sobre o tema, julgamentos de valor deste tipo devem ser quantificados, ou o seu significado nunca poderá ser consistente. Perguntas como “de que forma é a poluição má?”, “quão má é a poluição?” ou “a poluição é má para quem?” necessitam de uma resposta objectiva. Para isso devem ser considerados vários parâmetros:

- o tipo de materiais que são lançados nos ecossistemas, ou que de qualquer outra forma atingem esses ecossistemas, como resultado de actividades humanas;
- o efeito que essas adições têm sobre a fauna e a flora naturalmente presentes nos ecossistemas;
- as implicações desses efeitos na saúde humana, nos recursos alimentares, nos interesses comerciais, amenidades, conservação da vida selvagem ou dos ecossistemas em geral;
- o que está a ser feito, o que pode ser feito ou que se deverá fazer para reduzir ou remover os efeitos indesejáveis ou deletérios destas adições aos ecossistemas;
- as consequências de não libertar esses materiais num determinado ecossistema e as alternativas subsequentes, melhores ou piores do que a situação presente.

Apenas conseguindo responder a cada um dos parâmetros acima mencionados se pode ter uma ideia mais clara sobre os malefícios da poluição. No entanto, continua-se sem uma definição de poluente, o que pode dificultar a análise das questões anteriormente levantadas. Permanece, portanto, a questão “o que é a poluição?”.

Algumas substâncias encontradas nos ecossistemas aquáticos são produto de actividades humanas (por exemplo, os plásticos ou os hidrocarbonetos halogenados) e não aparecem naturalmente na Natureza. Contudo, muitas outras substâncias com potencial tóxico, ou pelo menos prejudicial, existem naturalmente nos oceanos, rios, estuários, etc. Coloca-se então a questão de saber se todos os materiais, naturais e derivados das actividades humanas, devem ser considerados como poluentes. Outra questão que se pode ainda

colocar, é saber se se deve considerar poluição a entrada de produtos derivados da actividade humana mesmo quando a entrada natural desses mesmos produtos pode até ser em maior quantidade.

A recomendação feita pelo GESAMP (United Nations Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution) e pelo ICES (International Commission for the Exploration of the Sea) é que deverá ser feita uma distinção entre poluição e contaminação. De acordo com estes dois organismos, **contaminação** é definida como a presença de concentrações elevadas de substâncias na água, nos sedimentos ou nos organismos, isto é, concentrações que estão acima do nível base para uma dada área e um dado organismo. **Poluição** deverá ser definida como a introdução pelo Homem, directa ou indirectamente, de substâncias ou energia no ambiente marinho, resultando em efeitos nocivos que prejudiquem os recursos vivos, sejam um perigo para a saúde humana, se tornem um obstáculo para as actividades marítimas, incluindo a pesca, diminuam a qualidade da água do mar para ser utilizada e reduzam a utilização da água do mar para amenidades.

Por outras palavras, a contaminação fornece um sinal de aviso mas não constitui poluição a menos que: primeiro — seja causada pelo Homem e, segundo — tenha efeitos nocivos. As definições acima dadas para contaminação e poluição, embora descritas para o ambiente marinho, podem ser aplicadas a qualquer ecossistema aquático. Deve ter-se em consideração que, embora alguns estudos laboratoriais mostrem que um contaminante é tóxico para um organismo aquático em particular, isso não prova, necessariamente, que o contaminante tenha efeitos nocivos sobre o ecossistema como um todo. Pode, contudo, ser um sinal de alarme. De um ponto de vista estritamente biológico, ainda que contaminantes tóxicos causem a morte de plantas e animais no ambiente natural, as consequências são, geralmente, pouco significativas, a menos que a morte resulte na modificação da população no seu conjunto. A maioria dos animais marinhos reproduz-se a uma escala imensa e a grande maioria dos recém-nascidos morre prematuramente durante a evolução natural dos acontecimentos. A mortalidade provocada por um contaminante tóxico pode ser totalmente insignificante comparada com as perdas naturais e não causar efeitos a nível da população. Neste caso, é muito difícil dizer se a contaminação teve um efeito nocivo ou prejudicial. Do que ficou dito pode-se concluir que enquanto não há dúvidas acerca da existência da poluição quando o prejuízo é severo, há muitas vezes dificuldade em identificar o prejuízo causado por baixos níveis de contaminação.

A introdução de poluentes nos sistemas aquáticos é sempre uma perturbação capaz de iniciar uma série de reacções químicas e biológicas. Para se compreender como e por que razão essas reacções ocorrem é necessário, em

primeiro lugar, compreender um pouco acerca das interações presentes nesse mesmo sistema na ausência de tais ocorrências. Os efeitos nocivos podem-se reflectir sobre os organismos de uma forma directa e relativamente rápida, ou de uma forma indirecta, geralmente ao longo de um período de tempo. Quando a introdução do poluente cessa, importa saber se o sistema até então afectado voltará às suas condições originais. A resposta não é definitiva uma vez que nem sempre isso acontece. O facto de um sistema natural estar em equilíbrio não garante que esse sistema volte ao seu estado natural após uma perturbação. Alguns sistemas biológicos são mais sensíveis a perturbações que outros. Há conceitos ecológicos fundamentais que é necessário compreender e analisar antes de nos podermos debruçar sobre o problema da poluição aquática.

Produtividade nos Ecossistemas

Todas as entidades biológicas necessitam de energia. De facto, se alguém pedisse que se escolhesse um único denominador comum a todos os seres vivos a energia seria a escolha mais correcta, já que ela é essencial a toda e qualquer forma de vida na Terra e está envolvida em cada acção que possamos imaginar. Para um físico, energia significa a capacidade de produzir trabalho, sendo o trabalho definido, no seu sentido mais lato, como o desempenho de alguma coisa. Na nossa vida diária é fácil encontrar exemplos de trabalho, seja enquanto desenvolvemos actividade física na prática de um desporto, seja quando despendemos energia no desenvolvimento das nossas actividades profissionais. De facto, mesmo enquanto dormimos, o nosso corpo requer energia para milhares de funções vitais que nos sustentam. Todos os outros organismos que habitam o nosso planeta, e que estão envolvidos na manutenção dos nossos sistemas de vida, têm o mesmo tipo de necessidades que a nossa espécie. Para os seres autotróficos a principal fonte de energia é a luz (fonte directa) necessária para a fotossíntese, e também as energias solares indirectas (vento, chuva). Para os seres heterotróficos, a fonte de energia principal é, naturalmente, os alimentos. Além disto, as sociedades humanas, principalmente as mais industrializadas, utilizam uma quantidade enorme de energia retirada dos combustíveis fósseis e das denominadas “fontes de energia alternativas” para o funcionamento e manutenção das sociedades tal como as conhecemos.

As Leis da Energia

Muitas formas de energia fazem parte do nosso vocabulário corrente: energia eléctrica, energia solar, energia química, etc. O calor é também uma forma de energia presente em muitas reacções tanto químicas como biológicas. Embora as leis da energia tenham sido primeiro enunciadas no campo da física elas têm uma aplicação universal.

Para que algum trabalho seja realizado é necessário que haja movimento. Por isso distingue-se a **energia potencial** da **energia cinética**. A energia potencial pode ser considerada como a energia de reserva, enquanto que a energia cinética é a energia do movimento. Se imaginarmos uma rocha no alto de uma colina, podemos dizer que essa rocha tem uma quantidade de energia potencial (devida à sua posição física). Esse potencial de trabalho será realizado se ela rolar pela encosta da colina. O mesmo acontece com a água armazenada numa barragem, que pode desenvolver trabalho quando as comportas se abrem e a água corre velozmente. Existem muitos outros exemplos na nossa vida diária e nos materiais que utilizamos (energia contida no carvão, no petróleo ou nos alimentos que ingerimos).

Nos organismos vivos, a energia que pode ser utilizada encontra-se numa forma química e pode ser armazenada por períodos mais ou menos longos. As moléculas de glicose são uma forma de armazenamento de energia nos organismos. Elas são pequenas e armazenam energia por períodos de tempo curto. Para um armazenamento prolongado, a energia é retida em macromoléculas como o amido ou os triglicerídeos. Quando necessária, esta energia potencial torna-se disponível para o organismo pelo rearranjo dos átomos e quebra dessas moléculas. Portanto, também na biologia, a energia é regida pelas leis da termodinâmica que convém ter presentes para uma melhor compreensão dos processos que ocorrem no meio em que vivemos.

A primeira lei da termodinâmica, também conhecida como a **lei da conservação da energia**, diz que a energia pode ser transformada mas nunca criada ou perdida. Ou seja, uma forma de energia (a luz, por exemplo) pode ser transformada numa outra forma (os alimentos, por exemplo).

A segunda lei da termodinâmica, também conhecida pela designação de **lei da entropia**, diz que a energia é degradada em qualquer processo que exija a sua transformação. Por outras palavras, sempre que uma forma de energia é envolvida numa reacção, ela passa de uma forma concentrada para uma forma de energia mais dispersa. Por exemplo, os alimentos são uma forma de energia concentrada, que ao serem utilizados pelo organismo, se transformam em calor, que é uma forma de energia dispersa. Ou seja, energia de alta qualidade é convertida em energia dispersa, de baixa qualidade. Porque

em qualquer reacção alguma energia é sempre dispersada sob a forma de energia calorífica não disponível, nenhuma transformação espontânea pode ser 100% eficiente. Ao contrário dos materiais (água, minerais, nutrientes) a energia não pode ser reutilizada.

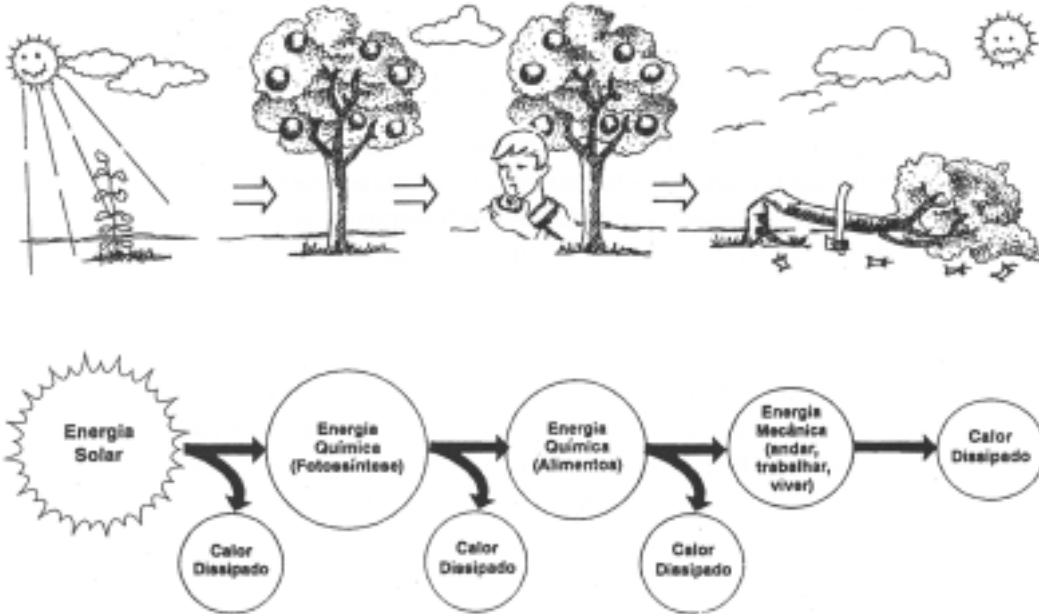


Figura 1.1 – A segunda lei da termodinâmica.

Todos os ecossistemas requerem, para a sua sobrevivência e desenvolvimento, uma entrada contínua de energia de alta qualidade, uma capacidade de armazenamento dessa energia para os suprir durante períodos de escassez e meios para dissipar a entropia. Especificamente, os ecossistemas recebem energia de alta qualidade vinda do Sol, através dos produtores. Essa energia é continuamente dissipada como energia de baixa qualidade (calor, por exemplo). Pode-se dizer que o processo de respiração é um acto obrigatório para que todo o ecossistema mantenha uma baixa entropia interna.

Produtividade Primária e Secundária

A produtividade está intimamente relacionada com a energia e a sua utilização.

A produção primária pode ser definida em ecologia como o rendimento da conversão da energia radiante em substâncias orgânicas. Isto é, a produção primária designa a quantidade de matéria orgânica que é produzida pelos organismos autotróficos a partir da energia solar (organismos fotossintéticos) ou da energia química (organismos quimiossintéticos). Esta produtividade é relativa a uma dada área ou a um dado período de tempo e, geralmente,

expressa como uma taxa, tanto por dia como por ano. Dentro da produção primária é importante distinguir a produção primária bruta (PPB) da produção primária líquida (PPL). A primeira designa a razão a que a energia solar é convertida em energia potencial de biomassa, incluindo a matéria orgânica gasta na respiração do organismo durante o período de tempo de medição. Ou seja, é a quantidade total de energia, incluindo aquela que é utilizada pela planta para suprir as suas necessidades fisiológicas.

A produtividade primária líquida designa a taxa de armazenamento da matéria orgânica nos tecidos. Ou seja, mede a energia armazenada numa planta, em excesso das suas necessidades respiratórias e, portanto, potencialmente disponível para os organismos heterotróficos.

$$PPL = PPB - R$$

É também importante considerar a produtividade comunitária líquida já que os organismos não vivem isolados, mas mantendo uma complexa rede de relações. A PCL é a quantidade de energia que resta após os organismos heterotróficos terem retirado o alimento de que necessitam. Ou seja,

$$PCL = PPL - \text{matéria orgânica consumida pelos heterotróficos}$$

* A produtividade secundária não se divide em “bruta” e “líquida”.

Finalmente, a produtividade secundária* refere-se à energia armazenada ao nível dos consumidores (nas vacas, nos peixes, etc.).

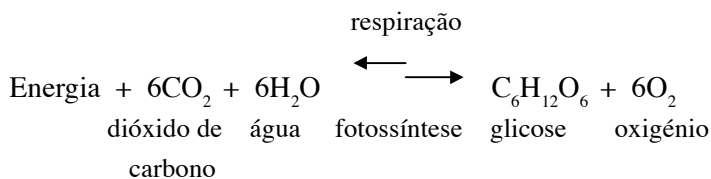
A produtividade é, geralmente, expressa em quilocalorias de biomassa produzida por metro quadrado num ano (Kcal / m² / ano).

Diversos factores influenciam a produtividade primária nos ecossistemas. Elevados níveis de produção ocorrem quando factores, como por exemplo a luz ou a água, são favoráveis. A produtividade aumenta consideravelmente quando, energia auxiliar, vinda do exterior do sistema, reduz os custos de manutenção. Esta energia exterior (secundária) que suplementa a energia solar (energia primária) e permite às plantas armazenar e passar para os consumidores mais do seu material fotossintético, pode ser considerada como energia subsidiária. Exemplos desta energia subsidiária em ecossistemas, tanto naturais como artificiais, são a energia das marés num estuário ou a utilização de combustíveis fósseis nos trabalhos agrícolas. As marés realizam o trabalho de transporte de nutrientes para a vegetação de um sapal e para os moluscos que habitam um estuário permitindo assim que os organismos dispendam menos energia para adquirir os seus alimentos e possam utilizar mais da sua produção no crescimento. Por outro lado, as marés também retiram detritos indesejáveis e prejudiciais aos organismos facilitando-lhes esta actividade para a sua manutenção.

Cadeias e Pirâmides Alimentares Aquáticas

Na Natureza, apenas os organismos autotróficos produzem os seus próprios alimentos, daí também se denominarem organismos produtores. Esta produção é feita através da fotossíntese nos organismos fotossintéticos e através da quimiossíntese nos organismos quimiossintéticos. Todos os outros organismos necessitam de alimentos como fonte de energia. Os alimentos podem ser queimados (respirados) para fornecer a energia que o organismo necessita para as suas diversas funções metabólicas ou podem ser incorporados no organismo sob a forma de proteínas, lípidos, hidratos de carbono e outros componentes estruturais essenciais.

Nos sistemas aquáticos as plantas são, de longe, os produtores de alimentos mais importantes, embora certas bactérias possam ser produtores significativos em algumas zonas profundas dos oceanos (Jannasch & Wirsen, 1977). Para a manufactura de compostos orgânicos as plantas utilizam a luz solar como fonte de energia e o dióxido de carbono, água e vários nutrientes inorgânicos num processo denominado fotossíntese. Uma equação simplificada da síntese da glicose pode ser escrita da seguinte forma:



Neste caso, o composto orgânico sintetizado é a glicose. Chama-se composto orgânico significando que ele se encontra nos organismos. No processo da respiração (a reacção procede da direita para a esquerda) a glicose é queimada (oxidada) e a energia nela armazenada liberta-se. Alguma dessa energia fica disponível para o organismo realizar as suas funções metabólicas. Todos os animais têm a capacidade de transformar compostos orgânicos e, portanto, converter os seus alimentos em compostos que lhes são necessários e utilizar a energia disponível. Uma vez que apenas as plantas e certas bactérias são capazes de manufacturar compostos orgânicos de alta energia a partir de compostos inorgânicos de baixa energia, todos os outros organismos têm que, directa ou indirectamente, depender deles como fonte de alimento. Os alimentos produzidos inicialmente por uma planta podem ser consumidos por um herbívoro. O herbívoro pode, por sua vez, ser consumido por um carnívoro, que também pode ser consumido por um outro carnívoro e assim sucessivamente. A este sistema sucessivo de transferência de alimentos chama-se **cadeia alimentar** e a cada componente da cadeia alimentar chama-se **nível trófico**. No exemplo dado anteriormente as plantas formariam o

primeiro nível trófico, os herbívoros seriam o segundo nível trófico, o carnívoro que se alimenta do herbívoro formaria o terceiro nível trófico e assim sucessivamente. É importante ter presente que os níveis tróficos são níveis de energia e não níveis de espécie já que uma dada espécie pode utilizar como fonte da sua alimentação mais do que um nível trófico (a espécie humana, por exemplo, é, na sua maioria, consumidora tanto de plantas como de animais). Este conceito de cadeia alimentar, que implica a transferência de matéria e energia entre organismos, é um conceito abstracto. Na verdade apenas existe em diagrama, uma vez que este tipo de relação descrita nunca é tão simples.

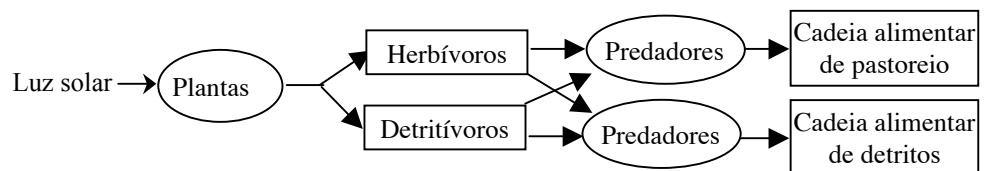


Figura 1.2 – Modelo do fluxo de energia mostrando a ligação entre as cadeias alimentares de pastoreio e de detritos. De notar que em cada nível trófico há sempre uma perda de energia.

De facto, o termo **teia alimentar**, também muitas vezes utilizado, reflecte melhor os numerosos caminhos da transferência de alimentos que frequentemente caracteriza as comunidades ecológicas. Sempre que há uma transferência de energia de um nível trófico para o seguinte há uma perda de energia. Na maioria dos sistemas aquáticos crê-se que a transferência de alimentos de um nível trófico para outro imediatamente superior ocorra com uma eficiência de 20%. Esta eficiência é denominada como **eficiência ecológica**. As eficiências ecológicas são geralmente baixas porque grande parte dos alimentos ingeridos são utilizados para fornecer energia, em vez de serem usados na produção de biomassa e também porque uma parte desses alimentos é excretada, dado que não pode ser incorporada na nova biomassa. As eficiências ecológicas também são reduzidas quando, por exemplo, um organismo morre por doença ou quando um peixe fêmea liberta na água os seus ovos. Estes ocupam sempre um nível trófico mais baixo que o organismo que os produziu.

A produção das plantas posta à disposição dos consumidores, como material vivo, dá início à **cadeia alimentar de pastoreio**. No entanto, nem todo o material vegetal é consumido e muitas plantas morrem sem terem servido de

alimento para os herbívoros. Este material morto é, contudo, fonte de alimento para outro tipo de consumidores dando origem à **cadeia alimentar dos detritos**. Todos os organismos, vegetais e animais, contribuem, quando morrem, para a cadeia alimentar dos detritos. Enquanto vivos são os seus dejectos, por eles excretados, que contribuem para essa mesma cadeia alimentar. Em todos os ecossistemas as cadeias alimentares de pastoreio e as cadeias alimentares de detritos coexistem e estão interligadas, embora uma delas possa ser a predominante.

A visualização de uma cadeia alimentar de pastoreio não põe, em geral, qualquer problema para a maioria das pessoas, uma vez que a pastagem é um processo facilmente reconhecido. A cadeia alimentar dos detritos é, pelo contrário, mais difícil de imaginar porque os membros desta cadeia não são facilmente reconhecidos. Isto porque, ou não são identificados como membros desta cadeia alimentar, ou muitos destes organismos são microscópicos, ou tão pequenos que passam despercebidos. O consumo de detritos é um processo de equipa, no qual tomam parte bactérias, fungos e pequenos animais como protozoários, nemátodes e acarídeos. Na água, pequenos crustáceos e larvas de insectos desempenham a mesma função. Todos estes decompositores são, por sua vez, fonte de alimento para níveis tróficos superiores.

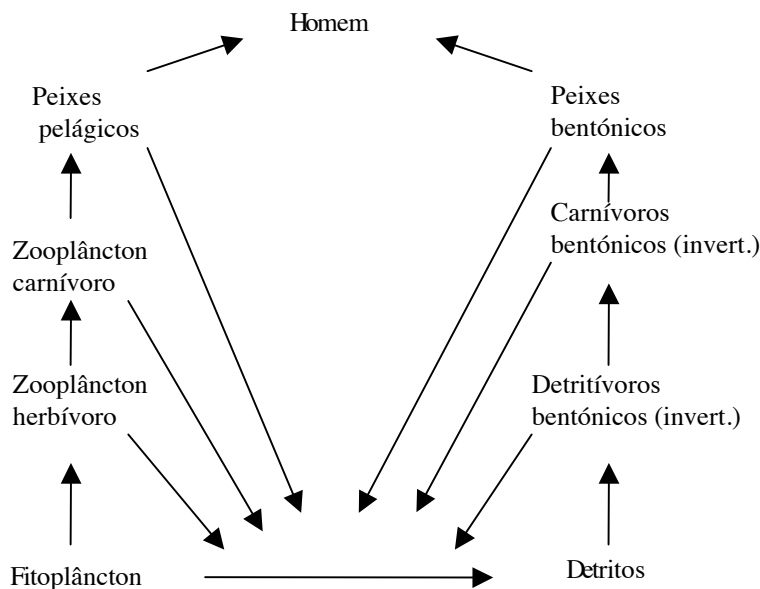


Figura 1.3 – Modelo de uma cadeia alimentar marinha.

Como foi referido anteriormente, cerca de 80% da energia potencial disponível perde-se cada vez que essa energia é transferida de um nível trófico para outro superior (eficiência ecológica de 20%). Esta circunstância tem como

consequência, uma vez que a biomassa diminui e os organismos tendem a ser maiores nos níveis tróficos superiores, que menos organismos por unidade de área podem ser suportados em níveis tróficos altos. Também há a considerar o facto de a perda de biomassa de um nível trófico para o seguinte impor limites de tamanho da cadeia alimentar. De um modo geral, numa cadeia alimentar não existem mais do que quatro níveis tróficos porque a quantidade de biomassa no topo da estrutura trófica não é suficiente para suportar mais um nível. Contudo, Ryther (1969) estimou que haveria cerca de seis níveis tróficos nas cadeias alimentares típicas dos oceanos enquanto que algumas zonas costeiras podem ter cadeias alimentares com apenas três níveis tróficos. Estas diferenças surgem devido ao facto de nos oceanos os produtores primários serem constituídos por algas microscópicas (*fitoplâncton*) enquanto que nos sistemas costeiros os produtores primários tenderem a ser de dimensões maiores, o que permite o seu consumo por crustáceos herbívoros de grandes dimensões. Nos oceanos, a maioria do *fitoplâncton* é demasiado pequeno para ser consumido por crustáceos e peixes, introduzindo assim níveis tróficos intermédios.

Pelo que ficou anteriormente explicado, sobre cadeias alimentares e transferência de energia nos ecossistemas, é fácil compreender que há sempre uma base ocupada pelos produtores e depois vários níveis para onde a energia inicial vai sendo sucessivamente transferida, sofrendo perdas consecutivas. Isto significa que a estrutura trófica das comunidades se poderá fazer representar num diagrama, facilmente imaginado como uma pirâmide. São as **pirâmides ecológicas**, que terão tantos degraus quantos os níveis tróficos existentes na cadeia alimentar a ser representada. Tendo em consideração que nos ecossistemas aquáticos a eficiência ecológica é de cerca de 20%, ou seja, apenas 20% da biomassa do primeiro nível trófico é transferida para o segundo, e que subseqüentes transferências de biomassa para níveis tróficos superiores seguirão o mesmo padrão, pode-se construir a representação gráfica deste fenómeno dando origem à formação da pirâmide da biomassa.

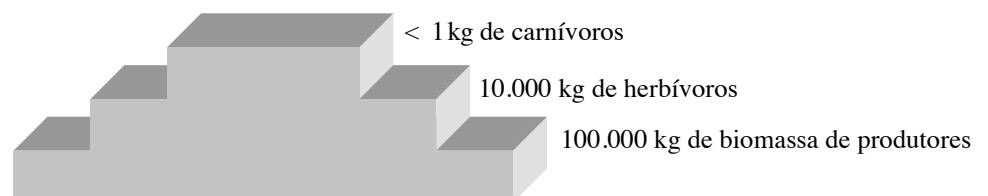


Figura 1.4 – Pirâmide da biomassa (peso seco)

As ligações químicas que unem os compostos orgânicos da biomassa contêm uma quantidade enorme de energia potencial armazenada. Esta energia pode ser libertada quando a matéria orgânica é metabolizada. Se se fizer uma representação gráfica da quantidade de energia da biomassa obtém-se a pirâmide da energia, que reflecte a velocidade do fluxo de energia e/ou a produtividade em níveis tróficos sucessivos.

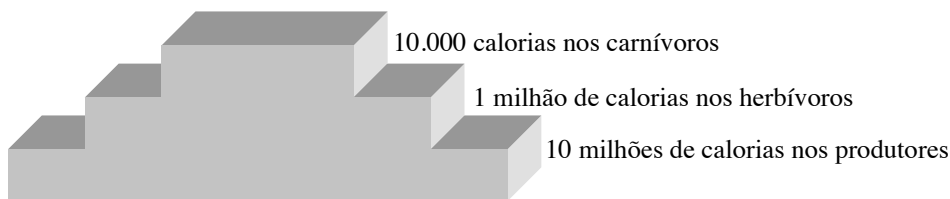


Figura 1.5 – Pirâmide da energia

No entanto, nos oceanos, por vezes a pirâmide da biomassa apresenta-se invertida, quer dizer, a biomassa de um nível trófico aumenta, em vez de diminuir, à medida que se sobe de nível. Este tipo de fenómenos pode ocorrer em situações transitórias, como por vezes se verifica em zonas temperadas onde um “bloom” de algas pode surgir durante a Primavera à medida que a temperatura e a radiação solar diária aumentam. De uma maneira geral, quando estes “blooms” ocorrem a quantidade de herbívoros presente não é muito grande. Contudo, dadas as novas condições favoráveis existentes (enorme quantidade de alimentos disponíveis) a biomassa de herbívoros aumenta rapidamente. Em casos típicos acontece que, à medida que os herbívoros aumentam, a biomassa das plantas começa a diminuir devido à acção dos primeiros, enquanto que estes atingem um pico de crescimento já desfasado do pico dos seus próprios alimentos, para depois começarem também a diminuir. A queda na biomassa dos herbívoros dá-se devido, não só à diminuição da quantidade de alimentos disponíveis, como também devido ao aumento do número de carnívoros primários que, subitamente, também obtiveram maior quantidade de alimentos. A fig 1.6 é uma representação gráfica qualitativa do que ficou anteriormente exposto.

Durante um certo período de tempo (assinalado na fig.1.6) a biomassa dos herbívoros é superior à biomassa das plantas provocando uma inversão na pirâmide da biomassa. Este tipo de situação dura pouco tempo e a distribuição média das biomassas volta novamente ao normal (fig.1.4). As situações em que se verifica uma inversão na pirâmide da biomassa são sempre transitórias uma vez que se os predadores consomem mais do que a sua presa é capaz de produzir eles próprios acabarão por sofrer as consequências da falta de alimentos.

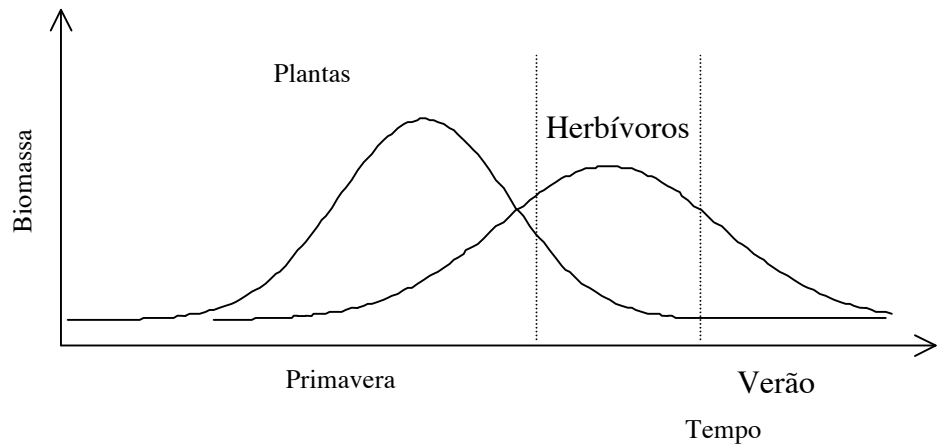


Figura 1.6 – Biomassa de plantas e herbívoros num ecossistema hipotético

Como foi referido anteriormente, os organismos tendem a ser maiores nos níveis tróficos superiores, ou seja, de uma maneira geral o predador é maior que a sua presa. No entanto, também aqui se podem verificar exceções, como é o caso de animais que caçam em grupos (lobos, mabecos, orcas). Nestas condições os predadores podem caçar presas de tamanho superior ao seu. Todavia, o contrário é regra geral o que significa que o número de organismos presentes diminui à medida que se sobe de nível trófico. Esta diminuição em número de organismos é ainda mais acentuada que a diminuição da biomassa total.

Como em qualquer outro ecossistema, também nos sistemas aquáticos a cadeia alimentar dos detritos está presente e interligada com a cadeia alimentar de pastoreio. A cadeia alimentar dos detritos inicia-se na matéria orgânica morta proveniente dos organismos vivos. Esta matéria orgânica morta é, portanto, para a cadeia alimentar dos detritos o primeiro nível trófico e pode existir como matéria particulada ou como matéria orgânica dissolvida. Os organismos vivos que se alimentam destes detritos recebem a denominação geral de **detritívoros**. Como organismos vivos que são, os detritívoros também respiram e excretam materiais que não incorporam na sua biomassa. Estes detritos serão também consumidos por outros detritívoros e, assim, apenas os compostos mais refractários terão tendência para se acumular no sistema. Por sua vez, os detritívoros são fonte de alimento para outros animais e, desta forma, algum do carbono orgânico anteriormente excretado pelos membros da cadeia alimentar de pastoreio, volta a integrar essa mesma cadeia. Pode-se, pois, dizer que a cadeia alimentar dos detritos é responsável pela degradação dos detritos nos ecossistemas e pela reciclagem dos elementos necessários à vida. Esta interacção entre as cadeias alimentares de pastoreio

e de detritos é uma relação de mutualismo — é favorável a ambas e obrigatória. Se por um lado a cadeia alimentar dos detritos beneficia da matéria orgânica morta excretada pelos membros da cadeia alimentar de pastoreio, esta última também beneficia porque os membros da cadeia alimentar dos detritos removem dejectos potencialmente tóxicos excretados por ambas.

Conceitos de Bioacumulação e Biomagnificação

Os processos biológicos de respiração e excreção têm uma importância primordial no controle do fluxo dos materiais orgânicos e inorgânicos nas cadeias alimentares (de pastoreio e detritos). Além disso, e no que respeita especificamente ao problema da poluição aquática, estes dois processos biológicos são também importantes na determinação do movimento dos poluentes, tanto dentro como entre as cadeias alimentares. Pode-se, desde o início, pensar em dois tipos distintos de poluentes: os biodegradáveis e os não biodegradáveis. Se um poluente pertence à primeira categoria, ele poderá ser tornado inofensivo ao ser catabolizado pelo organismo que o recebeu. Contudo, se o poluente não é biodegradável, terá possibilidades de passar do organismo que contaminou para o seu predador e, desta forma, terá possibilidade de se disseminar na cadeia alimentar por etapas sucessivas. Pode também acontecer que uma quantidade desse mesmo poluente seja excretada pelos membros da cadeia alimentar de pastoreio e assim encontre uma via de entrada na cadeia alimentar dos detritos, disseminando-se, desta forma, por ambas as cadeias alimentares.

Os resíduos orgânicos são materiais que são susceptíveis de degradação bacteriana e as consequências ambientais surgem quando, por sobrecarga das águas receptoras, a intensidade da actividade bacteriana reduz os níveis de oxigénio para concentrações incompatíveis com a vida. O principal risco deste tipo de poluentes é a danificação dos recursos naturais, bem como a possibilidade de agentes patogénicos serem transmitidos aos seres humanos através de águas não tratadas.

Os poluentes que não são sensíveis à biodegradação apresentam um tipo de problemas diferente. Como não são susceptíveis de se degradarem devido à acção bacteriana, ou por outro processo qualquer, ou se o são esses processos são tão lentos que, em termos práticos, a sua adição ao meio ambiente é considerada permanente. Nesta categoria de poluentes englobam-se:

- a) os metais pesados (ex. Cd, Cu, Hg, Zn, etc.);*
- b) os hidrocarbonetos halogenados (ex. DDT, dieldrina, etc.);*
- c) certos produtos químicos industriais (ex. PCBs).*

Tanto os animais como as plantas variam muito na sua capacidade de regular o seu conteúdo em metais. A maioria dos organismos pode apenas fazê-lo dentro de certos limites. Os poluentes não degradáveis, sejam eles metais ou hidrocarbonetos halogenados, uma vez assimilados por um organismo não poderão ser facilmente excretados, mantendo-se nesse organismo num estado imutável e sendo continuamente adicionados enquanto a exposição ao composto se mantiver. Este fenómeno é conhecido como **bioacumulação**.

Tendo ainda em mente um poluente que não é biodegradável e que não pode ser excretado, e recordando a teoria das cadeias alimentares anteriormente explicada, é fácil compreender que os animais que se alimentam de organismos bioacumuladores, irão ter a sua dieta enriquecida nestes poluentes. Se também estes predadores, como geralmente é o caso, forem incapazes de excretar o poluente em causa, ou se o fizerem apenas muito lentamente, irão adquirir uma carga da substância em questão muito maior do que a existente na sua fonte alimentar. Este é o fenómeno da **biomagnificação**. Devido a este processo não é difícil imaginar que os predadores de topo, onde se inclui o Homem, apresentem um grau de contaminação muitas vezes superior ao dos membros que os antecedem na cadeia alimentar.

Embora o fenómeno da biomagnificação possa ser muitas vezes constatado, ele não é responsável por todas as observações de contaminação existentes nas cadeias alimentares. Concentrações de poluentes podem ser produzidas por mecanismos muito diferentes da biomagnificação. No que respeita ao ambiente aquático, há que ter em consideração que muitos poluentes podem ser absorvidos directamente da água onde se encontram dissolvidos e assim concentrarem-se em determinadas espécies mais sensíveis sem que haja relação com a teoria das cadeias alimentares. Também é possível que alguns organismos, colocados em níveis tróficos mais elevados, tenham uma tendência especial para acumular um determinado poluente, mais uma vez não se verificando a biomagnificação através da cadeia alimentar.

Características Físicas da Água

A água, também designada óxido de hidrogénio, cuja fórmula empírica é H_2O , é um composto químico fundamental para a vida na Terra.

Ao conjunto dos recursos de água existentes no nosso planeta — oceanos e mares, rios, ribeiros e nascentes, lagos, gelo, a neve das regiões polares e os glaciares, a água contida nos solos superficiais e os lençóis de água subterrâneos — dá-se o nome de **hidrosfera**. De todos estes recursos cerca de 3% é água doce. Desta percentagem cerca de 2% está aprisionada sob a

forma de gelo, situado principalmente nas regiões polares ou em aquíferos demasiado profundos e, portanto, não disponível para a nossa utilização. Os restantes 97% são formados pela água do mar e gelos marítimos.

À evaporação anual da água a partir da hidrosfera e seu retorno como precipitação dá-se o nome de **ciclo hidrológico**. Dentro do ciclo hidrológico existem dois sub-ciclos que dizem respeito ao movimento da água efectuado pelos animais e pelas plantas. O conteúdo total de água na atmosfera é de cerca $7 \times 10^{12} \text{ m}^3$. Esta água é substituída, em média, 37 vezes por ano, já que o ciclo hidrológico comporta cerca de $260 \times 10^{12} \text{ m}^3$.

Devido às suas características físicas, a água é, muitas vezes, descrita como “solvente universal”. De facto, ela tem uma capacidade única de dissolver, pelo menos uma pequena quantidade de, virtualmente, qualquer substância. Além desta característica excepcional que a torna de extrema importância para os processos vitais, a água é também importante para o controle e distribuição do calor na Terra, dada a sua capacidade de absorver e libertar energia.

Do ponto de vista químico, a água é constituída por átomos de oxigénio e átomos de hidrogénio. A sua estrutura molecular está representada na figura 1.7. Cada átomo de hidrogénio está ligado a um átomo de oxigénio formando uma molécula polar. O oxigénio tem uma pequena carga negativa enquanto que a parte da molécula formada pelos hidrogénios apresentam uma pequena carga positiva. À ligação entre dois átomos de hidrogénio com o átomo de oxigénio dá-se o nome de **ligações polares** ou **covalentes**. Às forças que se estabelecem entre as várias moléculas de água (a tracejado na figura) dá-se o nome de **ligações por pontes de hidrogénio**. Estas ligações formam-se devido à grande diferença de electronegatividade existente entre os átomos de oxigénio e os de hidrogénio. Embora estas pontes de hidrogénio não sejam muito fortes, são elas que, em grande medida, servem para orientar as moléculas de água. São, elas também, que conferem à água as propriedades físicas que lhe conhecemos.

A água é uma das poucas substâncias químicas do nosso planeta que ocorre naturalmente nos três estados: líquido, sólido e gasoso. No seu estado gasoso, a que de uma forma geral se dá a denominação de vapor ou vapor de água, as moléculas apresentam uma distribuição relativamente aleatória. Tal como em qualquer outro gás, o facto de as moléculas não estarem arranjadas de uma forma compacta, faz com que uma determinada quantidade de vapor de água não tenha um tamanho ou uma forma definida.

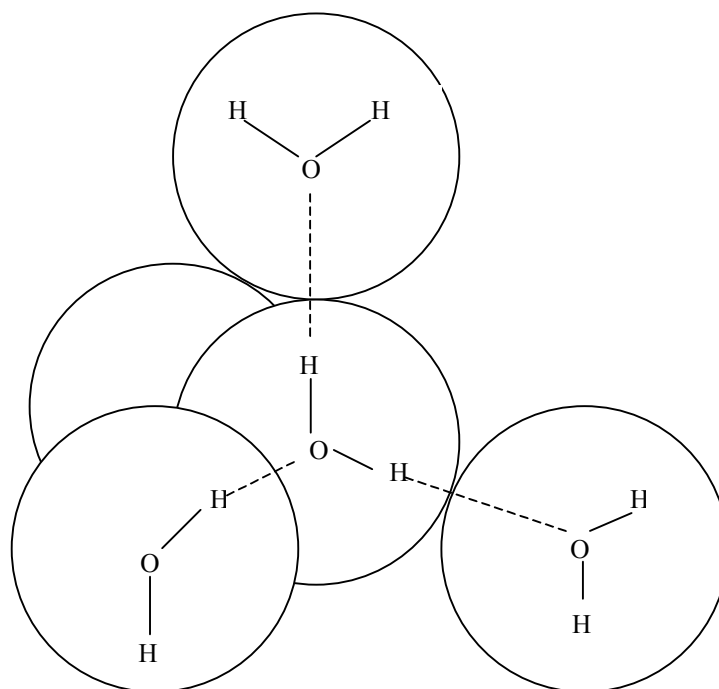


Figura 1.7 – Estrutura molecular da água

A fase líquida da água apresenta um arranjo mais ordenado das suas moléculas e na fase sólida (gelo) esse arranjo é ainda mais ordenado. As transições entre os diferentes estados físicos conseguem-se através de transferências de calor. As transferências de calor têm como consequência a alteração da energia cinética média das partículas, ou seja, influenciam a velocidade a que as partículas se movimentam. Para concretizar, imagine-se um bloco de gelo. As moléculas de água estão ordenadas numa estrutura semelhante à apresentada na figura 1.8, devido às suas ligações de hidrogénio.

Uma característica importante deste tipo de estrutura é o seu elevado grau de porosidade. No gelo, todas as moléculas de água formam o número máximo de ligações de hidrogénio (quatro por molécula) formando grupos hexagonais. Isto só é possível porque o movimento molecular é muito baixo, permitindo que as pontes de hidrogénio se mantenham estáveis. Ao fornecer-se calor ao bloco de gelo, a energia cinética das partículas aumenta. Algumas pontes de hidrogénio partem-se e as unidades estruturais ordenadas desagregam-se. Os espaços vazios existentes na estrutura anterior e que lhe conferiam porosidade, são preenchidos pelas unidades desagregadas, ou por moléculas individuais, e a água passa ao estado líquido. Neste estado as ligações de hidrogénio estão constantemente a partirem-se e a serem refeitas. Fornecendo

ainda mais calor à água líquida, provoca-se, ainda mais, um maior movimento das partículas (a energia térmica é transformada em energia cinética). As partículas com um movimento mais acelerado ocupam mais espaço e por isso a água expande-se quando aquecida. No seu estado de energia cinética máxima a água passa ao estado de vapor e apenas as ligações covalentes que formam as moléculas individuais se mantêm. Neste estado a água é formada por moléculas individuais. A figura 1.8 mostra, esquematicamente, as ligações existentes na água nos seus diferentes estados e o grau de compactação das moléculas que acompanha cada um deles.

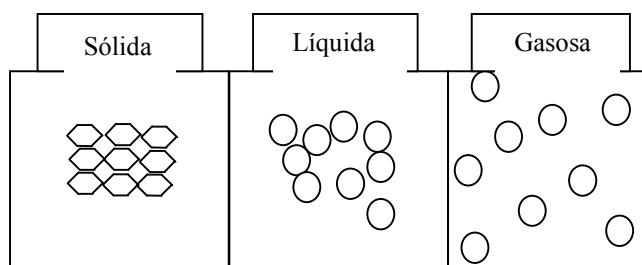


Figura 1.8 – Distribuição molecular nas diferentes fases da água

O grau de compactação das moléculas pode ser expresso como **densidade**. Isto aplica-se a qualquer substância e é definido como

$$Densidade = \frac{Massa}{Volume} \quad \text{e geralmente exprime-se em g / cm}^3.$$

A densidade é uma propriedade intrínseca da matéria e, portanto, mantém-se constante qualquer que seja a quantidade de matéria a ser medida. Esta propriedade, a densidade, dá-nos informações importantes sobre o comportamento da substância em estudo. De uma forma geral os sólidos são mais densos que os líquidos e os líquidos mais densos que os gases. Também há líquidos mais densos que outros líquidos. Observações correntes permitem a constatação destes factos — uma pedra afunda-se em água líquida porque a sua densidade é superior; o óleo flutua na água porque tem uma densidade inferior a esta. No entanto, a água apresenta um comportamento "anómalo" em relação a esta regra já que o gelo (sólido) flutua na água líquida. Na realidade a densidade máxima da água pura verifica-se a uma temperatura de 4 °C. Provocando uma subida ou uma descida de temperatura provoca-se

sempre uma diminuição da sua densidade. Mais uma vez são as ligações de hidrogénio as responsáveis por este comportamento particular. A 4 °C a densidade da água pura é exactamente 1 g / cm³. Se se aquecer esta água para 15 °C a sua densidade passará para 0,9991 g / cm³ e a 20 °C será de 0,9982 g / cm³. Isto deve-se ao facto de a energia cinética das partículas aumentar e, conseqüentemente, estas passarem a ocupar mais espaço. O grau de compactação das moléculas diminui. Se arrefecermos a água de 4 °C para 0 °C a sua densidade também diminui porque, ao diminuírem a sua energia cinética a um mínimo, as moléculas de água permitem que se formem pontes de hidrogénio estáveis entre moléculas vizinhas. Quando isto acontece a água também se expande (as ligações intramoleculares são fixas) passando a existir mais espaços (moléculas menos compactadas) que na água líquida. Por esta razão o gelo flutua na água.

Este comportamento “anómalo” da água tem grande importância para a sobrevivência dos organismos aquáticos, principalmente em lagos situados em latitudes médias. À medida que o Inverno se aproxima, a temperatura da água superficial vai diminuindo e, portanto, a sua densidade vai aumentando. Como consequência, esta água superficial tornada mais densa vai para o fundo do lago. Este processo verifica-se até que a temperatura das águas superficiais desça abaixo dos 4 °C. Se a temperatura continuar a descer as águas superficiais tornam-se menos densas e mantêm-se à superfície do lago. Quando a temperatura atmosférica atingir os 0 °C dá-se a formação de gelo à superfície. Este gelo irá funcionar como uma camada isoladora, dificultando o arrefecimento da água em profundidade, permitindo, assim, que os organismos aí existentes continuem vivos. Naturalmente que se o Inverno for longo e rigoroso haverá tempo para que toda a água do lago congele mas, geralmente, em latitudes médias o processo não tem tempo de se completar.

Como ficou dito anteriormente, a água é denominada como solvente universal porque tem a capacidade de dissolver pelo menos uma pequena quantidade de, virtualmente, qualquer substância. Substâncias formadas por ligações iónicas polares dissolvem-se particularmente bem na água. Na água do mar o sólido iónico que em maior quantidade se encontra dissolvido é o cloreto de sódio. Aos sólidos iónicos também se dá o nome de sais e ao cloreto de sódio, particularmente, chamamos, em linguagem corrente, sal. Em contrapartida, substâncias não polares, como os hidrocarbonetos, dissolvem-se na água apenas em muito pequenas quantidades e ao fazê-lo rompem, até certo ponto, o arranjo das unidades estruturais da própria água. Se as substâncias dissolvidas são iónicas ou polares, as moléculas de água arranjar-se-ão em torno delas, orientando os seus lados positivos e negativos de forma oposta à electronegatividade e electropositividade da molécula introduzida. É devido a esta atracção que a molécula de água exerce sobre os iões negativos e positivos dos compostos iónicos que estes se separam para, em seguida, se ligarem à molécula de água. Ficam dissolvidos ou hidratados.

A dissolução de substâncias na água pura altera-lhe as suas propriedades, pelo desarranjo que provoca na sua estrutura. Por exemplo, a água do mar com uma salinidade de 35 partes por mil (35 ‰) aumenta constantemente a sua densidade quando arrefecida, o que é um comportamento muito diferente daquele que apresenta a água pura.

Produtividade Sazonal

A produtividade nos sistemas aquáticos é influenciada por diversos factores, nomeadamente pela intensidade da luz, disponibilidade de alimentos, intensidade de pastoreio (*zooplâncton* alimenta-se de *fitoplâncton*) e quantidade de oxigénio dissolvido na água. Na verdade, estes factores estão, na maioria das vezes, interligados e alterações num deles pode desencadear alterações nos outros parâmetros.

Alterações na produtividade podem estar relacionadas com o aumento súbito dos nutrientes disponíveis por um determinado número de razões. Estas podem estar relacionadas com a descarga de poluentes no sistema ou podem ser alterações sazonais e que ocorrem, portanto, independentemente das actividades humanas.

A quantidade de oxigénio presente num corpo de água é, sem dúvida, um factor primordial, já que a maioria dos organismos consome oxigénio. Grande parte dos processos biológicos ocorre na coluna de água, daí a grande importância que envolve o seu estudo.

Diz-se que uma coluna de água é estável quando resiste a misturas verticais. Nesta circunstância verifica-se que a densidade da água aumenta com a profundidade. Num sistema de água doce a temperatura numa coluna de água estável diminui com a profundidade (se a temperatura for em todos os outros pontos superior a 4 °C) o que também se verifica, quase sempre, nos oceanos. Contudo, nestes, uma vez que as alterações na salinidade também afectam a densidade, é possível ter uma coluna de água estável onde a temperatura aumente com a profundidade se a salinidade também aumentar. A figura 1.9 mostra a variação da temperatura com a profundidade num corpo de água doce hipotético.

A **camada mista** apresenta uma temperatura homogénea e quase constante devido à acção da turbulência natural. Esta camada pode variar muito em profundidade dependendo da força dos ventos e da estabilidade da coluna de água. À interface horizontal entre a camada de água superior, mais quente e menos densa, e a camada de água mais profunda, mais fria e mais densa

dá-se o nome de **zona termocline**. Nesta zona as alterações de temperatura são relativamente rápidas.

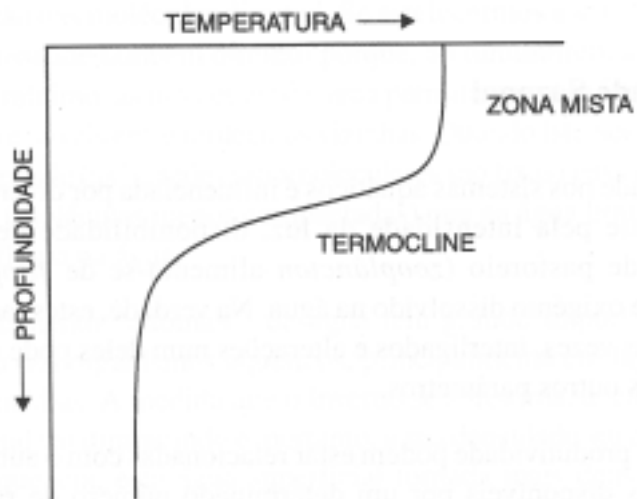


Figura 1.9 – Variação da temperatura

Muitos sistemas aquáticos apresentam aumentos de produtividade sazonais directamente relacionados com a duração dos dias e a intensidade da luz. Este fenómeno ocorre principalmente na Primavera e Verão. O facto de os dias serem maiores e a luz mais intensa, estimula a actividade fotossintética do *fitoplâncton* e, conseqüentemente, o crescimento do *zooplâncton* e restantes membros da cadeia alimentar dada a maior disponibilidade de alimentos. A profundidade influencia grandemente a produtividade, uma vez que a penetração da luz solar diminui com a profundidade, não permitindo, a determinada altura, que o processo fotossintético se efectue. A luz é absorvida pelas moléculas de água, assim como pela matéria particulada dissolvida, diminuindo exponencialmente com a profundidade. À medida que o Inverno volta a surgir a produtividade diminui, pelas razões inversas. No entanto, descargas de nutrientes derivadas das actividades humanas podem ter o mesmo tipo de efeito e conseqüências gravosas.

A profundidade é, pois, um factor importante na determinação da produtividade, assim como na susceptibilidade que um sistema apresenta à depleção de oxigénio, não só porque influencia a produtividade mas também porque influencia a percentagem de água que sofre o impacto da mistura vertical e os ciclos de inversão. Sistemas aquáticos profundos e oligotróficos

não sofrem facilmente uma depleção de oxigénio. De um modo geral, os sistemas aquáticos pouco profundos também não estão sujeitos à depleção sazonal de oxigénio, pois as suas águas misturam-se constantemente até ao fundo pela acção da turbulência natural, permitindo que a troca de gases com a atmosfera seja suficientemente vigorosa para manter a coluna de água bem oxigenada. Contudo, nestes sistemas, quando eles são altamente produtivos, se houver um período de acalmia, e se este coincidir, principalmente, com o período nocturno (quando não há actividade fotossintética e conseqüente formação de O_2), a concentração de oxigénio pode, em poucas horas, baixar para níveis próximos do zero. São, no entanto, os sistemas de profundidade intermédia os que mais estão sujeitos à depleção sazonal de oxigénio. Eles são suficientemente pouco profundos para permitirem a penetração da luz em profundidade e, portanto, podem ser altamente produtivos. Por outro lado, são suficientemente profundos para que a camada mista não se estenda até ao fundo, excepto nos períodos de inversão.

O ciclo anual de acontecimentos em lagos temperados pode ser descrito de uma forma sumária com se segue (fig.1.10):

No início do Inverno as águas do lago estão misturadas de uma forma homogénea, apresentando a mesma temperatura e composição química em todos os pontos. Se a temperatura atmosférica se tornar suficientemente baixa, a água do lago arrefecerá e manter-se-á isotérmica até atingir os 4 °C. Nessa altura qualquer arrefecimento subsequente da água superficial, provocará uma estratificação da coluna de água com a água mais fria mantendo-se à superfície e a água mais quente no fundo. Se, eventualmente, o lago congelar, a temperatura da água à superfície será de 0 °C e a temperatura no fundo do lago estará entre os 0 °C e os 4 °C. A concentração de nutrientes na água atingirá o seu máximo e a concentração de oxigénio manter-se-á elevada, mas em alguns lagos pouco profundos, pode verificar-se uma depleção de O_2 .

Com a chegada da Primavera a temperatura atmosférica aumenta aquecendo as águas superficiais do lago. A água superficial aumenta a sua densidade e inicia-se uma mistura vertical descendente. A coluna de água torna-se isotérmica quando a temperatura se aproxima dos 4 °C misturando-se até ao fundo do lago. A este período de mistura da coluna de água dá-se o nome de inversão da Primavera.

Com a aproximação do Verão o contínuo aquecimento da água do lago provocará uma estratificação da coluna de água. As temperaturas mais altas encontram-se agora à superfície, enquanto as águas mais profundas se mantêm frescas. No final do Verão a camada superficial pode apresentar uma acentuada

diminuição de nutrientes enquanto a zona mais profunda pode apresentar uma depleção em oxigénio.

No Outono, à medida que a atmosfera arrefece, fluxos de calor partem das águas superficiais mornas para a atmosfera, provocando um arrefecimento do lago. À medida que a água superficial arrefece torna-se mais densa e inicia o seu movimento descendente conhecido como inversão do Outono. A temperatura e composição química da coluna de água voltam a uniformizar-se. Com a chegada do Inverno o arrefecimento acentua-se e dar-se-á uma nova estratificação da coluna de água.

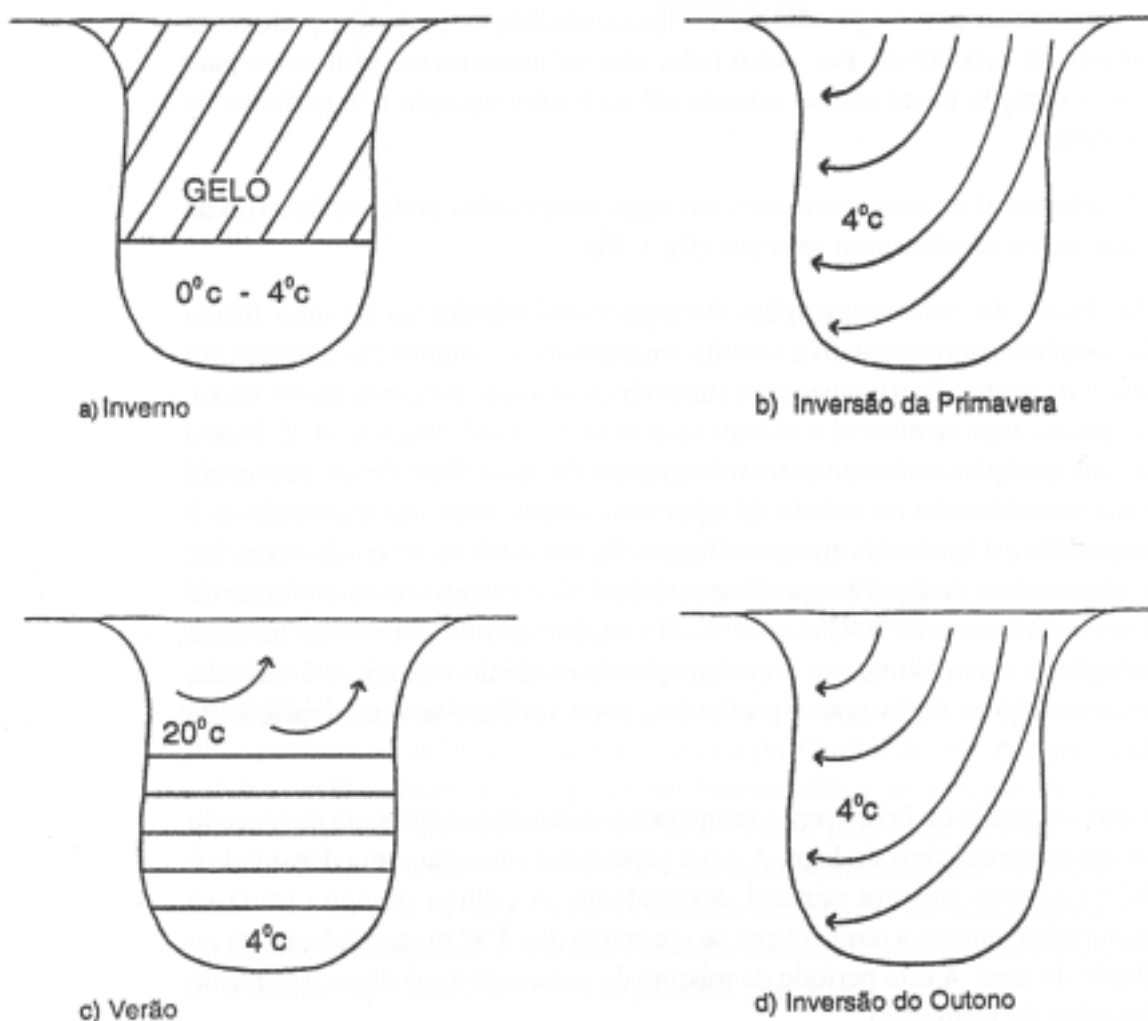


Figura 1.10 – Estratificação térmica e fases de mistura vertical num lago

Uma vez que o oxigénio é necessário para, virtualmente, todos os organismos, níveis demasiado baixos deste elemento na coluna de água provocarão a sua morte. Contudo, as depleções sazonais de oxigénio não estão, de um modo geral, associadas à morte súbita de grande número de organismos que habitam um corpo de água porque os declínios sazonais de O_2 são graduais. Nestas condições muitos organismos morrerão mais pela sua incapacidade de evitarem os predadores, de se reproduzirem ou obterem alimentos, do que por sufocação. Podem, no entanto, existir situações extremas, mesmo em sistemas naturais, onde a morte de organismos ocorra por sufocação. Isto acontece, principalmente, em sistemas de alta produtividade com profundidades intermédias. A elevada abundância de alimentos disponíveis pode atrair um grande número de organismos ao local. Com o cair da noite a actividade fotossintética pára. A presença de uma elevada concentração de organismos aumentará o consumo de oxigénio que poderá baixar para níveis perigosos. Se esta situação acontecer num sistema aberto, no qual as vias de fuga sejam numerosas, os organismos rapidamente abandonarão a área. No entanto, se for um sistema fechado ou com poucas vias de fuga, muitos organismos sufocarão. Para se verificar este tipo de situação, o sistema terá que ser altamente eutrófico.

Os esgotos urbanos, por exemplo, são muitas vezes ricos em nitratos e fosfatos que são nutrientes para as plantas. Descargas deste tipo em sistemas aquáticos podem causar um desenvolvimento exagerado de *fitoplâncton* e plantas enraizadas. A putrefacção da vegetação pode facilmente causar condições anóxicas no sistema, provocando a morte de muitos organismos. Este problema existe principalmente em sistemas de água doce. No mar uma exagerada disponibilidade de nutrientes está, de um modo geral, associada ao aparecimento das marés vermelhas (“blooms” de *fitoplâncton*). Um dos sinais mais comuns de poluição, devido à descarga de esgotos numa praia, é o crescimento de algas verdes, do género *Enteromorpha* e *Ulva*.

Estuários

Os estuários são ecossistemas muito dinâmicos e altamente complexos que têm, ao longo da história, servido diversos interesses da nossa sociedade. Além do seu elevado valor económico, as áreas estuarinas são também importantes do ponto de vista social e humano, razões pelas quais grandes cidades se têm desenvolvido nas suas margens.

O termo estuário é derivado do adjectivo latino *aestuarium*, que significa tidal. Nem sempre é fácil encontrar uma definição concreta de estuário e a literatura contemporânea tende a reflectir os interesses profissionais dos vários

autores. Enquanto os geomorfologistas preferem definir um estuário tendo em consideração os seus limites geográficos físicos, um químico preferirá defini-lo tendo em consideração os limites da mistura de água salgada e água doce. Em linguagem corrente, não será incorrecto dizer que um estuário é um local de passagem de água, onde a maré encontra a corrente. No entanto, talvez a melhor definição seja a que é referida por Fairbridge (1980): *Um estuário é a entrada de um braço do mar num vale de um rio até ao limite superior da maré, podendo ser, geralmente, dividido em três sectores: (a) um estuário marinho ou baixo, em ligação livre com o mar aberto; (b) um estuário médio, sujeito a uma forte mistura de água doce e salgada; e (c) um estuário fluvial ou superior, caracterizado por água doce mas sujeito à acção diária das marés.* Os limites entre estes sectores são variáveis e condicionados às constantes mudanças nas descargas do rio.

Como todos os acidentes geomorfológicos do nosso planeta, os estuários estão em constante alteração e, numa escala de tempo geológica, eles podem ser considerados efémeros. Um estuário que hoje conhecemos e utilizamos ficará, eventualmente, cheio com sedimentos e, portanto, extinguir-se-á. Assim, os estuários devem ser olhados como formações geológicas em evolução e que têm um ciclo de vida, desde a criação do seu vale (por erosão fluvial ou glacial), seguida pela fase de submersão, e terminando com o seu progressivo enchimento com sedimentos.

Cada estuário é único e, por isso mesmo, nunca será correcto compará-los ou fazer previsões sobre o seu comportamento a partir de estudos feitos noutros. Contudo, todos os estuários apresentam características gerais que lhes são comuns e permitem ter um conhecimento global sobre o ambiente estuarino.

Uma característica importante e comum aos estuários é a sua baixa diversidade de organismos e a sua elevada produtividade. Isto não é surpreendente, uma vez que as espécies que os habitam têm que se adaptar a constantes alterações no seu *habitat*, em especial à salinidade e às correntes, de acordo com o ritmo diário das marés. A salinidade e as correntes são, portanto, constantemente alteradas em resposta aos regimes fluvial e tidal. As propriedades físicas e químicas de cada estuário são, em grande parte, determinadas por estes factores e eles exercem uma forte influência no biota. Por outro lado, como são ambientes protectores, muitas espécies de peixes e de invertebrados utilizam-nos como locais de postura e crescimento. De facto, algumas espécies apenas abandonam estes ecossistemas quando atingem a idade adulta. Por esta razão, os estuários apresentam uma elevada produtividade.

Embora os padrões de circulação da água sejam próprios de cada estuário, pode-se, numa abordagem geral, classificá-los desde estuários altamente

estratificados, até estuários cujas águas apresentam uma boa mistura. O padrão de circulação presente influencia muito o tempo de residência dos materiais e os processos de sedimentação. De qualquer forma, o tempo de residência das partículas num sistema estuarino é quase sempre elevado o que, juntamente com os complexos processos de interação inerentes a estes ecossistemas, os torna locais propícios à retenção de poluentes.

Muitas actividades humanas, em terra ou mesmo no mar, acabam por contribuir para a contaminação dos estuários com uma variedade de elementos tóxicos. O contraste entre os nossos interesses económicos e sociais, e a necessidade — senão mesmo a obrigação — de manter estes ecossistemas como recurso natural inegavelmente valioso, é muitas vezes evidente. Nos próximos capítulos serão abordados alguns aspectos da poluição das águas e, embora nem sempre se faça uma menção específica aos estuários, convém estar consciente de que nestes ecossistemas os problemas da contaminação antropogénica assumem proporções muito mais relevantes do que se poderia esperar numa primeira análise.

Página intencionalmente em branco

2. Efluentes Urbanos e Industriais

Página intencionalmente em branco

Objectivos de aprendizagem

Após o estudo do segundo capítulo o leitor deverá estar habilitado a:

- Identificar a terminologia utilizada;
- Explicar a importância do PFL;
- Relacionar a produtividade sazonal com o PFL;
- Comparar sistemas eutróficos e oligotróficos;
- Analisar as vantagens, desvantagens e consequências da eutrofização cultural;
- Interpretar os efeitos da eutrofização cultural;
- Explicar os efeitos dos efluentes urbanos nos sistemas aquáticos;
- Diferenciar e caracterizar sistemas lênticos e lóticos;
- Evidenciar a importância da BOD, CBO e COD e suas determinações;
- Resolver problemas relacionados com a BOD, CBO e COD;
- Interpretar os efeitos da curva de depressão de oxigénio e resolver problemas a ela associados.

Página intencionalmente em branco

Eutrófico vs Oligotrófico

Os termos “eutrófico” e “oligotrófico” derivam do Grego e foram adoptados pelos limnologistas para definir as propriedades de lagos produtivos e não produtivos. Embora actualmente a terminologia se aplique a qualquer corpo de água, continua-se a fazer referência a lagos eutróficos e oligotróficos quando se pretende apresentar uma definição.

Lagos eutróficos apresentam uma elevada concentração de nutrientes e as suas águas são turvas, por vezes opacas, de cor verde ou castanha. A densidade de algas nas suas águas superficiais é elevada, formando estas, por vezes, consideráveis tapetes flutuantes. Nestes lagos a produtividade é, portanto, elevada. Como consequência da elevada concentração de *fitoplâncton* nas águas superficiais, a luz solar não penetra em profundidade, pelo que a realização da fotossíntese pelas plantas submersas não é possível. A respiração e a BOD* são elevadas. No Verão as águas profundas destes lagos podem tornar-se anóxicas e muito ricas em nutrientes, pela dissolução de nutrientes sedimentados. Estes serão transportados para a superfície durante o período de inversão do Outono, funcionando como fertilizante das águas.

*BOD = Biochemical Oxygen Demand = Demanda Bioquímica de Oxigénio.

Lagos oligotróficos apresentam uma baixa concentração de nutrientes dissolvidos pelo que a sua produtividade é baixa. As suas águas são transparentes ou azuis e não existem algas nas águas superficiais. As águas profundas mantêm-se oxigenadas durante todo o ano e a acumulação de nutrientes é baixa. Durante o período de inversão do Outono a concentração de nutrientes trazida para a superfície é baixa. A luz solar penetra facilmente em profundidade nas águas destes lagos permitindo que haja alguma produção vegetal em toda a coluna de água.

A maioria dos lagos existentes situa-se entre estas duas condições extremas e designam-se **mesotróficos**. Záková (1989) classificou o estado trófico de ribeiros de acordo com a concentração de algas presentes. Adaptando essa classificação aos lagos podemos definir as seguintes categorias:

Categorias de acordo com o grau trófico	Biomassa de algas (mg/l)
ultraoligotrófico	< 5
oligotrófico	5 - 50
oligomesotrófico	50 - 100
mesotrófico	100 - 200
mesoeutrófico	200 - 350
eutrófico	350 - 500
politrófico	500 - 1000
hipertrófico	> 1000

A designação “ultraoligotrófico” designaria, tipicamente, uma corrente de água com muito pouca actividade biológica, por exemplo, um ribeiro drenando um glaciar ou, numa situação menos saudável, um ribeiro afectado por substâncias tóxicas ou por chuva ácida.

A eutrofização é um processo natural que ocorre, virtualmente, em todos os corpos de água. Deve-se à acumulação gradual de nutrientes e biomassa, concomitantemente com um aumento de produtividade e diminuição média da profundidade da coluna de água. Esta diminuição de profundidade é causada pela acumulação de sedimentos. Este processo natural é lento e faz parte do que se pode chamar o envelhecimento geológico do lago.

Nutrientes Limitantes

De acordo com o Princípio dos Factores Limitantes, a velocidade de um processo ecológico é controlada pelo factor metabolicamente essencial que estiver presente em menor quantidade, relativamente às necessidades. Se excluirmos factores ambientais como a luz, temperatura, oxigénio, etc., então a produtividade biológica é limitada pelo nutriente, qualquer que ele seja, que estiver presente em menor quantidade relativamente às necessidades do organismo em questão.

Nos lagos, a produtividade primária está directamente dependente da concentração de nutrientes essenciais, presente nas suas águas. Esta concentração, por sua vez, depende de diversas variáveis, como sejam:

- entradas a partir da bacia hidrográfica;
- saídas por drenagem ou por sedimentação;
- entradas de nutrientes reciclados das águas profundas nos períodos de ressurgência/movimentos de convecção;
- solubilidade dos nutrientes na água.

Deve, porém, ter-se em atenção que, de um modo geral, a taxa contínua de suprimento do nutriente limitante é de particular importância. Um surto de disponibilidade pontual causará alterações na produtividade, sendo, contudo, eventos de duração relativamente curta.

Os cations mais abundantes na água dos lagos são o sódio, o potássio, o magnésio e o cálcio. Os aniões mais abundantes são o carbonato, o sulfato e o cloreto. Estes iões estão presentes em proporções constantes nas águas

doce superficiais de diversas origens e em diferentes partes do mundo. Sendo estes iões os mais abundantes, são também os menos prováveis de desempenharem o papel de factor limitante, embora o seu suprimento, particularmente o do enxofre, possa influenciar a produtividade. Além destes existem outros nutrientes essenciais que podem ser escassos nas águas dos lagos. Admite-se que a maioria das algas *fitoplanctónicas* possa crescer em águas onde os 17 nutrientes inorgânicos mais as 3 vitaminas apresentadas na tabela 2.1 estejam presentes. Muitos deles são necessários apenas em quantidades muito pequenas.

Tabela 2.1 – Nutrientes necessários ao crescimento das algas (adaptado de Hutchinson, 1967)

Carbono (C)	Nitrogénio (N)	Fósforo (P)
Enxofre (S)	Potássio (K)	Magnésio (Mg)
Sílica (Si)	Sódio (Na)	Cálcio (Ca)
Ferro (Fe)	Manganésio (Mn)	Zinco (Zn)
Cobre (Cu)	Boron (B)	Molibdénio (Mo)
Cobalto (Co)	Vanádio (V)	
		Vitaminas {
		Tiamina (B ₁)
		Cianocobalamina (B ₁₂)
		Biotina (B ₈)

Dos vários nutrientes que podem afectar a taxa de produtividade primária, o fósforo é, em águas doces, o factor limitante mais frequente, especialmente na forma de ortofosfato iónico (PO_4^{3-}). Logo depois do fósforo, o factor químico limitante mais frequente é o nitrogénio inorgânico, isto é, o nitrogénio na forma de nitrato ou amónia. Para um crescimento óptimo a razão dos compostos de fósforo para os de nitrogénio deve ser de cerca de 1:10. Quando as concentrações de fósforo existentes na água são elevadas, resultando numa razão fósforo-nitrogénio maior que 1:10, então o crescimento dos organismos autotróficos será limitado pelo fornecimento de nitrogénio. Muito raramente um micronutriente funcionará como factor limitante embora tais casos possam acontecer, como se verificou em Castle Lake, Califórnia, em que o molibdénio se tornou o factor limitante para o *fitoplâncton*. Outros estudos têm demonstrado que a sílica pode também ser um factor limitante da produtividade em águas doces. Esta é uma observação particularmente frequente no que se refere às diatomáceas.

Uma vez que tipos diferentes de algas são afectados de forma diversa pela limitação de micronutrientes particulares, este aspecto ambiental pode influenciar a composição das espécies presentes e a dinâmica sazonal da comunidade de *fitoplâncton*. Contudo, a influência dos micronutrientes na produtividade primária, considerada na sua totalidade, é muito mais pequena do que a que se observa com um macronutriente como o fósforo. Um reflexo da influência dos nutrientes em águas doces, no que respeita à sua produtividade, são os fenómenos sazonais observados em lagos situados em zonas temperadas. Nestes lagos há geralmente um “bloom” de algas na Primavera e no Outono ao qual se contrapõe um período de baixa produtividade no Verão. As alterações sazonais respeitantes à quantidade de nutrientes podem explicar estes eventos (Fig. 1.10):

- No Inverno a produtividade é baixa, devido à existência de dias de curta duração e baixas temperaturas. Com a chegada da Primavera as temperaturas sobem e o crescimento das algas aumenta, ajudado pela inversão da Primavera, causando o aparecimento do primeiro “bloom”. No Verão, o lago apresenta-se estratificado e o processo de exportação de nutrientes para as águas profundas, por precipitação da matéria orgânica, faz com que as águas superficiais baixem a sua concentração em elementos essenciais; a produtividade diminui durante o Verão apesar deste ser o período mais quente do ano e de os dias serem os mais longos. Uma vez que as algas nascidas na Primavera vão morrendo e não são substituídas, o “bloom” termina. Contudo, com a chegada do Outono nota-se novamente um aumento da produtividade apesar de as temperaturas baixarem; este aumento de produtividade é consequência da inversão do Outono, a qual traz para a superfície água carregada de nutrientes que estavam retidos na zona profunda do lago.

Eutrofização Cultural

Designa-se por eutrofização cultural a aceleração causada pelo Homem do processo natural de eutrofização. Esta aceleração antropogénica é, muitas vezes, provocada por descargas de dejectos orgânicos e/ou nutrientes.

Sabendo-se que o fósforo e o nitrogénio são os elementos que, na maior parte das vezes, funcionam como factores limitantes, é a eles, de um modo geral, que nos referimos quando se aborda o problema da eutrofização cultural.

Não se pode pensar que a eutrofização cultural seja sempre um evento negativo. Muitas vezes, senão mesmo na maioria dos casos, ela traz problemas, podendo contudo, ser benéfica para alguns sistemas aquáticos. A fertilização deliberada de lagoas ou sistemas similares fechados, é uma técnica utilizada na aquicultura a fim de se aumentar a produtividade secundária do sistema (peixes, mariscos). Não se pode, à partida, condenar o facto de se estimular a produção. No entanto, se o sistema em causa não for gerido correctamente e, em particular, se o aumento da produtividade e os efeitos que lhe estão associados forem incompatíveis com outras utilizações desse sistema, que por ventura sejam consideradas mais importantes, a eutrofização cultural criará problemas. Entre alguns dos efeitos que mais frequentemente são observados em situações problemáticas de eutrofização cultural, podem ser apontados os seguintes:

1. Em sistemas eutróficos, as concentrações de oxigénio na água geralmente flutuam entre limites muito mais amplos do que se verifica nos sistemas oligotróficos ou nos sistemas mesotróficos. Como consequência, os organismos incapazes de sobreviver em meios onde a concentração de O₂ não esteja próxima do ponto de saturação serão eliminados.

Como ficou referido anteriormente, a existência de baixas concentrações de oxigénio pode ser um fenómeno sazonal ou um fenómeno nocturno em sistemas altamente produtivos. Em sistemas fechados, uma queda rápida na concentração de oxigénio dissolvido, durante a noite, pode ter como consequência a morte de milhares de exemplares de várias espécies.

2. As espécies associadas a sistemas eutróficos são, por vezes, menos desejáveis do que as associadas a sistemas oligotróficos.

As cianobactérias estão, frequentemente, associadas a sistemas eutróficos e são também, muitas vezes, indicadoras de condições indesejáveis, no que se refere à qualidade da água.

3. A diversidade de organismos presente em sistemas eutróficos é, geralmente, baixa. Isto deve-se à existência de uma elevada concentração de organismos nesse sistema, o que leva a uma elevada competição pelos recursos disponíveis e a uma severa pressão imposta pelos predadores. A existência de elevada competição e predação aliadas, por vezes, ao *stress* físico e químico, tornam a luta pela sobrevivência, nestes sistemas, especialmente severa.

4. A existência de quantidades excessivas de *fitoplâncton*, por vezes acompanhada pela presença de plantas macroscópicas, tornam o sistema em causa esteticamente desagradável e reduzem o seu valor recreacional.

Em sistemas altamente eutróficos, os herbívoros não conseguem consumir totalmente a elevada biomassa das plantas. A morte e a decomposição da matéria vegetal que não é consumida, origina mau cheiro e dá um aspecto desagradável à água.

Cianobactérias

Cianobactérias são organismos procariotas (as suas células não possuem um núcleo organizado), com actividade fotossintética e capazes de fixar o dióxido de carbono e o nitrogénio. Fazem parte do *fitoplâncton* em sistemas de água doce, salobra ou salgada, em qualquer parte do mundo. O seu nome deve-se à presença do pigmento ficocianina que serve para captar a luz solar para a realização da fotossíntese. As cianobactérias são também muitas vezes designadas por algas azuis-verdes, embora nem todas elas sejam azuis; algumas são vermelhas e outras rosadas (nestas o pigmento fotossintético é a ficoeritrina). Durante muitos anos estes organismos foram considerados como algas, dada a sua capacidade de realizar a fotossíntese, mas o conhecimento mais aprofundado da sua fisiologia acabou por colocá-las no grupo das bactérias. Pertencem à classe das *Cyanophyceae* que engloba cerca de 200 espécies diferentes.

Nos ecossistemas aquáticos com elevados teores de nitrogénio e fósforo, provenientes de esgotos domésticos, industriais ou escorrências agrícolas, as cianobactérias podem desenvolver-se de uma forma notável, cobrindo mesmo grandes superfícies. Factores, como temperaturas elevadas (Primavera e Verão) e luminosidade prolongada, favorecem o seu desenvolvimento.

As toxinas produzidas pelas cianobactérias das várias espécies dividem-se em hepatotoxinas, neurotoxinas e dermatotoxinas, de acordo com os órgãos que afectam, tanto nos seres humanos como nos animais, sendo algumas delas letais. As toxinas são libertadas para a água por morte das bactérias, envelhecimento das células ou por lise artificial. Este último processo ocorre, principalmente, pela aplicação de algicidas nos sistemas aquáticos, pelos tratamentos efectuados nas estações de tratamento dos sistemas de abastecimento ou ainda quando ocorre um aumento de pressão na rede de distribuição de água.

Lagos oligotróficos, de águas transparentes, são muito mais atractivos para nadar ou velejar embora nestes sistemas a pesca desportiva se possa tornar um pouco frustrante. É fácil compreender que as diversas utilizações potenciais de um corpo de água, como sejam a recreação, produção de peixes, controle de cheias, suprimento de água potável, entram frequentemente em

conflito umas com as outras. A eutrofização apresenta, pois, efeitos cujas vantagens e desvantagens dependem, até certo ponto, da utilização prevista para esse corpo de água.

Como já se referiu, o fósforo e o nitrogénio são os nutrientes limitantes mais frequentes em sistemas naturais de água doce. Isto implica que um suprimento aumentado de um, ou de ambos destes elementos, devido a actividades antropogénicas, possa transformar um corpo de água oligotrófico em eutrófico.

O fósforo que atinge os sistemas aquáticos pode ter origem a partir de um número de fontes, nomeadamente pela erosão das rochas, deposição de poeiras e gases vulcânicos, aerossóis marinhos, pela fertilização de solos agrícolas e por descargas de águas residuais contendo P. Sob a forma de fosfato dissolvido, o fósforo é facilmente absorvido pelas plantas, incorporado no seu material orgânico e passado através da cadeia alimentar, desde os produtores até aos consumidores e decompositores. A decomposição da matéria orgânica morta, pela acção das bactérias, é uma das formas de libertação do fósforo que pode ser reutilizado por outros organismos em desenvolvimento.

O nitrogénio é um elemento abundante e está presente no ar atmosférico numa percentagem de aproximadamente 70%. Este elemento está constantemente a entrar e a sair da atmosfera (o seu reservatório). Actualmente a agricultura é a fonte principal de poluição por nitrogénio. A entrada deste nutriente num corpo de água, a partir de uma zona agrícola, é função de diversos parâmetros, como por exemplo a superfície da área de drenagem e o seu potencial para lixiviar nutrientes do solo. Dadas as grandes variações que se registam na capacidade de retenção dos solos, nas diversas práticas de irrigação e fertilização que se utilizam e nas diferenças associadas com tipos de clima e de culturas agrícolas, torna-se muito difícil inventariar as fontes agrícolas de nitrogénio.

Plantas e animais apenas conseguem utilizar o nitrogénio sob a forma de amónia (NH_4) e nitratos (NO_3). Assim, o nitrogénio, quando presente na sua forma elementar, pode apenas ser captado pelos chamados organismos fixadores de nitrogénio que o transformam em NH_4 e NO_3 . Este processo pode ocorrer no solo, na água ou nas raízes de certos legumes. Os animais adquirem o nitrogénio necessário aos seus processos biológicos ao alimentarem-se de plantas ou de outros animais. Tal como acontece com o fósforo, a morte e decomposição dos organismos devolvem o nitrogénio ao ambiente. Os fertilizantes de amónia, uma vez oxidados (transformando-se em nitratos), são facilmente lixiviados do solo e transportados para os cursos de água pela acção da chuva ou pelas águas de irrigação, ajudando, deste modo, o processo de eutrofização.

Efluentes Urbanos

Por efluentes urbanos designa-se a água que após ter sido utilizada não está em condições próprias para consumo, juntamente com qualquer outra água que entra na rede de esgotos. Desta definição geral torna-se óbvio que a água pode ter sido sujeita a uma grande variedade de alterações, tanto qualitativas como quantitativas.

A maior parte dos detritos orgânicos que são lançados nos cursos de água, estuários e sistemas de água costeiros, é proveniente dos efluentes urbanos que são, maioritariamente, de natureza orgânica e sujeitos a decomposição bacteriana. Nesta categoria inclui-se uma grande variedade de substâncias proveniente de fontes diversas:

- esgotos urbanos;
- resíduos agrícolas;
- resíduos da indústria de processamento e congelação de alimentos, fábricas de açúcar, etc;
- efluentes de cervejarias e destilarias;
- efluentes de fábricas de papel (contêm uma elevada quantidade de fibras celulósicas da madeira);
- efluentes das indústrias químicas, incluindo uma variedade de moléculas grandes que são relativamente instáveis e que podem ser rapidamente decompostas ;
- petróleo.

No entanto, estas mesmas fontes de resíduos orgânicos também lançam na rede de colecta de águas residuais e, conseqüentemente, nos cursos de água, resíduos inorgânicos como é, por exemplo, o caso dos metais. Os efluentes urbanos também podem conter elevadas concentrações de sedimentos que, ao atingirem o corpo de água receptor, causam uma diminuição na transparência da água e alterações no substrato bentónico. A composição das águas dos efluentes urbanos é extremamente complexa, dado o número e variedade de fontes contributivas. É, pois, conveniente conhecer as características físicas e químicas desses efluentes para se poder calcular o impacto que eles terão no corpo de água receptor. Também é importante saber a natureza desse corpo de água dado que não é indiferente lançar águas contaminadas num lago, num rio ou num oceano. Qualquer sistema natural de água abriga um conjunto numeroso de processos biológicos, físicos e químicos numa inter-relação estreita. Assim, é possível que pequenas

alterações num determinado parâmetro tenham consequências imprevisíveis numa outra parte do sistema.

As águas dos lagos e das lagoas, designadas por águas estáticas ou lânticas, são caracterizadas por não terem um fluxo que passe por dentro delas, ou, se o têm, é apenas em pequena extensão. Formam-se assim sistemas fechados com uma dinâmica interna muito própria à qual estão associados, e por elas são controlados, a transformação de materiais. Aqui os sólidos sedimentáveis, dos quais os esgotos municipais contêm em média $200\text{g} / \text{m}^3$, depositam-se no fundo e são decompostos aerobicamente ou anaerobicamente na camada de sedimentos. Se os sólidos sedimentáveis forem retidos na estação de tratamento de esgotos apenas parcialmente, pode vir a verificar-se um *stress* na provisão de oxigénio na camada profunda desse corpo de água o que poderá ter consequências prejudiciais, particularmente na vizinhança do ponto de entrada. As substâncias que levam à depleção de oxigénio têm um impacte directo na provisão de O_2 do sistema uma vez que são rapidamente metabolizadas pelos organismos heterotróficos (bactérias, fungos, protozoários) com consumo de oxigénio.

As águas dos rios e ribeiros, designadas por águas correntes ou lóaticas, podem ser vistas como sistemas abertos relativamente aos anteriores. Nestes sistemas a água é constantemente misturada no fluxo turbulento, de forma que o oxigénio atmosférico pode ser facilmente dissolvido nela dependendo da velocidade da corrente e da profundidade do sistema. Contudo, a poluição devido a substâncias consumidoras de oxigénio é de importância decisiva para a qualidade destas águas.

Desde tempos imemoriais que o Homem escolhe para a edificação das suas comunidades, locais na vizinhança imediata de águas correntes. Os rios sempre foram utilizados como fornecedores de água para beber, como via de transporte de bens e mercadorias e também como forma de fazer desaparecer os produtos de desperdício. A descarga de substâncias consumidoras de oxigénio pode originar situações de depleção de O_2 , particularmente críticas durante os períodos de fluxo lento, como os de Verão.

A descarga de esgotos em águas costeiras é muitas vezes levada a cabo por se pensar que aí a decomposição da matéria orgânica é rápida, atendendo à situação biológica do local. Porém, além dos factores biológicos há que ter em conta a salinidade e os movimentos tidais que desempenham, igualmente, um papel importante. Se os esgotos (água doce contaminada) são lançados em água salgada, a sua rápida mistura é retardada devido à diferença de densidades. Muitas vezes, o esgoto é concentrado na forma de lentes ou plumas que depois andam à deriva sob a influência das marés e correntes, contaminando os organismos. Num estuário, o fluxo livre da água é alterado pela acção das marés, num movimento oscilatório, e o esgoto pode ser retido

durante vários ciclos de maré, antes de sair do estuário para o oceano. Além disso, a biocenose (comunidade bacteriana) da água doce, adaptada à degradação de contaminantes que estavam originalmente presentes no esgoto, enfraquece pela transferência para a água salgada, pelo que se deve estabelecer uma nova biocenose, desta vez de água salgada, adaptada aos constituintes presentes.

O oxigénio é o elemento mais importante no controle da qualidade da água e a sua presença é essencial para manter as formas superiores de vida. O efeito da descarga de resíduos num corpo de água é, em grande parte, determinado pelo balanço de oxigénio do sistema. Como se sabe, o O₂ é pouco solúvel na água.

temp. °C	0	10	20	30
O ₂ dissolvido (mg / l)	14,6	11,3	9,1	7,6

As água superficiais limpas estão, normalmente, saturadas com oxigénio dissolvido. No entanto, esse O₂ pode ser rapidamente removido pela demanda de oxigénio dos resíduos orgânicos.

Os compostos orgânicos são, geralmente, instáveis e podem ser oxidados, biológica ou quimicamente, a produtos finais estáveis e relativamente inertes como o CO₂, NO₃ ou H₂O. Pode-se obter uma indicação do conteúdo orgânico num efluente medindo a quantidade de oxigénio que é necessária para a sua estabilização. Como se mede, então, o potencial de consumo de oxigénio numa amostra de água? Há duas medidas comuns: a demanda bioquímica de oxigénio (BOD) ou carência bioquímica de oxigénio (CBO) e a demanda química de oxigénio (COD). As abreviaturas BOD e COD estão muito generalizadas e correspondem às designações inglesas “biochemical oxygen demand” e “chemical oxygen demand” respectivamente.

BOD é a quantidade de oxigénio necessária aos microrganismos para metabolizarem a matéria orgânica.

COD é a quantidade de oxigénio gasta na oxidação química da matéria orgânica.

A magnitude dos resultados obtidos é, geralmente, BOD < COD.

Para se medir a BOD utiliza-se um método padrão bastante simples: uma amostra de 300 ml é incubada numa garrafa fechada no escuro a 20 °C durante cinco dias. Uma vez que a amostra é incubada no escuro não há a possibilidade de se realizar a fotossíntese com produção de O₂. Assim, a concentração de oxigénio deverá manter-se ou baixar. Uma diminuição na concentração de

oxigénio será devida à actividade respiratória dos organismos e/ou devido à oxidação de substâncias que são instáveis na presença de O_2 , tal como o ferro ferroso ou a amónia. Uma vez que a diminuição da concentração de oxigénio pode ser causada por processos tanto biológicos como estritamente químicos, a BOD deve ser sempre encarada como um gasto bioquímico de oxigénio e não apenas como um gasto biológico.

Este método simples de medir a BOD apresenta, no entanto, alguns problemas que devem ser resolvidos para se obter uma medida correcta do consumo de oxigénio. De facto, o consumo de O_2 pode ocorrer sem dificuldade apenas em amostras onde exista uma comunidade bacteriana diversa. Por outro lado, não deverá haver deficiência de nutrientes inorgânicos essenciais (ex: fósforo, compostos de nitrogénio). Isto significa que as amostras a analisar podem ter que ser inoculadas com uma suspensão bacteriana e enriquecidas com a adição de sais. Se o esgoto apresentar condições inibitórias para os microrganismos (ex: presença de desinfectantes, valores extremos de pH, metais pesados) elas deverão ser eliminadas, a fim de não causarem o aparecimento de resultados falsos.

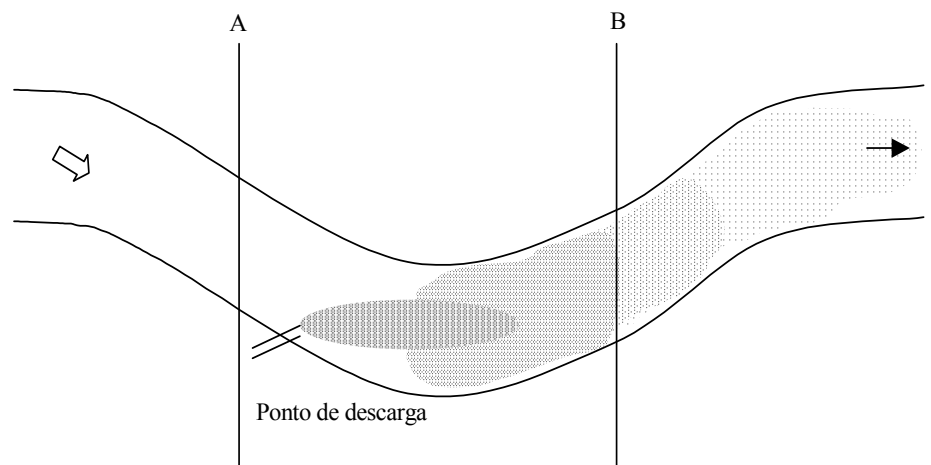
Uma vez que a medição da BOD, embora seja um processo relativamente simples, é demorada, e porque também é importante incluir a fracção que não é bio-degradável nas medições de consumo de oxigénio desenvolveram-se métodos químicos, nos quais as substâncias orgânicas, mesmo as mais refractárias, são oxidadas por agentes químicos oxidantes. Estes métodos medem a COD, dos quais o mais antigo determina o consumo de permanganato de potássio (PV ou valor de permanganato). Neste método, as substâncias orgânicas de uma amostra que se quisesse analisar, eram oxidadas pelo permanganato de potássio ($KMnO_4$), numa solução ácida a ferver. A quantidade de permanganato de potássio utilizada ($mg / l KMnO_4$) era a medida da quantidade de poluentes presentes na amostra. A quantidade de oxigénio pode ser, então, calculada a partir do dado anterior. Este método, contudo, não se revelou suficientemente eficaz. A fim de se poder incluir na análise o maior número possível de poluentes orgânicos foi necessário adoptar-se um agente oxidante mais poderoso — dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) numa solução de ácido sulfúrico a $148\text{ }^\circ\text{C}$. A partir do consumo do cromato pode calcular-se o consumo de oxigénio, obtendo-se a COD expressa em $mg / l O_2$.

Comparando a BOD com a COD fica-se com uma indicação relativa da quantidade de substâncias biologicamente degradáveis e das substâncias persistentes na água do efluente em estudo. A razão da COD para a BOD pode variar muito de um tipo de água para outro, já que a composição orgânica das diferentes águas de escoamento apresenta grandes variações. É também necessário ter em conta que ambas as medidas anteriormente explicadas são

medidas arbitrárias de potencial consumo de oxigênio. O valor destes testes reside no facto de, por experiência, se poder estimar o impacto de um efluente na concentração de oxigênio do corpo de água receptor. Quando a água de um sistema natural se encontra saturada de oxigênio ela terá capacidade para oxidar uma BOD de cerca de 8,0 – 8,5 mg / l (a velocidade de degradação aeróbica diminui quando a concentração de oxigênio é menor que cerca de 1,5 mg / l, altura em que se inicia a degradação anaeróbica que, embora seja um processo mais lento, se torna então o processo principal de oxidação). Os efluentes urbanos contêm, de um modo geral, uma BOD de 500 mg / l, o que é um valor muito mais elevado que a capacidade de oxidação de uma água saturada de oxigênio. É, portanto, necessário diluir o efluente em questão até se atingir uma BOD de cerca de 8 mg / l. O processo mais usual é o de lançar o efluente num grande volume de água, de preferência num rio ou no mar, onde o movimento natural das águas irá provocar uma mistura eficiente, permitindo a diluição necessária.

Exemplo:

Se um efluente é lançado num rio, será levado pela corrente para jusante do ponto de descarga. Junto a esse ponto a carga poluente será elevada e diminuirá progressivamente com a distância.



A diluição do efluente na água receptora vai depender da velocidade do fluxo do rio, da sua própria carga orgânica e também da velocidade de descarga do efluente bem como da sua demanda de oxigênio.

Se o rio tiver um fluxo de $8 \text{ m}^3 / \text{s}$ e uma BOD de $2 \text{ mg} / \text{l}$ e se o efluente for descarregado com uma velocidade de $2 \text{ m}^3 / \text{s}$ e tiver uma BOD de $23 \text{ mg} / \text{l}$ a

$$\text{BOD após mistura} = \frac{\text{BOD total}}{\text{Volume total}} = \frac{(8 \times 2) + (2 \times 23)}{8 + 2} = 6,2 \text{ mg / l}$$

Assim, consegue-se a diluição necessária. Contudo, o limite aceitável para a BOD é de cerca de 4 mg / l. Para se obter esse valor será necessário diminuir o fluxo do efluente ou diminuir a sua BOD o que é possível através do tratamento efectivo das águas residuais.

Se o factor de diluição no rio for de 8:1 a BOD do efluente não deverá exceder 20 mg / l, a fim de se alcançar o valor padrão de 4.

$$\text{BOD após mistura} = \frac{(8 \times 2) + (1 \times 20)}{8 + 1} = 4 \text{ mg / l}$$

Os cálculos apresentados assumem que todos os materiais presentes no efluente se encontram em solução ou em suspensão. Na prática, sabe-se que os efluentes contêm sólidos que assentam no fundo do corpo de água que os recebe. Por esta razão é importante saber as características de sedimentação desses materiais para que o factor de diluição seja bem calculado. Não havendo duas situações iguais, antes de se decidir a quantidade de resíduos que se podem lançar, a que velocidade e em que lugar, é necessário um estudo detalhado sobre a dinâmica do corpo de água receptor, pois desta forma é possível reduzir a BOD para um nível correspondente à capacidade das águas receptoras.

O oxigénio dissolvido não é a única característica química importante para a determinação da qualidade e propriedades da água (seja ela de um sistema natural ou de um efluente). Parâmetros como o pH, a dureza ou a alcalinidade são igualmente importantes bem como algumas características físicas. A tabela 2.2 indica as mais importantes a analisar em diferentes amostras.

Tabela 2.2 – Características físicas e químicas importantes para diferentes amostras (Tebbutt, 1992)

Características	Água de rio	Água potável	Esgoto sem tratamento	Esgoto com tratamento
pH	x	x	x	x
Temperatura	x	x	x	
Cor	x	x		
Turbidez	x	x		
Sabor		x		
Odor	x	x		
Sólidos totais	x	x		
Sólidos suspensos	x	x	x	x
Condutividade	x	x		
Radioatividade	x	x		
Sólidos sedimentáveis			x	
Alcalinidade	x	x	x	x
Acidez	x	x	x	x
Dureza	x	x		
O ₂ dissolvido	x	x		
BOD	x		x	x
COD ou TOC	x		x	x
N orgânico			x	x
N amónia	x		x	x
N nitrito	x		x	x
N nitrato	x	x	x	x
Cloreto	x	x		
Fosfato	x		x	x
Detergentes sintéticos	x		x	x
Contagem de bactérias	x	x		

A Comunidade Europeia estabeleceu padrões para a água consoante o fim a que se destina. As tabelas 2.3, 2.4 e 2.5 mostram as características a que a água deve obedecer para três diferentes utilizações.

Tabela 2.3 – Padrões para água potável da CE (Directiva 80/778/CEE)

Parâmetro	Unidades	Valores guia	Concentração máxima permitida
Cor	escala Pt / Co mg / l	1	20
Turbidez	escala S _i O ₂ mg / l	1	10
Odor	número de diluição	0	2 (12 °C) 3 (25 °C)
Temperatura	°C	12	25
pH	unidades	6,5 ≤ pH ≤ 8,5	
Condutividade	μS cm (20 °C)	400	
Cloretos	mg / l como Cl	25	
Sulfatos	mg / l como SO ₄	25	250
Cálcio	mg / l como Ca	100	
Magnésio	mg / l como Mg	30	50
Sódio	mg / l como Na	20	175
Sólidos totais dissolv.	mg / l		1500
Nitrato	mg / l como NO ₃	25	50
Amónia	mg / l como NH ₄	0,05	0,5
Fenóis	μg / l como C ₆ H ₅ OH		0,5
Boro	μg / l como B	1000	
Ferro	μg / l como Fe	50	200
Manganésio	μg / l como Mn	20	50
Fósforo	μg / l como P ₂ O ₅	400	5000
Fluoreto	μg / l como F		1500 (12 °C) 700 (25 °C)
Arsénico	μg / l como As		50
Cádmio	μg / l como Cd		5
Cianeto	μg / l como CN		50
Mercurio	μg / l como Hg		1
Chumbo	μg / l como Pb		50
Pesticidas (total)	μg / l		0,5
PAH	μg / l		0,2
Coliformes totais	MPN / 100 ml		< 1
Coliformes fecais	MPN / 100 ml		< 1
Colónias totais 37 °C	por ml	10	
Colónias totais 22 °C	por ml	100	

Tabela 2.4 – Padrões para águas balneares da CE (Directiva 76/110/CEE; 76/160/CEE; DL 74/90)

Parâmetro	Unidades	Valores guia	Normas imperativas
Cádmio	mg / l	0,0025	0,0025
Mercúrio	mg / l	0,0003	0,0003
O ₂ dissolvido	mg / l	80 - 120 % saturação	
Coliformes totais	por 100 ml	500	10 000
Coliformes fecais	por 100 ml	100	2 000
Estreptococos fecais	por 100 ml	100	

Tabela 2.5 – Padrões da CE para águas doces onde se pratica a pesca (Directiva 78/659/CEE)

Parâmetro	Média anual da concentração (dissolvida)	
	Salmonídeos	Peixes grados
Arsénico (mg / l)	0,05	0,05
Cádmio (mg / l)	0,005	0,005
Crómio (mg / l)	0,005 - 0,05	0,15 - 0,25
Cobre (mg / l)	0,001 - 0,028	0,001 - 0,028
Chumbo (mg / l)	0,004 - 0,02	0,05 - 0,25
Mercúrio (mg / l)	0,001	0,001
Níquel (mg / l)	0,05 - 0,2	0,05 - 0,2
Zinco (mg / l)	0,01 - 0,125	0,075 - 0,5
Fosfatos (mg / l)	65	131
Amónia (total)	0,031	0,16
Amónia (livre)	0,004	0,004
Nitritos (mg / l)	0,003	0,003
BOD (mg / l)	3	6
Cloro residual (mg / l)	0,0068	0,0068
pH (unidades)	6 - 9	6 - 9
Temperatura °C	21,5	28
Sólidos suspensos (mg / l)	25	25

Efluentes Industriais

As indústrias contribuem para uma grande percentagem da poluição das águas. Os seus efluentes são, na maioria das vezes, lançados nas redes de esgotos urbanos, pois a construção de uma rede de esgotos individual para cada indústria acarretaria um custo demasiado elevado. Casos há, infelizmente, em que esses efluentes são lançados directamente num curso de água sem previamente ter havido qualquer tratamento. As águas residuais provenientes das operações industriais variam muito, tanto qualitativa como quantitativamente, dependendo do tipo de indústria em questão. Contudo, os problemas causados por estes efluentes são, de um modo geral, devidos a uma combinação de diferentes factores, nomeadamente

- a) elevada BOD;
- b) presença de sólidos suspensos (SS);
- c) presença de produtos tóxicos.

Devido à elevada BOD, geralmente presente nos efluentes industriais, torna-se, por vezes, impossível lançá-los directamente na rede pública de esgotos, já que as estações de tratamento de águas urbanas têm uma capacidade limitada. Isto leva a que muitas indústrias actualmente possuam um sistema de tratamento de águas residuais primário, e por vezes também secundário, que utilizam antes de descarregarem os seus efluentes na rede pública. De facto, as águas residuais do tecido industrial podem ter uma BOD e uma quantidade de SS dez vezes superior em relação à quantidade presente nos efluentes urbanos não tratados. Como ficou explicado, a elevada concentração dos factores atrás referidos levará a uma acentuada depleção de oxigénio e elevada turbidez das águas receptoras, com graves consequências a nível da fauna e da flora naturais. Por outro lado, a presença de produtos tóxicos nos efluentes industriais é outro factor que, além de poder ser letal para muitos organismos pode, em alguns casos, levar à acumulação desses elementos na cadeia alimentar. A transferência e concentração de produtos tóxicos em peixes e mariscos pode ser de tal ordem que os torne impróprios para o nosso consumo.

A Curva de Depressão de Oxigénio

As águas residuais das indústrias (refinarias de açúcar, fábricas de papel, fábricas de processamento de alimentos, etc.), contêm uma BOD extremamente elevada. Ao serem lançadas num curso de água receptor, estas águas residuais irão provocar uma diminuição no nível do oxigénio dissolvido

devido à decomposição bacteriana da matéria orgânica. Esta diminuição de oxigénio dissolvido verifica-se a jusante do ponto de descarga, atingindo um nível mínimo a alguma distância desse ponto e voltando a subir para níveis normais à medida que a distância aumenta (fig.2.1).

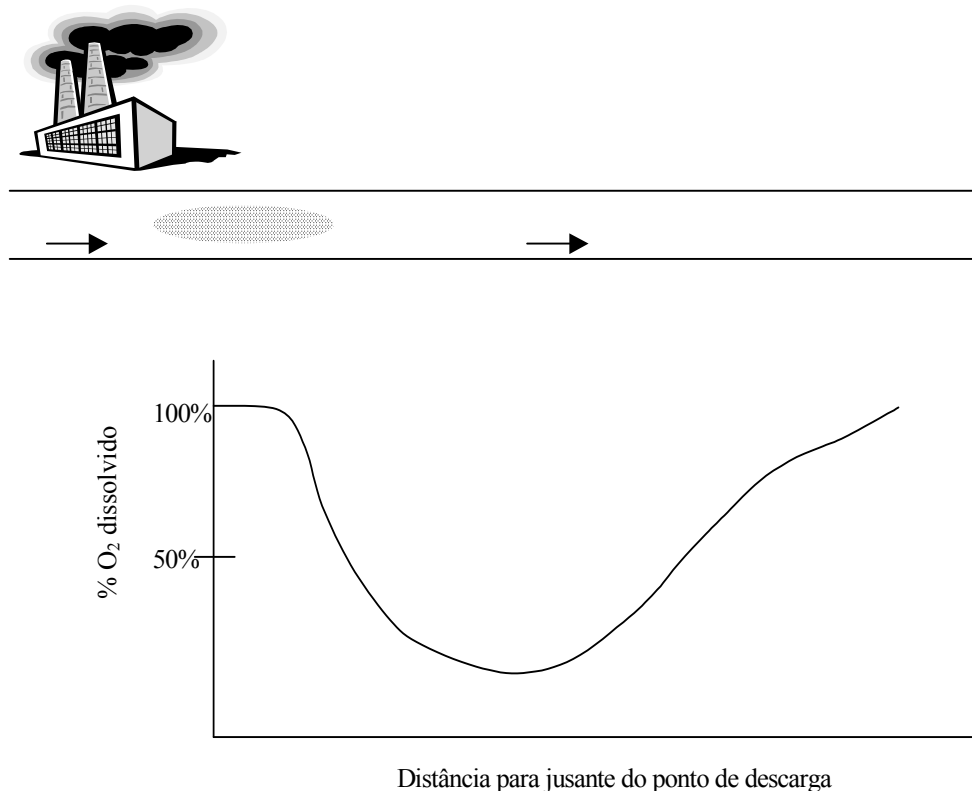


Figura 2.1 – Curva de depressão do oxigénio

A curva de depressão de oxigénio será mais ou menos acentuada de acordo com as características do efluente e também dependendo das características do corpo de água receptor. Quanto mais elevada for a BOD do efluente e menor a turbulência do curso de água, mais acentuada será a curva e mais tempo levará o corpo receptor a voltar às condições iniciais. O aparecimento da curva de depressão do oxigénio deve-se ao facto de a oxidação microbiana das substâncias orgânicas presentes nas águas residuais ser um processo que consome O₂. Como o reabastecimento de oxigénio na coluna de água é feito pelas trocas gasosas com a atmosfera, e a oxidação microbiana é mais rápida que o referido reabastecimento, os níveis de oxigénio sofrem uma depressão. Por isso a concentração de O₂, imediatamente a jusante do ponto de descarga, apresenta uma queda acentuada. À medida que a distância do ponto de

descarga aumenta, e também devido à actividade metabólica microbiana, a quantidade de resíduos orgânicos diminui. Uma vez que a taxa respiratória microbiana apresenta uma correlação positiva com a quantidade de produtos que lhes servem de alimento, o consumo de oxigénio pela comunidade microbiana também diminui com a distância para jusante do ponto de descarga. As trocas de oxigénio, entre a atmosfera e a água, tornam-se então mais efectivas. À medida que essa distância aumenta a quantidade de O_2 dissolvido volta também a aumentar até atingir, novamente, os níveis iniciais.

Muitas espécies de peixes são extremamente sensíveis a concentrações baixas de oxigénio dissolvido na água e desaparecerão do trecho do curso de água onde a curva de O_2 apresentar uma depressão incompatível com a sua vida. A recolonização far-se-à novamente a jusante do ponto em que o oxigénio dissolvido voltar a atingir níveis compatíveis com as suas necessidades. No entanto, espécies migratórias, como o salmão (*Salmo solar*) e a truta salmonada (*Salmo trutta*), que requerem águas bem oxigenadas, podem não sobreviver a passagem de secções de rios ou estuários altamente poluídas.

Os problemas causados pela depressão da curva de oxigénio agravam-se, particularmente quando várias indústrias estão situadas ao longo de um mesmo curso de água, a distâncias tais que o sistema não consegue recuperar entre descargas sucessivas (fig.2.2).

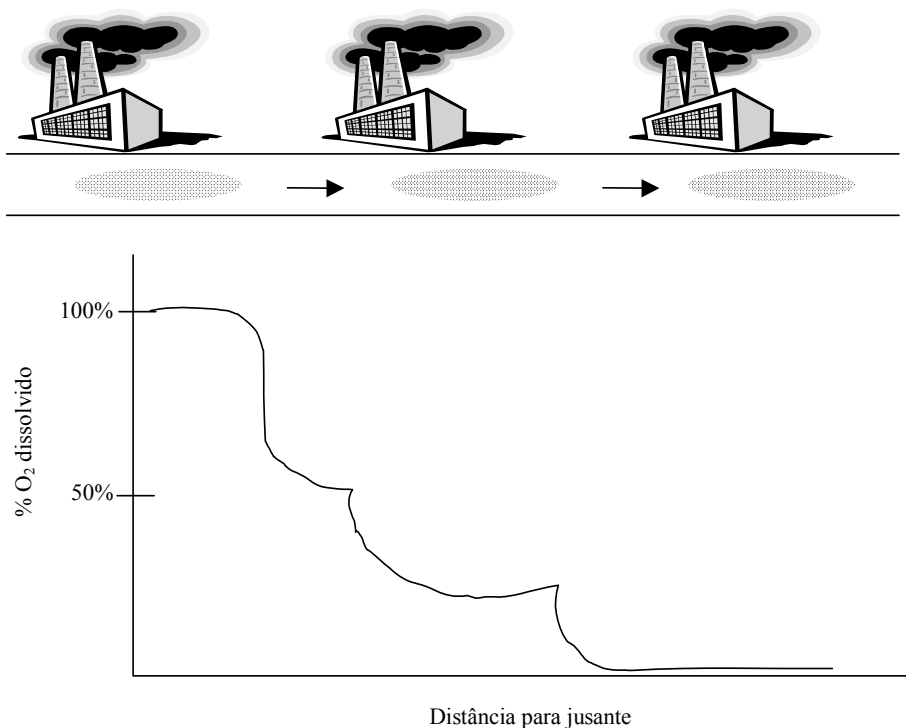


Figura 2.2 – Curva de depressão do oxigénio num curso de água onde várias indústrias lançam os seus efluentes

Embora as indústrias possam apresentar águas residuais com uma BOD menos elevada que no primeiro caso, os efeitos de descargas sucessivas são mais acentuados que o simples somatório das BOD individuais, podendo fazer com que a curva de depressão do oxigénio atinja os 0%. Nestes casos, em que a água se torna anóxica, a fauna e a flora do corpo de água receptor são completamente alteradas. Dependendo de um conjunto de vários factores a extensão da zona anóxica pode abranger vários quilómetros. Os estuários são, em muitos aspectos, casos especiais e reagem a este tipo de situações de uma forma difícil de prever. Os estuários são sistemas complexos e a influência das marés, aliada a um sistema de correntes por vezes complicado, pode levar os resíduos orgânicos para montante dos pontos de descarga ou mais para jusante do que seria previsível. A carga poluente nestes ecossistemas tende a ter um tempo de residência mais longo e a diluição e mistura dos resíduos com as águas naturais não segue o padrão geral dos outros cursos de água.

Uma vez que as indústrias não podem deixar de funcionar, e uma vez que os seus efluentes têm forçosamente que ser lançados nalgum sítio, é necessário encontrar uma solução para resolver o problema da depressão da curva de oxigénio. Por isso as estações de tratamento das águas residuais são indispensáveis, pois é aí que se dá a oxidação da matéria orgânica presente antes destas serem lançadas nos cursos de água naturais. As estações de tratamento de águas residuais também podem remover os sólidos suspensos presentes evitando assim que a sua descarga leve, não só ao aumento da turbidez das águas receptoras (com conseqüente diminuição da penetração da luz solar em profundidade, o que provoca uma diminuição da actividade fotossintética e uma baixa na produtividade primária), como à modificação do substrato bentónico. A modificação do substrato bentónico afecta, para além dos *benthos*, outros organismos da coluna de água que dependem dele para a sua alimentação e abrigo. Persiste, no entanto, o problema da presença de compostos tóxicos nas águas residuais de certas indústrias que o tratamento convencional, para remover a BOD e os SS, pode não resolver. É inegável a existência de outros tipos de tratamentos mas, de uma forma geral, eles elevam substancialmente os custos industriais. Uma alternativa menos dispendiosa poderá ser a de diminuir a quantidade de compostos tóxicos utilizados pelas indústrias, o que por vezes se consegue alterando o processo industrial ou fazendo a reciclagem desses compostos. A reciclagem de compostos tóxicos pode baixar os custos industriais dado que os mesmos produtos são utilizados mais que uma vez. Em termos de poluição, é uma alternativa mais aceitável.

3. Pesticidas

Página intencionalmente em branco

Objectivos de aprendizagem

Após o estudo do terceiro capítulo o leitor deverá estar habilitado a:

- Identificar a terminologia utilizada;
- Definir “pesticida”;
- Compreender a importância da utilização dos pesticidas, suas vantagens e desvantagens;
- Diferenciar as várias classificações existentes de pesticidas e sua importância;
- Identificar a importância dos constituintes dos pesticidas;
- Explicar o modo de actuação dos pesticidas;
- Relacionar o modo de transporte e persistência dos pesticidas no ambiente e a contaminação das cadeias alimentares;
- Analisar as diferentes formas pelas quais os pesticidas contaminam as águas superficiais e subterrâneas;
- Avaliar a importância dos factores que influenciam a persistência dos pesticidas no ambiente;
- Compreender a importância das estruturas químicas dos pesticidas;
- Descrever o fenómeno da resistência aos pesticidas por parte de determinados organismos;
- Comparar a eficiência e benefícios da aplicação de pesticidas sintéticos e/ou possíveis alternativas;
- Evidenciar a importância das características dos PCBs e o seu papel como poluentes.

Página intencionalmente em branco

Introdução

Ao longo de quase toda a história da Humanidade a utilização de produtos químicos para controlar pragas tem sido uma metodologia constante. Cerca do ano 70 d.C. já era recomendado por Pliny o uso de arsénico para matar insectos e no século XI os chineses utilizavam o sulfureto de arsénico com o mesmo fim (Edwards, 1973). Mais tarde a manufactura de pesticidas químicos trouxe grandes benefícios e desde 1945 eles tornaram-se uma forma de controlar as pragas de maneira significativa em, praticamente, todo o mundo. Hoje, existe uma diversidade enorme de fórmulas químicas comerciais para combater muitos organismos que consideramos nocivos. A sua utilidade continua a ser reconhecida embora, actualmente, haja um consenso geral de que estes produtos químicos sintéticos — em particular no que diz respeito à agricultura — não são a resposta a todos os problemas e que o seu uso indiscriminado pode causar mais problemas do que aqueles que resolve.

Considera-se que todas as substâncias por nós utilizadas, com a finalidade de proteger a produção animal e vegetal, bem como os seres humanos contra insectos vectores de doenças provocadas por agentes patogénicos são pesticidas. Desta definição devem ser excluídos os adubos correctivos e os medicamentos. Também se utilizam pesticidas para proteger animais de algumas doenças e para preservar a madeira. Os pesticidas podem ser produtos bioquímicos naturais extraídos das plantas ou produtos químicos orgânicos e inorgânicos sintetizados artificialmente.

De entre os benefícios mais importantes que a utilização dos pesticidas nos trouxe destaca-se:

- o aumento da produção de alimentos devido à protecção das plantas contra agentes patogénicos, parasitismo, predadores e competição com outras plantas indesejáveis;
- a protecção de milhões de vidas humanas pela prevenção de certas doenças;
- a prevenção do apodrecimento de alimentos colhidos e armazenados.

Contrariando estes benefícios, sem os quais a nossa sociedade talvez não tivesse atingido o nível de desenvolvimento actual, apontam-se graves consequências pela utilização dos pesticidas convencionais, como por exemplo:

- a destruição de espécies, animais e vegetais, que não são o alvo do pesticida aplicado;

- a contaminação ambiental, mais ou menos generalizada, afectando as cadeias alimentares;
- a indução de mecanismos de resistência nos organismos-alvo (“target species”).

Embora, actualmente, se saiba bastante acerca do modo de funcionamento dos pesticidas e de algumas consequências ambientais resultantes da sua utilização, nem todos os impactes potenciais são, contudo, compreendidos. De entre as características que tornam um pesticida eficaz, as que a seguir se enunciam estão na base de possíveis contaminações:

- a) são compostos químicos que, em condições normais, persistem por longos períodos de tempo em formas biologicamente activas podendo manifestar efeitos directos nos organismos expostos, ou indirectos, na estrutura das populações;
- b) são compostos que, embora pouco solúveis e pouco voláteis, podem ser distribuídos pela água e pelo ar em baixas concentrações e a grandes distâncias;
- c) são compostos passíveis de se acumularem nos organismos expostos a baixas concentrações, podendo atingir níveis biologicamente significativos.

Um outro problema que se coloca aquando da utilização dos pesticidas, é a sua falta de selectividade. Para que um pesticida seja absolutamente selectivo será necessário que ele manifeste os seus efeitos tóxicos apenas no organismo ou organismos, para o qual foi seleccionado, sem afectar qualquer outro ser vivo (animal ou vegetal). Todavia, este tipo de selectividade absoluta não se verifica, embora exista já um certo grau de especificidade entre as diversas categorias de pesticidas utilizadas com mais frequência.

Visto que os pesticidas sintéticos são responsáveis por vários problemas ambientais e, simultaneamente, responsáveis por muitos dos benefícios de que a nossa sociedade actual aprofite, a solução mais plausível talvez seja um compromisso entre duas situações extremas (banir completamente o uso destes compostos *versus* utilizá-los com inteiro à vontade) e usar os pesticidas em quantidades mínimas, aplicando ao mesmo tempo, sempre que possível, outras formas de controle de pragas. A utilização racional destes compostos pode continuar a trazer grandes benefícios à espécie humana, ao mesmo tempo que os riscos ambientais podem também ser minimizados.

Classificação

Há várias maneiras de classificar os pesticidas. Pode fazer-se uma classificação baseada no seu estado físico, nas espécies-alvo a que se destinam, quanto à finalidade da sua aplicação e quanto à sua natureza química.

Se classificarmos os pesticidas de acordo com as espécies que se pretendem atingir pode-se destacar sete grandes grupos (embora se possam incluir outros):

- 1) insecticidas — quando as espécies-alvo são os insectos;
- 2) herbicidas — quando as espécie-alvo são plantas;
- 3) fungicidas — se se destinam a eliminar fungos;
- 4) acaricidas — para a eliminação de ácaros;
- 5) moluscicidas — utilizados para combater caracóis, lesmas e outros moluscos;
- 6) nematicidas — usados contra os nemátodes;
- 7) rodenticidas — para combater ratos e outros roedores.

Se classificarmos os pesticidas de acordo com a sua natureza química a maioria destes produtos sintéticos divide-se nas seguintes categorias:

- 1) organoclorados;
- 2) organofosforados;
- 3) carbamatos;
- 4) piretróides.

Estas são, apenas, duas formas gerais de classificar os pesticidas, embora dentro de cada categoria mencionada existam sub-divisões, consoante as características mais ou menos específicas apresentadas pelo produto em causa. A grande maioria dos compostos químicos com propriedades pesticidas não é usada para as diversas finalidades tal qual é fabricado. De uma maneira geral, uma vez produzida a substância activa, esta é sujeita a um número de manipulações até surgir um produto de características especiais e bem definidas. Assim, na composição de um pesticida há sempre que considerar os seguintes constituintes: a substância activa e os adjuvantes. A **substância activa** é o constituinte ao qual é devida, total ou parcialmente, a sua eficácia, enquanto que os **adjuvantes** são substâncias que se adicionam para melhorar

a sua acção, as suas propriedades ou o seu emprego. Os adjuvantes têm, portanto, a finalidade de evitar a diminuição da eficácia da substância activa e também melhorar as características que facilitam a sua aplicação.

Voltando à primeira classificação dos pesticidas mencionada anteriormente (classificação de acordo com as **espécies-alvo**) vale a pena dar alguns exemplos:

1. **Insecticidas** são compostos químicos destinados ao combate de pragas de insectos e vectores de doenças humanas mortais como, por exemplo, a malária, a febre amarela, o tifo e a peste.

Deste grupo de pesticidas convém destacar:

- os compostos químicos “naturais” derivados de certas plantas, e os seus análogos químicos sintéticos, como a nicotina, os piretróides e os rotenóides;
- os compostos inorgânicos de arsénico e fluoreto;
- o grupo do DDT de hidrocarbonetos clorados incluindo o próprio DDT, o DDD e o metoxicloro;
- o lindano, um isómero do benzeno hexacloro;
- os agentes microbianos como o *Bacillus thuringiensis*;
- os ciclodienos altamente clorados;
- os terpenos clorados como o toxafeno;
- os ésteres organofosforados, como o paratión e o fosfamidão;
- os carbamatos, como o carbaril.

2. **Herbicidas** são compostos químicos destinados a destruir, ou a inibir, o crescimento de plantas infestantes de forma a libertar as culturas desejadas da competição.

Os herbicidas podem ser produtos:

- inorgânicos, como diversos arsénicos e cianetos;
- ácidos fenoxiclорados, como o 2,4-D (ácido diclorofenoxiacético) ou o 2,4,5-T (ácido triclorofenoxiacético);
- triazinas, como a atrazina;
- cloroalifáticos, como o tricloroacetato;
- o composto organofosforado fosfometilglicina;

3. **Fungicidas** são substâncias, ou produtos, destinados a combater fungos.

Os fungicidas incluem:

- substâncias químicas inorgânicas, como o enxofre elementar ou compostos inorgânicos, como os compostos de cobre;
- substâncias orgânicas sintéticas, como os ditiocarbamatos;
- antibióticos, como a penicilina e a estreptomicina;
- compostos organometálicos de mercúrio e estanho;
- clorofenóis, como o tri-, tetra-, e pentaclorofenol:

4. **Acaricidas** são produtos destinados a combater os ácaros, que são desastres calamitosos na agricultura e os carrapatos que podem ser vectores de encefalite para os seres humanos e animais domésticos. A maioria dos insecticidas são eficientes no combate a estas pragas, contudo, existem alguns acaricidas relativamente específicos.

5. **Moluscicidas** são substâncias destinadas a combater lesmas, caracóis e outros moluscos que por vezes se tornam verdadeiras pragas em plantações de citrinos e jardins de flores e vegetais. Além disso, os caracóis aquáticos podem ser vectores de doenças importantes como é o caso da schistosomose. Um moluscicida típico é o sulfato de cobre.

6. **Nematocidas** são utilizados para combater os nemátodes, que são parasitas próprios das raízes das plantas. O controle químico é feito por fumigação do solo com compostos orgânicos halogenados ou com organofosforados.

7. **Rodenticidas** utilizam-se para combater ratos, camundongos e outras pragas de roedores da agricultura e das habitações. Rodenticidas poderosos incluem produtos químicos derivados de plantas, como o alcalóide estricnina e a rotenona, entre outros.

Se a classificação dos pesticidas for feita de acordo com a sua semelhança relativamente à **estrutura química**, a primeira grande divisão classifica-os como pesticidas inorgânicos e pesticidas orgânicos.

O grupo dos **pesticidas inorgânicos** inclui compostos de vários elementos tóxicos, predominantemente arsénico, mercúrio, chumbo e cobre. Os compostos destes elementos não estão sujeitos a degradação e quando utilizados como pesticidas apresentam uma longa persistência como substâncias tóxicas. No entanto, há sempre um certo grau de desintoxicação

ambiental, devido a alterações na estrutura molecular do composto. Estas alterações são devidas a reacções químicas que podem ser, também elas, inorgânicas ou orgânicas. Além destas alterações, a persistência destes compostos no meio ambiente também é afectada por outros fenómenos como, por exemplo, erosão do solo (pelo vento ou pela água) ou o lixiviamento dos resíduos.

O grupo dos **pesticidas orgânicos** inclui um conjunto de compostos químicos diverso. Alguns destes compostos são produzidos naturalmente por certas plantas e servem-lhes de defesa contra vários agentes agressores, mas a grande maioria é produzida pelo Homem. De entre os pesticidas orgânicos vale a pena mencionar os seguintes grupos ou sub-divisões:

1. **Pesticidas orgânicos naturais:** produzidos por certas espécies vegetais como defesa natural. Estes compostos podem ser extraídos e aplicados posteriormente pelo Homem. Da planta do tabaco (*Nicotina tabacum*) extrai-se o alcalóide nicotina, bem como outros nicotínicos que são importantes insecticidas. Um outro exemplo bem conhecido é o rodenticida estriquina, um alcalóide da planta tropical *Strychnos nuxvomica*.
2. **Pesticidas sintéticos organometálicos:** são muito utilizados como fungicidas, sendo que nesta categoria os mais importantes são os organomercuriais.
3. **Fenóis:** são também fungicidas e utilizam-se principalmente para a preservação da madeira. O triclorofenol, o tetraclorofenol e o pentaclorofenol são exemplos importantes nesta categoria.
4. **Hidrocarbonetos clorados:** constituem um grupo muito diverso e vasto, que engloba vários sub-grupos de acordo com as suas semelhanças químicas estruturais.

Os sub-grupos mais importantes são:

- DDT e os insecticidas com ele relacionados, incluindo o DDD e o metoxicloro. O DDE não é um insecticida mas um metabolito do DDT com uma elevada persistência, o que o torna importante do ponto de vista toxicológico;
- lindano (também é um insecticida);
- ciclodienos, como a aldrina, a dieldrina e o heptacloro, são um grupo de hidrocarbonetos cíclicos altamente clorados que são usados como insecticidas;
- ácidos fenoxiclorados, como o 2,4-D e o 2,4,5-T que são herbicidas.

-
5. **Pesticidas organofosforados:** é também um grupo muito diversificado de compostos químicos, utilizados de uma forma geral, como insecticidas, acaricidas ou nematocidas. Alguns exemplos mais conhecidos neste grupo são o paratião, o metil-paratião e o fosfamidação.
 6. **Carbamatos:** apresentam, geralmente, uma toxicidade aguda elevada para os artrópodes. Exemplos deste grupo de pesticidas são o carbaril e o carbofurano.
 7. **Triazinas:** são herbicidas usados, por exemplo, nas monoculturas de milho, embora também se apliquem em outras culturas. São também utilizados como esterilizantes do solo. Um exemplo bem conhecido é a atrazina, o herbicida mais utilizado à escala mundial desde 1959 (Salomon et al, 1996).

Se preferirmos ainda classificar os pesticidas segundo a sua **utilização** podemos agrupá-los em três categorias distintas: saúde humana, agricultura e gestão florestal.

⇒ Do ponto de vista da **saúde das populações** milhões de vidas foram já salvas desde o início da introdução dos pesticidas no mercado. É um facto que ao longo da sua existência têm provocado acidentes gravíssimos mas nas diversas partes do mundo, são muitos os organismos que servem de vectores na transmissão de agentes patogénicos, causadores de doenças graves, tanto para os seres humanos, como para o gado ou mesmo para os animais selvagens. De entre as mais importantes destas doenças que afectam as pessoas contam-se:

- a) a malária, causada pelo protozoário *Plasmodium* e que atinge os seres humanos pela picada de um mosquito, especialmente o *Anopheles* spp;
- b) a peste ou morte negra, causada pela bactéria *Pasteurella pestis* e transmitida às pessoas pela pulga do rato oriental *Xenopsylla cheops*. Esta pulga é um parasita de várias espécies de rato que vivem em associação com os seres humanos;
- c) a febre amarela, bem como outras doenças virais semelhantes como a encefalite. O vírus é transmitido por mosquitos, especialmente das espécies *Aedes aegypti* e *Culex* spp no caso da febre amarela;
- d) a febre tifóide, causada pela bactéria *Rickettsia prowazeki* e transmitida às pessoas pelo piolho *Pediculus humanus*;

-
- e) a tripanosomíase, ou doença do sono, causada pelos protozoários flagelados *Trypanosoma gambiense* e *T. rhodesiense* e transmitida às pessoas pela mosca tsétsé, espécie *Glossina*.

A utilização correcta de pesticidas pode, nestes casos, eliminar, ou pelo menos diminuir grandemente, a população destes vectores patogénicos melhorando, assim, a saúde pública. O uso dos insecticidas na redução da abundância de mosquitos vectores da malária tem sido um sucesso notável. Contudo, em determinadas áreas tem-se observado um ressurgimento desta doença devido ao desenvolvimento de resistência, por parte dos mosquitos, a alguns dos produtos utilizados.

⇒ Do ponto de vista da **agricultura** a utilização de pesticidas tornou-se praticamente indispensável para o controle de plantas infestantes, artrópodes e várias doenças. Poucos são os agricultores que se arriscam a praticar a agricultura biológica em grande escala. Em todo o mundo as pragas e as doenças causam perdas enormes na agricultura, equivalentes a cerca de 24% da cultura potencial de trigo (*Triticum aestivum*), 46% de arroz (*Oryza sativa*), 35% de milho (*Zea mays*), 55% de cana de açúcar (*Saccharum officinale*), 37% de uvas (*Vitis vinifera*) e 28% de vegetais (McEwen e Stephenson, 1979). Do ponto de vista do ser humano, artrópodes e insectos podem ser considerados como consumidores dos mesmos alimentos que nós utilizamos e, por isso mesmo, entram em competição connosco quando atacam as culturas ou os alimentos já colhidos e armazenados. As plantas infestantes (mais vulgarmente designadas como ervas daninhas) competem com as plantas desejadas no que respeita a luz, água e nutrientes, podendo provocar uma diminuição na biomassa da cultura em questão. As doenças, causadas por fungos, ou outros agentes patogénicos, podem ser controladas, seja pela utilização de fungicidas seja pelo controle da população dos agentes vectores dessas doenças.

⇒ Na **gestão florestal** o uso dos pesticidas faz-se, principalmente, para evitar a desfoliação, devida a pragas de insectos, e controlar o crescimento exagerado de plantas infestantes em plantações florestais. Isto é importante já que as florestas são, também, uma riqueza económica devido à extracção da madeira para fins comerciais. A quantidade de pesticidas que se utiliza para a protecção das florestas é muito menor que a utilizada na agricultura.

Modo de actuação

A forma como os pesticidas exercem a sua acção depende do pesticida em si e do organismo contra o qual ele é aplicado.

Os herbicidas, por exemplo, exercem um efeito controlador sobre determinadas plantas por um, ou ambos, dos seguintes mecanismos:

- interferência no crescimento da planta;
- interferência na respiração ou na fotossíntese.

A toxicidade dos herbicidas, relativamente ao *fitoplâncton*, depende da capacidade da molécula tóxica em se difundir através da membrana celular e, subsequentemente, produzir os seus efeitos nocivos. A solubilidade do herbicida influencia a quantidade da toxina em solução, bem como a magnitude potencial dos gradientes de difusão. Os herbicidas insolúveis em água terão tendência para se ligarem ao material orgânico particulado, como sedimentos em suspensão, e material lipofílico do biota (Brown e Lean, 1995).

Os insecticidas organoclorados actuam afectando o sistema nervoso do insecto mas, nos peixes e mariscos, a morte é provocada por sufocação dada a impossibilidade do oxigénio se fixar nas guelras, e não por interferência com o sistema nervoso do organismo (Rudd, 1964). Os organoclorados são compostos que tendem a acumular-se nos tecidos gordos dos organismos expostos, aumentando a sua concentração à medida que a exposição se prolonga. Esta acumulação dá-se até se estabelecer um equilíbrio entre o exterior e o organismo. Quando a exposição cessa, inicia-se um lento processo de desintoxicação.

Os organofosforados e os carbamatos actuam bloqueando a transmissão dos impulsos nervosos para as glândulas e músculos do organismo. Desta forma, os animais perdem o controle sobre os músculos respiratórios acabando por sufocar. De um modo geral, a acumulação de resíduos de organofosforados nos tecidos, é muito baixa.

Transporte e persistência no ambiente

Apesar de pouco solúveis na água e de pouco voláteis, a maioria dos pesticidas acaba por encontrar na água ou no ar o seu meio de transporte para locais onde a sua aplicação nunca foi efectuada e muitas vezes onde nunca foi

sequer considerada. O transporte destes compostos químicos pelos próprios animais é também uma forma de mobilidade que deve ser tomada em consideração.

Os pesticidas têm sido encontrados, amiudadas vezes, mas em pequenas quantidades — resíduos — nos cursos de água naturais e também, ainda que raramente, em águas subterrâneas. **O que é, pois, um resíduo?** Um resíduo de pesticida é o vestígio desse pesticida ou os seus produtos de degradação. Eles podem ser encontrados num dado local ou num dado produto, após a sua aplicação, ou após outras formas de exposição ao composto químico. Os resíduos são, geralmente, expressos em partes por milhão (ppm). De um modo geral, os resíduos encontrados estão em concentrações baixas, não só devido às dificuldades analíticas que se põem, como também dada a muito baixa solubilidade da grande maioria destes produtos. Esta baixa solubilidade leva a que, os pesticidas lançados em cursos de água, se depositem, com alguma rapidez, nas lamas e nos microrganismos que formam o leito desses corpos de água. As algas e o *plâncton* também tendem a concentrar este tipo de resíduos. A partir de qualquer destes quatro elementos (lamas, microrganismos, algas ou *plâncton*) a contaminação da cadeia alimentar é fácil e inevitável. Como é que este tipo de compostos químicos atinge os cursos de água? De qualquer uma, ou do conjunto, das seguintes formas:

- pulverização da superfície do curso de água, para tratamento, com herbicidas ou insecticidas;
- efluentes industriais e esgotos urbanos;
- partículas transportadas pelo vento e pela chuva;
- arrastamento de pesticidas, utilizados na agricultura, pela água das chuvas;
- erosão do solo pela chuva ou pelo vento.

Para a contaminação das águas subterrâneas a principal responsabilidade recai nas aplicações excessivas de pesticidas, essencialmente na agricultura. Ao permanecerem no solo durante longos períodos acabam por se infiltrar, em profundidade, com a água das chuvas, atingindo os lençóis de água subterrâneos. Os pesticidas variam muito nas suas características físicas e químicas e é a sua solubilidade, mobilidade e velocidade de degradação que governam o seu potencial de contaminação das águas. Se sob condições experimentais isto é possível prever com alguma exactidão, o mesmo já não acontece quando se observam estes compostos em diferentes condições ambientais. Sabe-se que muitos pesticidas se degradam rapidamente pela

luz solar ou no solo. Contudo, ao atingirem as águas subterrâneas são capazes de persistir por longos períodos, devido à reduzida actividade bacteriana, à ausência de luz solar, e à existência de baixas temperaturas nestas zonas sub-superficiais.

No entanto, nem só os cursos de água naturais e as águas subterrâneas estão sujeitas a contaminações não intencionais pelos pesticidas. Em 1965 a detecção de DDT na água da chuva caída sobre a cidade de Londres, alertou a comunidade científica para a possibilidade destes compostos químicos se distribuírem por todo o ambiente, sendo, neste caso, o ar o seu meio de transporte (Abbot et al, 1965). Esta hipótese, hoje confirmada, poderia explicar o aparecimento de resíduos destes produtos em zonas jamais sujeitas a este tipo de tratamentos e desprovidas de indústrias para o seu fabrico. Após diversos trabalhos, concluiu-se que os compostos organoclorados são transportados pelo ar, adsorvidos a partículas de poeiras que, consoante as condições atmosféricas, podem viajar por distâncias mais ou menos longas. A contaminação das cadeias alimentares, sejam aquáticas ou terrestres, é sempre possível e facilitada pelo facto de os pesticidas terem, como característica fundamental, a persistência no meio ambiente.

Alguns factores que influenciam a persistência de um pesticida e a possibilidade de existência de resíduos são:

- a quantidade do pesticida aplicada;
- a natureza do substrato em que o pesticida é aplicado;
- a formulação do pesticida;
- a estrutura química do composto;
- o pH da substância utilizada como transportadora do pesticida para a sua aplicação;
- exposição a factores de erosão (vento, chuva, etc);
- desnaturação devido a altas temperaturas e/ou humidade;
- reacções fotoquímicas devidas à luz solar;
- o tempo que o pesticida está exposto a estes factores.

Tanto as plantas como os animais absorvem e metabolizam diversos produtos tóxicos. Acumulam-nos e excretam-nos a velocidades variáveis que dependem não só do produto em questão como também do próprio organismo. Embora para muitos tipos de pesticidas se verifique uma bioacumulação e uma biomagnificação, à medida que se avança na cadeia alimentar, esta acumulação

de resíduos é sempre muito complexa e reflecte as inúmeras interações do organismo com o seu meio ambiente. As diferentes características das espécies, no que respeita à absorção e metabolização dos pesticidas, podem produzir diferentes padrões de acumulação de resíduos nem sempre relacionados unicamente com as suas preferências alimentares.

Poder-se-á argumentar que o fabrico de pesticidas sintéticos que não sejam persistentes no ambiente, será uma forma de evitar a contaminação da cadeia alimentar e, assim, evitar o impacte em muitas espécies não-alvo. De facto, se os pesticidas se degradarem rapidamente, transformando-se em substâncias inofensivas por processos naturais, haverá poucas possibilidades de eles contaminarem muitos organismos, através das relações alimentares, e de ocorrer magnificação biológica. Por outro lado, se os pesticidas se degradarem rapidamente serão necessárias aplicações repetidas do mesmo produto para se alcançar o mesmo nível de eficácia no combate de pragas. Obter-se-á, pois, o mesmo resultado com apenas uma aplicação de um produto persistente. A mesma característica, a persistência no ambiente, que torna um pesticida desejável, do ponto de vista do controle das pragas, torna-o também indesejável, do ponto de vista das espécies, para as quais ele não é, em princípio, direccionado (espécies não-alvo). Esta problemática da persistência dos pesticidas é controversa uma vez que nem todos os tipos de pesticida apresentam o mesmo comportamento (uns têm uma meia vida mais longa que outros) e até o mesmo pesticida pode apresentar tempos médios de vida diferentes, consoante o local onde é aplicado. Como já foi anteriormente mencionado e pelo exposto, são muitos os factores que influenciam o desaparecimento, mais ou menos rápido, de um determinado resíduo.

A figura 3.1 mostra, de uma forma esquemática, as vias pelas quais os pesticidas e os seus resíduos contaminam o ambiente e as cadeias alimentares, no topo das quais se encontra o Homem.

De todos os pesticidas utilizados a classe dos organoclorados é a que apresenta uma persistência mais elevada. A persistência diminui na seguinte ordem: DDT > dieldrina > lindano > heptacloro > aldrina. Os organoclorados são compostos por átomos de cloro ligados a porções orgânicas. Muitos dos organoclorados são compostos estáveis e com tendência para se acumularem nos tecidos gordos dos organismos que os absorvem. Esta característica, aliada à sua persistência, associa este grupo de compostos com os problemas da biomagnificação e transferência nas cadeias alimentares.

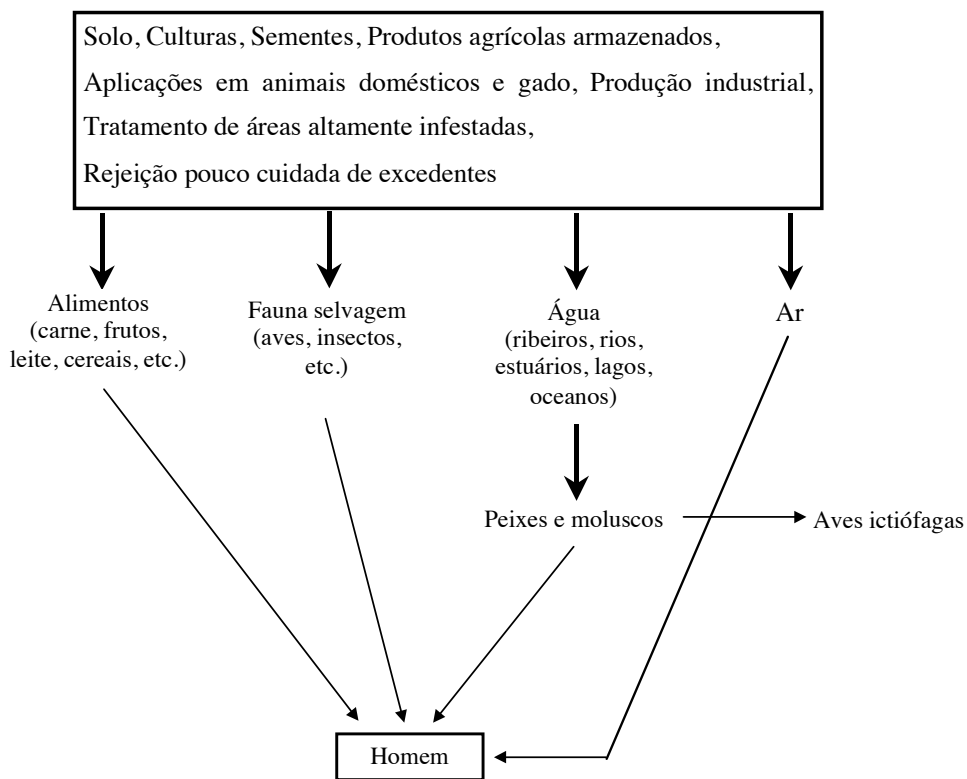
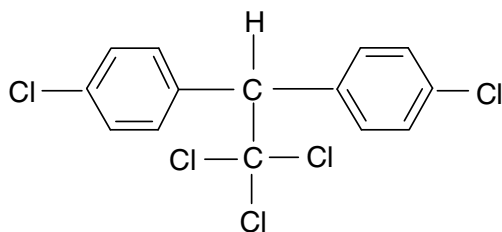
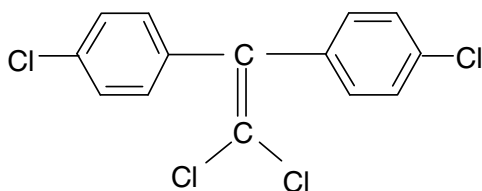


Figura 3.1 – Vias de contaminação, por pesticidas, do meio ambiente e cadeias alimentares

A figura 3.2 mostra a fórmula química do DDT e do DDE. Embora o DDE não seja, propriamente, um pesticida, mas sim um metabolito do DDT, ele tem sido o responsável por muitos dos efeitos adversos relacionados com a aplicação do DDT.



DDT (diclorodifeniltricloroetano)



DDE (diclorodifenildicloroetano)

Figura 3.2 – Fórmulas químicas do DDT e DDE

Se compararmos as fórmulas químicas anteriormente apresentadas com a fórmula do metoxicloro (fig. 3.3) verifica-se que as suas semelhanças são óbvias. A semelhança na estrutura química dos pesticidas é importante uma vez que a resistência das pragas a estes produtos está muitas vezes relacionada com a semelhança destes grupos (Erickson et al, 1985).

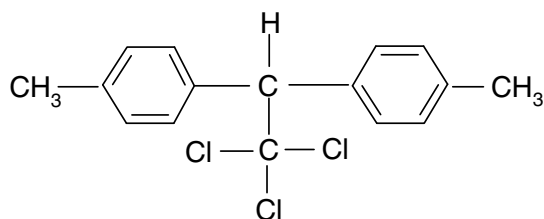


Figura 3.3 – Fórmula química do metoxicloro

Assim, pragas resistentes ao DDT também serão, provavelmente, resistentes ao metoxicloro.

De igual forma, pragas resistentes à aldrina também serão resistentes à dieldrina e ao heptacloro (fig. 3.4).

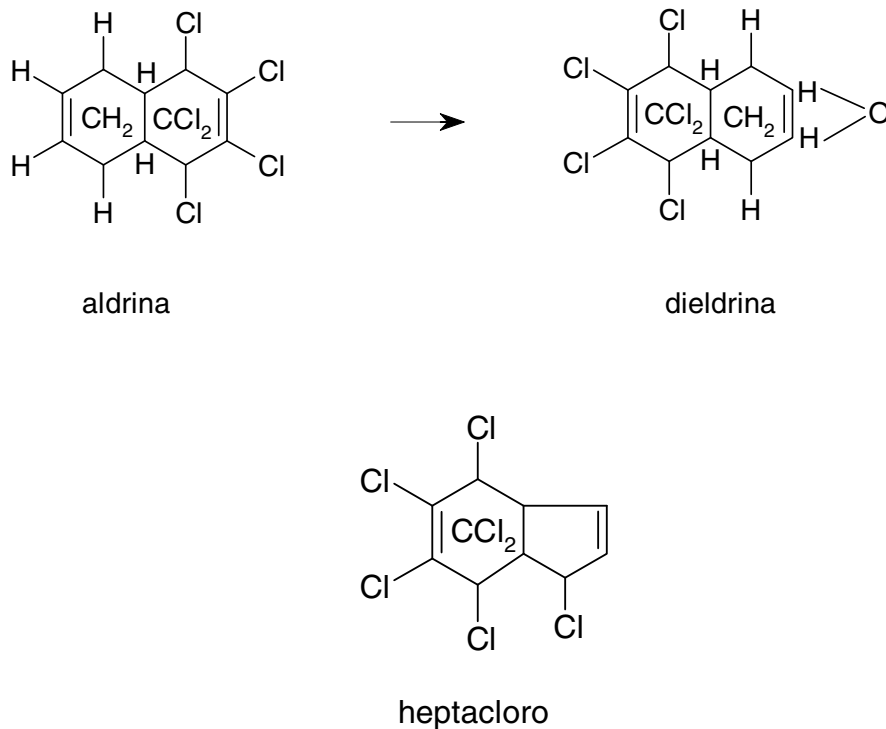


Figura 3.4 – Fórmulas químicas da aldrina, dieldrina e heptacloro

Os pesticidas organofosforados são compostos constituídos por um ou mais grupos de fosfatos ligados a uma porção orgânica. Os compostos organofosforados são menos estáveis que os pesticidas organoclorados e, por isso mesmo, não apresentam uma marcada tendência para serem bioacumulados e biomagnificados nas cadeias alimentares. A figura 3.5 mostra as fórmulas químicas de dois pesticidas organofosforados — o malatião e o paratião.

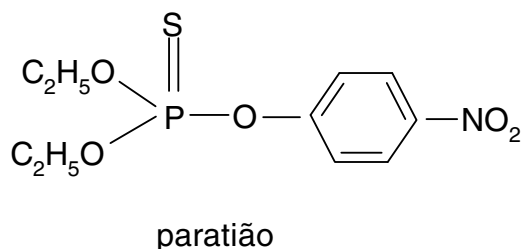
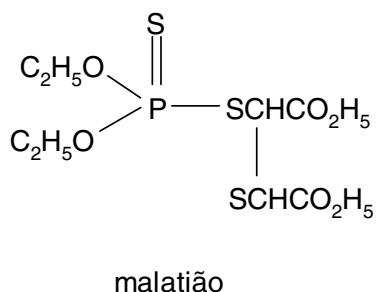
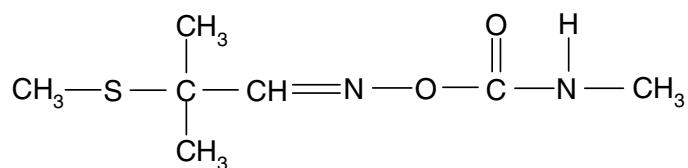


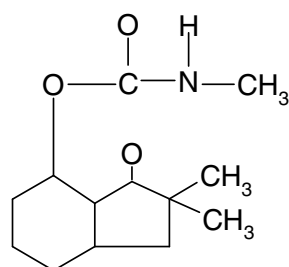
Figura 3.5 – Fórmulas químicas do malatião e do paratião

A toxicidade dos compostos organofosforados também varia consoante o produto em questão e consoante o organismo que o absorve. Alguns organofosforados são biocidas gerais apresentando uma toxicidade assinalável para quase todos os animais. Outros, como por exemplo o malatião, são pouco tóxicos para as pessoas e estão no comércio à disposição para serem utilizados correntemente; pelo contrário, o paratião apresenta uma toxicidade muito elevada para os seres humanos. Geralmente, é mais dispendioso controlar pragas utilizando pesticidas organofosforados do que pesticidas organoclorados. Esta diferença monetária pode ser de cinco vezes ou mesmo mais (Metcalf, 1981).

Muito semelhantes aos organofosforados nas suas propriedades toxicológicas são os carbamatos. Ambos são biodegradáveis e muito pouco persistentes, pelo que não tendem a ser transferidos ao longo das cadeias alimentares. Exemplos deste tipo de pesticidas são todos os derivados do ácido carbâmico e só apareceram no mercado por volta de 1956.



aldicarbe



carbofurano

Figura 3.6 – Fórmulas químicas de dois carbamatos

Finalmente, os pesticidas piretroides são compostos sintéticos dos ésteres naturais da piretrina que se obtêm das flores *Chrysanthemum*. Estes ésteres naturais desde muito cedo demonstraram ter uma acção insecticida bastante eficaz e muito selectiva. Uma vez que a extracção destes ésteres naturais das flores era um processo muito caro, foi necessário produzir derivados sintéticos que os substituíssem a um custo mais baixo. Como insecticidas, apresentam a vantagem de serem menos tóxicos para os animais além de serem mais eficazes que os organoclorados, os organofosforados ou os carbamatos. Afectam, porém, insectos que são benéficos e são altamente tóxicos para os peixes (Metcalf, 1981).

Como exemplo da sensibilidade de um organismo a produtos diferentes, apresenta-se na tabela 3.1 a toxicidade de alguns pesticidas e outros produtos químicos, usando a LD_{50} como medida, sob condições padrão de laboratório.

Tabela 3.1 – Toxicidade Aguda de Produtos Químicos Seleccionados, em Ratos

Substância Química	LD ₅₀ oral para os ratos (mg / kg)
Sucrose (açúcar)	30.000
Etanol (álcool das bebidas)	13.700
DDD (I)	4.000
Cloreto de sódio (sal de mesa)	3.750
Hipoclorito de sódio (lixívia)	2.000
Malatião (I)	2.000
Atrazina (H)	1.750
Ácido acetilsalicílico (aspirina)	1.700
DDE (I)	880
Carbaril (I)	500
2,4,5-T (H)	500
2,4-D (H)	370
Fenitrotião (I)	250
DDT (I)	200
Cafeína	200
Paraquato (H)	150
Lindano (I)	88
Nicotina	50
Estricnina (R)	30
Fosfamidão (I)	24
Metilparatião (I)	14
Paratião (I)	13
Carbofurano (I)	10
Aldicarbe (I)	0,8

H - herbicida; I - insecticida; R - rodenticida

Adaptado de Freedman (1989)

O DDT

O DDT é um dos pesticidas melhor conhecido do ponto de vista toxicológico, pois sobre ele incidiram os mais variados estudos. Poucas serão as pessoas que nunca ouviram falar no DDT e que a ele não se referem como se de um produto de consumo diário se tratasse. Por estes dois motivos a secção que se segue é dedicada ao DDT.

O DDT é um insecticida. A abreviatura correntemente utilizada substitui o seu nome químico — diclorodifeniltricloroetano. Após a observação da sua fórmula química (fig. 3.2) facilmente se conclui que ele pertence ao grupo dos organoclorados.

A sua descoberta, e subsequente investigação sobre os seus usos, valeu a Paul Müller, em 1948, a atribuição do Prémio Nobel. Apesar de ter sido sintetizado pela primeira vez em 1874 só em 1939 é que as suas qualidades como insecticida foram reconhecidas. A primeira grande aplicação do DDT foi feita durante e após a segunda Guerra Mundial, em programas de saúde pública para a eliminação de mosquitos vectores de diversas doenças. Pela mesma altura também se iniciou a sua utilização na agricultura e nas florestas. Estima-se que durante a primeira década da sua utilização o DDT tenha salvo cinco milhões de vidas e evitado que 100 milhões de pessoas fossem seriamente afectadas pela malária, tifo, disenteria e mais de 20 outras doenças transmitidas por insectos (Edwards, 1973).

Sendo um pesticida organoclorado, a sua persistência no ambiente é elevada. A sua solubilidade na água é muito baixa, cerca de $1,2 \text{ mg/m}^3$ a uma temperatura de $20 \text{ }^\circ\text{C}$, mas diminui à medida que a salinidade aumenta. Os metabolitos mais importantes do DDT são o DDE e o DDD. Analisando organismos, solos e sedimentos, verifica-se que estes dois últimos compostos constituem os resíduos maioritários. O DDE, não sendo um insecticida é, no entanto, uma substância altamente tóxica e de um modo geral mais estável que o DDT. Isto faz com que o DDT tenha grandes probabilidades de afectar espécies não-alvo, uma vez feita a sua aplicação, bem como de contaminar cadeias alimentares completas, pois os organismos tendem a acumulá-lo e a biomagnificá-lo. A sua degradação, seja pelos microrganismos seja por factores físicos, como por exemplo a luz solar ou o calor, não é facilmente conseguida. A tabela 3.2 mostra a persistência típica do DDT no solo, além de alguns outros insecticidas organoclorados.

Tabela 3.2 – Persistência no Solo de Alguns Insecticidas Organoclorados

Produto Químico	Meia Vida (anos)	Tempo Médio para um desaparecimento de 95% (anos)
Aldrina	0,3	3
Heptacloro	0,8	3,5
Lindano	1,2	6,5
Dieldrina	2,5	8
DDT	2,8	10

Adaptado de Freedman (1989)

Como já se referiu, o DDE é o produto de degradação do DDT e apresenta uma persistência muito semelhante à deste.

Foi o estudo e confirmação destes factos que levou a maioria dos países industrializados a banir o uso do DDT após o início da década de 70. Contudo, a sua utilização continuou nos países mais quentes e menos desenvolvidos, como forma de combater doenças como a malária, a febre tifóide ou a febre amarela. Durante muitos anos compensou utilizar-se o DDT em certas zonas do globo, pelo sofrimento e número de vidas humanas que se poupavam. No entanto, de algum tempo a esta parte, tem havido um ressurgimento de doenças anteriormente bem controladas, como a malária (Chapin e Wasserstorm, 1981) devido ao generalizado desenvolvimento de resistência ao DDT por muitas pragas de insectos.

O desenvolvimento de resistência a um pesticida é um fenómeno vulgarmente observado que se relaciona com a selecção de genótipos resistentes numa qualquer população quando esta é exposta a uma substância tóxica. Este tipo de genótipos resistentes pode estar presente mesmo numa população que nunca foi exposta a determinada substância, embora numa frequência relativamente baixa. Quando a população é exposta à substância em causa, a maioria dos seus elementos morre, ou é seriamente afectada, excepto aquele pequeno número de indivíduos que possui um genótipo resistente. São, então, apenas estes os que serão capazes de se reproduzir e, assim, passar às gerações futuras as características de resistência. Isto acontece em qualquer população, seja de insectos, de nemátodes, de plantas, etc. A progressiva evolução da resistência da espécie de mosquito *Anopheles* tem sido uma importante causa do ressurgimento recente da malária, em latitudes mais baixas (NRC, 1986).

Outra propriedade importante do DDT é a sua baixa solubilidade na água — menos de 0,1ppm. Isto significa que, uma vez libertado no ambiente, o DDT não pode ser diluído e que uma vez absorvido por um organismo, não pode ser facilmente eliminado porque nem a urina nem a transpiração, nem o vapor de água da respiração, o conseguem eliminar por dissolução. De facto, o DDT é apenas solúvel em solventes orgânicos. Mais importante ainda é a sua capacidade de se dissolver nos lípidos, o que significa que tem uma grande afinidade para os organismos, onde tende a bioconcentrar-se.

A presença de resíduos de DDT no ambiente e de outros compostos organoclorados com ele relacionados, tem tido consequências importantes. De entre os muitos efeitos observados, devido ao uso generalizado do DDT, um de maior relevo é, talvez, o envenenamento de aves. Pode ser encontrado na literatura da especialidade um vasto número de registos relacionando a pulverização de determinados locais com a morte de aves. Contudo, em muitos casos a relação DDT - mortalidade de aves não é directa. Nalgumas situações, actualmente conhecidas, a mortalidade foi causada por uma toxicidade crónica, o que exigiu estudos mais detalhados para a determinação da causa - efeito entre o DDT, e outros organoclorados com ele relacionados, e a diminuição de uma dada população de aves. Este tipo de danos foram não só observados em zonas relativamente próximas dos locais onde a pulverização com DDT era efectuada, mas também em *habitats* distantes das zonas tratadas com o pesticida. Este último aspecto pode ser observado principalmente em populações de aves de rapina, o que pode ser explicado pelo facto de o DDT ser bioacumulado e biomagnificado ao longo da cadeia alimentar. Se em aves de pequeno porte os efeitos do DDT foram muitas vezes a causa directa da morte, nas aves de rapina os efeitos tóxicos manifestaram-se, a maior parte das vezes, de uma forma crónica, afectando a reprodução das espécies. De entre estes efeitos pode-se enumerar:

- 1) uma diminuição no tamanho das ninhadas;
- 2) a produção de ovos com cascas demasiado frágeis, de forma que o ovo se partia facilmente sob o peso da ave incubadora;
- 3) uma elevada percentagem de embriões mortos;
- 4) comportamentos anormais das aves adultas durante o período de incubação, ou durante o período de acompanhamento das aves jovens, causando uma diminuição no sucesso de voo.

Pesticidas sintéticos *versus* processos alternativos

Será, então, possível viver na sociedade actual sem a utilização de pesticidas sintéticos? Talvez a questão não se deva colocar desta forma, já que o uso destes compostos tem provado ser muitas vezes benéfico, tanto em questões de saúde pública, como em questões económicas, e na produção de alimentos para a população mundial. A eliminação de vectores de agentes patogénicos causadores de doenças, o controle de pragas agrícolas, a economia de tempo e segurança sobre processos mecânicos para o controle de plantas infestantes, são algumas das vantagens da utilização dos pesticidas. Por outro lado, acidentes e envenenamento de pessoas, pela aplicação incorrecta destes produtos (principalmente os organofosforados), contaminação de cursos de água superficiais e de aquíferos, envenenamento de espécies para as quais o produto não é dirigido, a diminuição da variedade de muitas espécies vegetais por morte accidental dos agentes de polinização, são algumas das desvantagens que se podem apontar por utilização de pesticidas sintéticos. Actualmente existe um consenso de que a utilização dos pesticidas deve ser minimizada utilizando-se, sempre que possível, outras formas de combate e controle de situações indesejáveis. Em questões de saúde pública é, na maioria das vezes, mais fácil controlar o vector da doença do que o agente patogénico e, portanto, os meios químicos, mesmo que não sejam os mais eficazes, são na maioria dos casos, mais rápidos na sua actuação. No entanto, no controle de pragas poderá haver outras soluções eficazes e de duração mais prolongada. O controle biológico pode ser feito através de um número de acções, como sejam a introdução de predadores naturais de pragas, a introdução de competidores ou a introdução de agentes patogénicos específicos das pragas. A eficiência destas medidas tem sido muitas vezes demonstrada, embora o sucesso nem sempre seja tão elevado como o desejável, pois é necessário ter em consideração que as populações de controladores nem sempre se conseguem estabelecer no ambiente em que são introduzidas. Mesmo quando o controlador da praga se consegue fixar, não há garantia de que ele reduza a população de pragas para um nível suficientemente baixo. As interacções entre espécies e o estabelecimento ecológico de novas populações nem sempre é fácil de prever. Quando, porém, o controle biológico funciona, os efeitos observáveis podem ser extraordinários, para além de ser um método muito mais económico e seguro, do ponto de vista toxicológico do que a aplicação de pesticidas sintéticos. Há várias formas de obter um controle biológico, nomeadamente

- a) a introdução de predadores e parasitas naturais da praga a combater;
- b) a aplicação de toxinas naturais;
- c) a introdução de agentes patogénicos específicos;

-
- d) a introdução de plantas resistentes às pragas mais comuns de uma dada região;
 - e) a introdução de machos estéreis a fim de impedir a reprodução das pragas;
 - f) a aplicação de métodos químicos que não os pesticidas sintéticos — hormonas ou compostos bioquímicos naturais que afectam as hormonas do organismo em questão, alterando o seu crescimento e desenvolvimento, e feromonas (compostos químicos produzidos pelos animais para influenciar o comportamento de outros membros da sua espécie).
 - g) a gestão integrada das pragas que inclui diversas técnicas para controle de pragas, como as mencionadas nas alíneas anteriores além de outras, (por exemplo, a rotação de culturas); a gestão integrada de pragas também aceita a utilização de pesticidas sintéticos em doses baixas e em situações pontuais em que o controle biológico necessita de ser reforçado.

PCBs

Os bifenilos policlorados (PCBs) não são pesticidas. Contudo, a sua semelhança, em muitos aspectos, com os pesticidas organoclorados, faz com que a sua inclusão neste capítulo seja apropriada.

A produção dos PCBs iniciou-se nos Estados Unidos ainda durante os anos 30 mas apenas na década de 60 foram reconhecidos como poluentes ambientais. Actualmente vários países produzem estes compostos que existem no mercado sob diversas designações comerciais. Os PCBs são hidrocarbonetos clorados obtidos pela cloração do bifenilo que, por sua vez, é obtido pela pirólise do benzeno. Estes compostos têm a fórmula de estrutura apresentada na figura 3.7 onde *x* indica as posições possíveis dos átomos de cloro, podendo, teoricamente, existir 210 isómeros. A percentagem de cloro (que pode variar entre 25% e 68% de cloro em peso) determina as propriedades físicas e químicas.

O estado físico dos PCBs varia, desde líquidos oleosos a líquidos de viscosidade elevada ou resinas. São resistentes aos ácidos e aos álcalis, bem

como a agentes corrosivos. São substâncias lipossolúveis, inertes e termoplásticas. Os seus pontos de ebulição variam entre os 278 °C e os 451 °C e a sua destruição pelo calor requer temperaturas acima de 1300 °C (Martin, 1977). Não são líquidos inflamáveis nem explosivos. Devido a estas características estes compostos têm sido utilizados numa variedade de aplicações industriais. De entre elas pode-se enumerar a sua utilização em tintas e plásticos, adesivos, vernizes, lacas, lacres, tintas de impressão, em papel químico, como isolantes eléctricos, como fluidos hidráulicos, fluidos transmissores de calor, além de outros usos menores nomeadamente como adjuvantes de pesticidas.

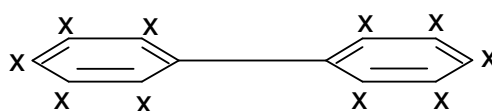


Figura 3.7 – Fórmula estrutural dos PCBs

Algumas das misturas comerciais à disposição do público são altamente tóxicas. Este grau maior ou menor de toxicidade provém do grau de impurezas ou contaminantes do produto final, introduzidas durante o seu fabrico. A utilização destes compostos é perfeitamente dispensável na maioria dos casos. A sua substituição parece ser possível em todas as aplicações acima enunciadas excepto em transformadores e acumuladores, onde as suas características de não inflamabilidade e não explosividade são essenciais.

Devido à sua semelhança química com os pesticidas sintéticos organoclorados, os PCBs partilham com eles alguns dos seus comportamentos toxicológicos. Na verdade, o seu grau de toxicidade é muito comparável. São compostos com uma persistência ambiental elevada e com grande afinidade para os tecidos lipídicos dos organismos. No que respeita à saúde humana, os PCBs aparecem em terceiro lugar na toxicidade, a seguir às dioxinas e furanos, quando o isómero mais tóxico de cada grupo é considerado (Sun, 1983). Contudo, ainda não está completamente esclarecido quão perigosos são os PCBs para a saúde humana em geral. A presença dos PCBs no ambiente está bastante documentada na literatura, podendo-se encontrar menções a estes resíduos desde 1942.

O problema da poluição pelos PCBs é particularmente relevante para a poluição das águas, já que para a maioria das pessoas a fonte principal de

exposição é o consumo de peixe contaminado. Embora continuem por esclarecer, em muitos casos, as vias de contaminação por estes compostos, sabe-se que a sua introdução no ambiente é muitas vezes o resultado da rejeição descuidada de excedentes, de descargas de efluentes industriais e da rejeição de artigos manufacturados que os contêm na sua composição. A sua vaporização também ocorre a partir de tintas e vernizes que os contenham. As características dos PCBs, tal como acontece com os pesticidas organoclorados, fazem com que eles tenham a possibilidade de contaminar as cadeias alimentares. Tal como muitos pesticidas, os PCBs são capazes de serem bioacumulados e biomagnificados nas cadeias tróficas. Os PCBs podem ser transportados na atmosfera na fase gasosa ou adsorvidos a partículas em suspensão. Tanto na fase gasosa como na particulada podem ser removidos da troposfera por deposição húmida ou por deposição seca. Na fase gasosa os PCBs apresentam tempos de residência que variam entre os 1,8 e os 75 dias (tabela 3.3), enquanto que na fase particulada o seu tempo de residência deverá oscilar entre os 5 e os 30 dias. Esta variação de período depende do tamanho das partículas a que estes compostos se encontram associados, da frequência da chuva e do facto de existir uma mistura vertical mais ou menos homogénea dos PCBs na troposfera.

Tabela 3.3 – Tempos de Residência dos PCBs na Troposfera

Nº de átomos de Cl	Tempo de residência (dias)
0	1,8
1	2,6 - 3,7
2	3,8 - 9
3	5,7 - 12
4	7 - 34
5	13 - 40
6	24 - 75

Adaptado de Atkinson (1996)

De um modo geral, os PCBs com ≤ 5 átomos de cloro estão presentes na atmosfera maioritariamente na fase gasosa, enquanto que os seus congéneres contendo ≥ 6 átomos de cloro estão, principalmente, na fase particulada. É importante, porém, ter presente que esta partição entre as fases gasosa e

particulada, é função da temperatura atmosférica (com temperaturas mais baixas favorecendo a partição em favor da fase particulada) e da carga de partículas presentes na atmosfera (Atkinson, 1996).

No meio aquático, e devido à sua baixa solubilidade e elevada densidade, os PCBs têm tendência para se depositarem nas lamas dos rio, lagos, estuários, etc. Posteriormente podem ser levados para locais distantes, de acordo com a movimentação das partículas a que estão agregados.

4. Metais

Página intencionalmente em branco

Objectivos de aprendizagem

Após o estudo do quarto capítulo o leitor deverá estar habilitado a:

- Identificar a terminologia utilizada;
- Compreender as formas pelas quais os metais atingem os ecossistemas aquáticos;
- Distinguir os processos de intoxicação de um metal essencial *versus* um elemento não essencial;
- Explicar as diferenças observadas na toxicidade dos metais nos ecossistemas aquáticos e terrestres;
- Identificar as diversas formas dos metais na água;
- Descrever a importância dos factores ambientais na mobilidade dos metais;
- Avaliar a importância dos diversos factores que influenciam a toxicidade dos metais;
- Compreender os mecanismos pelos quais os elementos metálicos afectam os organismos;
- Evidenciar a importância de alguns elementos-traço presentes em águas naturais;
- Identificar as formas mais importantes do mercúrio, e suas características;
- Relacionar a produção e utilizações do mercúrio com a poluição ambiental;
- Descrever o ciclo biogeoquímico do mercúrio;
- Analisar a problemática da toxicologia relacionada com o mercúrio;
- Identificar as formas mais importantes do cádmio, e suas características;
- Relacionar a produção e utilizações do cádmio com a poluição ambiental;
- Analisar a problemática da toxicologia relacionada com o cádmio;
- Relacionar a produção e utilizações do chumbo com a poluição ambiental;

-
- Analisar a problemática da toxicologia relacionada com o chumbo;
 - Identificar as formas mais importantes do selênio, e suas características;
 - Relacionar a produção e utilizações do selênio com a poluição ambiental;
 - Analisar a problemática da toxicologia relacionada com o selênio.

Introdução

Entre as muitas substâncias tóxicas que afectam os ecossistemas aquáticos estão os metais pesados como a prata (Ag), o cádmio (Cd), o crómio (Cr), o cobalto (Co), o cobre (Cu), o mercúrio (Hg), o molibdénio (Mo), o níquel (Ni), o chumbo (Pb), o estanho (Sn) e o zinco (Zn), bem como elementos mais leves e mesmo metalóides como por exemplo o alumínio (Al), o arsénico (As) e o selénio (Se).

Os elementos metálicos, ex. Cd, Cu, Pb e Zn, são bons condutores de electricidade, têm uma aparência brilhante e tendem a entrar em reacções como catiões carregados positivamente. Um total de 108 elementos têm estas propriedades e são considerados metais verdadeiros. Além destes, há 7 outros elementos chamados “semi-metais” ou metalóides, ex. As, Se, Te. Eles apresentam as propriedades físicas próprias dos metais mas, quimicamente comportam-se mais como elementos não metálicos.

O destino químico, tóxico e ambiental dos elementos metálicos está relacionado com a sua posição na tabela periódica. O termo “metais pesados” tem sido várias vezes utilizado para referir os elementos metálicos baixos na tabela periódica com massas atómicas elevadas (> 100), ou uma densidade superior a 5 g / cm^3 . Cerca de 38 elementos têm uma densidade superior a esta; muitos são abundantes na crosta terrestre e foram utilizados durante a evolução natural da vida. Tais elementos (ex. Fe, Mn, Cu, Zn, Mo) são hoje essenciais; outros, geralmente presentes em muito baixas concentrações (ex. Ag, Cd, Hg, Pb) são altamente tóxicos. A necessidade, e a potencial toxicidade dos metais pesados resulta do facto de eles serem elementos de transição, capazes de formar compostos complexos com uma variedade de outros elementos orgânicos ou inorgânicos. Os actínídeos, elementos com números atómicos de 89 - 103, como por exemplo o plutónio, são todos radioactivos.

A utilidade do termo “metais pesados” tem sido questionada. O alumínio, que é frequentemente descrito como um metal pesado, não o é, pois a sua massa atómica é apenas 27 e a sua densidade $2,7 \text{ g/cm}^3$; o mesmo acontece com o selénio, que muitas vezes é descrito como um metal pesado e apresenta semelhanças, no seu comportamento ambiental, aos verdadeiros metais pesados. Termos alternativos, como por exemplo “elementos pesados”, têm sido utilizados para abranger os metais pesados e seus congéneres. Apesar disto, o termo metal pesado está bem estabelecido na literatura. É, no entanto, importante não esquecer que há semelhanças no destino ambiental e no comportamento de todos os elementos metálicos, reflectindo as semelhanças da sua química básica das quais se salienta a sua persistência. Os elementos metálicos e os seus catiões, ao contrário dos compostos orgânicos, não são degradados.

Todos estes elementos são ubíquos, pelo menos em concentrações traço, e muitos deles são essenciais para o metabolismo das plantas e/ou animais na forma de micronutrientes. Outros, contudo, não são necessários à vida das plantas ou animais, embora existam na natureza na sua forma elementar ou formando complexos.

Do ponto de vista da poluição ambiental os metais podem ser classificados, segundo Wood (1974), de acordo com o seguinte critério: **(1)** metais que não são críticos; **(2)** metais tóxicos mas muito insolúveis ou muito raros; **(3)** metais muito tóxicos e relativamente acessíveis. A tabela 4.1 apresenta a classificação dos diversos metais segundo o critério descrito.

Tabela 4.1 – Classificação dos elementos de acordo com a sua toxicidade e disponibilidade (Wood, 1974)

Metais não críticos	Tóxicos mas muito insolúveis ou muito raros	Muito tóxicos e relativa/ acessíveis
Na C F K P Li	Ti Ga Hf La	Be As Au Co Se
Mg Fe Rb Ca S Sr	Zr Os W Rh	Hg Ni Te Tl Cu
H Cl Al O Br Si	Nb Ir Ta Ru	Pd Pb Zn Ag Sb
N	Re Ba	Sn Cd Bi Pt

Os metais são introduzidos nos sistemas aquáticos, pelo desgaste das rochas e dos solos, como resultado de erupções vulcânicas e através de uma variedade de actividades antropogénicas (extração mineira, processamento e utilização de metais e/ou substâncias que os contenham, utilização de combustíveis fósseis). Sob certas condições ambientais, estes elementos podem acumular-se. Até mesmo aqueles que funcionam como micronutrientes essenciais, se podem tornar tóxicos para os organismos aquáticos e para os seres humanos, desde que o nível de exposição seja suficientemente elevado. Situações há em que, mesmo sem a intervenção do Homem, alguns metais atingem concentrações suficientemente elevadas a ponto de causar danos ecológicos. Muitas vezes este fenómeno é provocado pela exposição superficial dos minerais com elevadas concentrações de elementos tóxicos, causando a contaminação de solos, sedimentos, água e biota. Contudo, este tipo de contaminação é, geralmente, limitada nas suas dimensões e a área afectada é, conseqüentemente, restrita. A Tabela 4.2 dá uma ideia da toxicidade relativa de vários metais, com base nas concentrações máximas permitidas pela Environmental Protection Agency (EPA) para protecção da saúde humana.

Tabela 4.2 – Concentração Máxima Permitida pela EPA para Vários Metais em Águas Naturais para Protecção da Saúde Humana

Metal	Símbolo Químico	Conc. máxima permitida mg / m ³
Mercúrio	Hg	0,144
Chumbo	Pb	5
Cádmio	Cd	10
Selénio	Se	10
Tálio	Tl	13
Níquel	Ni	13,4
Prata	Ag	50
Manganésio	Mn	50
Crómio	Cr	50
Ferro	Fe	300
Bário	Ba	1000

Fonte: Adaptado de Laws, 1993

Com a chegada da era moderna da industrialização passou a haver uma contaminação generalizada. Este facto pode ser ilustrado, por exemplo, pelo aumento da poluição por chumbo em muitas florestas naturais, embora a fonte mais provável da poluição por Pb seja a produção de gases emitidos por automóveis que utilizam gasolina onde este elemento está presente. Por outro lado, a mineração e a utilização de combustíveis fósseis têm aumentado consideravelmente a quantidade de alguns metais introduzidos nos oceanos. Os metais mobilizados pelas diversas actividades antropogénicas podem ser transportados para o mar por escorrências continentais, através de efluentes urbanos e industriais ou por transporte atmosférico. Os metais pesados são motivo de grande preocupação porque são tóxicos em concentrações relativamente baixas.

Como foi referido anteriormente, alguns metais são também micronutrientes essenciais e, portanto, os seus efeitos tóxicos dependem da concentração a que um organismo é exposto (fig. 4.1).

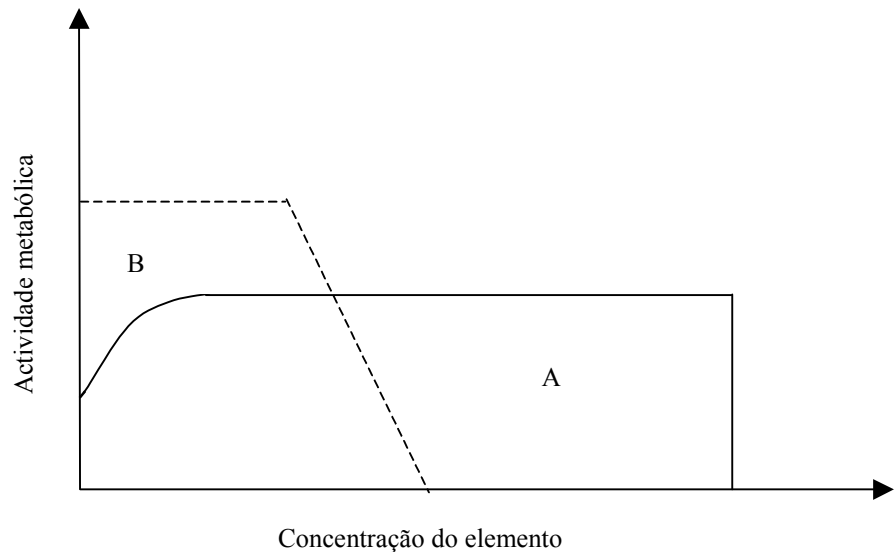


Figura 4.1 – Actividade metabólica *versus* concentração
 (A) para um elemento essencial
 (B) para um elemento não essencial

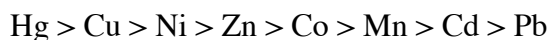
Os **elementos essenciais** estimulam a actividade biológica quando estão presentes em concentrações baixas e apenas se tornam tóxicos quando atingem o nível de tolerância tóxica. Os **elementos não essenciais** não apresentam efeitos de estimulação biológica e o nível de tolerância tóxica é muito mais baixo em relação aos primeiros.

No decurso da história da humanidade e, infelizmente, mesmo em anos mais recentes, a saúde humana tem sido afectada em diversas ocasiões por metais tóxicos. Os historiadores há muito que especulam sobre o facto de a queda do Império Romano poder ter sido causada, pelo menos em parte, pela diminuição das capacidades mentais da classe governativa como resultado de intoxicação pelo chumbo. Sabe-se que os Romanos guardavam o vinho em recipientes de cerâmica que era revestida com Pb. Parte do metal poderia ser lixiviado pela bebida (de natureza acídica) e, subsequentemente, ingerido. Também Lewis Carroll no seu livro “Alice no País das Maravilhas”, ao introduzir a figura do chapeleiro maluco, dá-nos conta de um problema de saúde grave relacionado com a actividade profissional de certos indivíduos. No século XIX as pessoas que trabalhavam na indústria de chapéus de feltro na Grã-Bretanha sofriam, frequentemente, de danos neurológicos como resultado da exposição aos compostos de mercúrio, usados nos acabamentos dos chapéus altos. Um exemplo mais recente de envenenamento por Hg foram os casos ocorridos na Baía de Minamata e no Iraque, de que se falará mais adiante.

Concentrações naturais no ambiente

A concentração natural de elementos tóxicos em diversos compartimentos do ambiente está descrita na Tabela 4.3. Em todos os casos a concentração nas rochas e nos solos é mais elevada do que a presente na água e também é, em regra, superior à concentração no biota. No entanto, é interessante notar que a forma química dos elementos tóxicos dissolvidos na água torna-os, de uma maneira geral, relativamente disponíveis para os organismos, pelo que numa concentração aquática relativamente baixa, podem exercer um poderoso efeito tóxico. Em contraste, as concentrações elevadas de metais nos solos e nas rochas apresentam-se, na sua maioria, como formas insolúveis e, como tal, a sua disponibilidade é baixa.

Na água os metais aparecem como misturas complexas e diversas de formas solúveis e insolúveis. Eles podem estar presentes como espécies iónicas, complexos orgânicos e inorgânicos e/ou associados com colóides e material particulado suspenso. A informação sobre a concentração total dos metais dissolvidos é de valor limitado uma vez que o destino ambiental e toxicidade das várias espécies metálicas difere de modo considerável e não reflecte, necessariamente, a abundância geral do metal no corpo de água. Infelizmente, muitas vezes apenas se conhece a concentração total do metal. Os problemas analíticos, associados à especiação dos metais a muito baixas concentrações na água, são complexos e ainda não foram completamente ultrapassados. Os compostos organometálicos na água variam em complexidade desde simples complexos de aminoácidos até aos complexos formados com substâncias húmicas. É frequente os compostos húmicos constituírem a forma predominante de material orgânico dissolvido em águas naturais e podem de imediato formar complexos com certos cationes metálicos. Com base em estudos empíricos, é possível organizar os metais, em termos da sua tendência para formar complexos com elementos orgânicos, da seguinte forma:



Tal organização reflecte apenas uma tendência geral, mas é necessário ter presente que a formação e estabilidade dos complexos organometálicos é muito afectada pela composição química e pH da água.

O mercúrio forma associações estáveis com compostos húmicos de elevado peso molecular, os quais servem como os principais veículos na transferência do Hg do meio terrestre para o meio aquático e no movimento do metal dentro do corpo de água. A estabilidade destes complexos, Hg - substâncias húmicas, parece ser independente do pH e da concentração salina, o que está em contraste, por exemplo, com o comportamento do cobre. Na águas dos rios a maioria do Cu (99%) está presente em complexos húmicos. Quando

estas águas atingem o mar e, portanto, a salinidade aumenta, a proporção de cobre associado a compostos húmicos diminui rapidamente. Na água do mar predominam as espécies inorgânicas de cobre, com especial incidência para o $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Os complexos Cu - substâncias húmicas somam apenas 10% do total do cobre presente.

Os hidróxidos metálicos são, em geral, a forma inorgânica predominante das espécies metálicas em águas naturais e, devido à relação entre a solubilidade do hidróxido do metal e o pH, a concentração do catião metálico é muitas vezes função do pH. As concentrações de metais e a sua mobilidade aumentam com pH baixos (acídicos). Os rios transportam grandes quantidades de metais para as águas costeiras, estando a maioria deles associados ao material particulado em suspensão. Muitos destes metais depositam-se rapidamente quando chegam aos estuários. O potencial impacte ambiental destas descargas depende do complexo conjunto de interações químicas e físicas que ocorrem, à medida que as águas dos rios entram nos oceanos. A mobilização de poluentes associados com este material, as dragagens de portos e os resíduos sólidos terrestres depositados no mar, constituem uma forte causa para a contaminação por metais.

A mobilidade e a disponibilidade dos metais ligados aos sedimentos aumenta devido a quatro factores:

1. **Baixa de pH:** o pH dos sedimentos pode baixar consideravelmente devido à oxidação bacteriana do enxofre e do ferro ferroso. As reduções no pH serão mais marcadas nos sedimentos que tenham uma pequena capacidade tampão. O aumento da acidez também tem efeitos indesejáveis como a aceleração da metilação de determinados metais.
2. **Aumento da concentração salina:** a competição por locais de adsorção e a formação de clorometais solúveis favorece a libertação dos metais.
3. **Presença de elevadas concentrações de agentes complexantes naturais ou sintéticos** restringe a mobilidade dos metais
4. **Alteração das condições redox:** sedimentos anóxicos, redutores, restringem a mobilidade dos metais porque favorecem a formação de sulfitos insolúveis e estáveis.

Tabela 4.3 – Concentrações base (ppm = mg / kg, peso seco) de elementos tóxicos em diversos compartimentos ambientais

Rochas

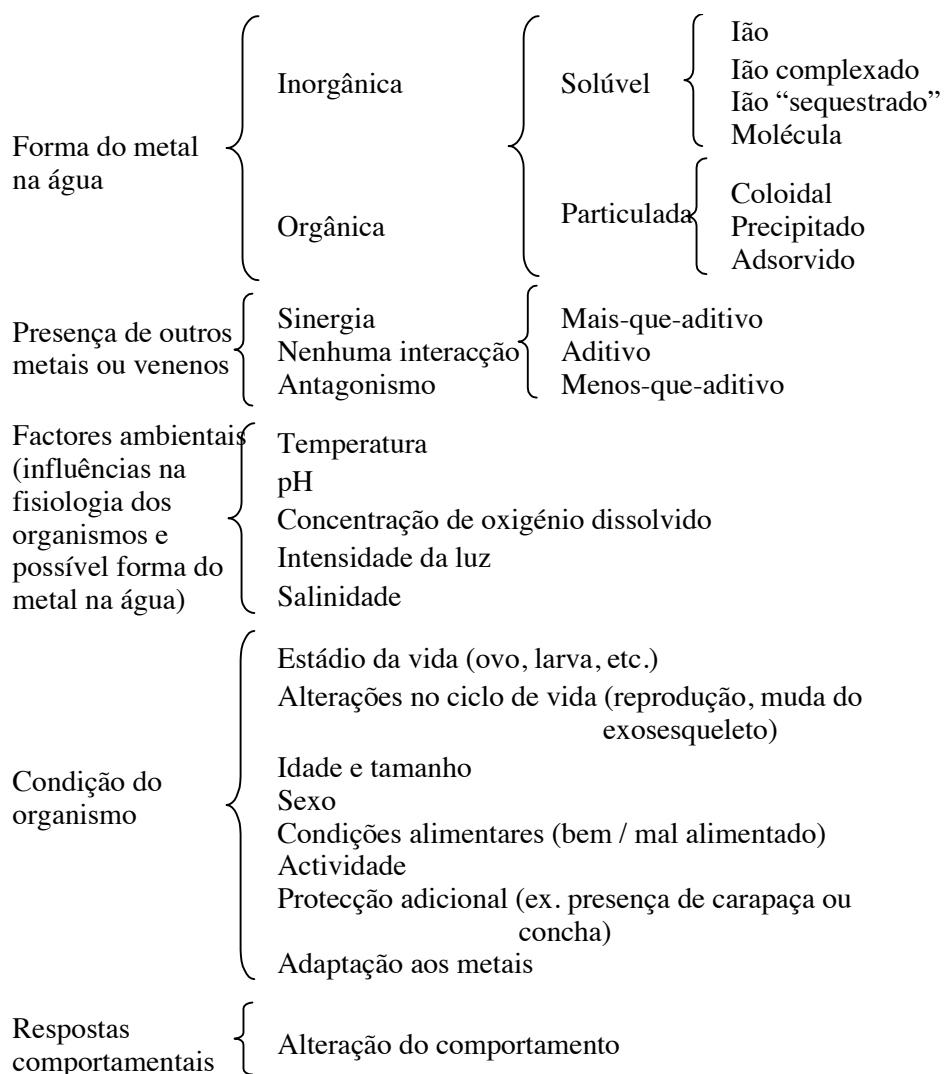
	Basalto	Xisto argiloso	Calcário	Arenito	Solo	Água do mar	Água doce	Plantas terrestres	Mamíferos (músculo)	Peixes marinhos
Ag	0,1	0,07	0,12	0,25	0,05	0,00004	0,0003	0,01-0,8	0,009-0,28	0,04-0,1
Al	87.600	88.000	9000	43.000	71.000	0,002	0,3	90-530	0,7-28	20
As	1,5	13	1	1	6	0,0037	0,0005	0,2-7	0,007-0,09	0,2-10
Cd	0,13	0,22	0,028	0,05	0,35	0,0001	0,0001	0,1-2,4	0,1-3,2	0,1-3
Co	35	19	0,1	0,3	8	0,00002	0,0002	0,005-1	0,005-1	0,006-0,05
Cr	90	90	11	35	70	0,0003	0,001	0,03-10	<0,002-0,84	0,03-2
Cu	90	39	5,5	30	30	0,0003	0,003	5-15	10	0,7-15
F	510	800	220	180	200	1,3	0,1	0,02-24	0,05	1400
Fe	56.000	48.000	17.000	29.000	40.000	0,002	0,5	70-700	180	9-98
Hg	0,012	0,012	0,18	0,29	0,06	0,0003	0,0001	0,005-0,02	0,02-0,7	0,4
Mn	1500	850	620	460	1000	0,0002	0,008	20-700	0,2-2,3	0,3-4,6
Mo	1	2,6	0,16	0,2	1,2	0,01	0,0005	0,06-3	0,02-0,07	1
Ni	150	68	7	9	50	0,00058	0,0005	1-5	1,2	0,1-4
Pb	3	23	5,7	10	35	0,00003	0,003	1-13	0,2-3,3	0,001-15
Se	0,05	0,5	0,03	0,01	0,4	0,0002	0,0002	0,03	0,4-1,9	0,2
Sn	1	6	0,5	0,5	4	0,000004	0,000009	0,2-2	0,01-2	-
U	0,43	3,7	2,2	0,45	2	0,0032	0,0004	0,005-0,04	0,001-0,003	0,04-0,08
V	250	130	45	20	90	0,0025	0,0005	0,001-0,5	0,002-0,02	0,3
Zn	100	120	20	30	90	0,005	0,015	20-400	240	9-80

Fonte: Adaptado de Freedman, 1989

Toxicidade

Como na maior parte das situações toxicológicas, a dose recebida pelo organismo alvo não é apenas função da concentração do produto tóxico no ambiente; também é função do período de exposição. Portanto, em determinadas situações, uma exposição prolongada a uma baixa concentração disponível de um elemento tóxico pode causar envenenamento. Muitas vezes isto acontece devido a uma progressiva bioacumulação do elemento, até que a dose tóxica seja atingida.

No ambiente aquático a toxicidade dos metais depende de vários factores:



Fonte: Adaptado de Libes, 1992

Em particular, a especiação química do metal é importante, pois nem todas as formas são igualmente tóxicas. Os complexos do metal com moléculas orgânicas geralmente são mais tóxicos que os seus equivalentes inorgânicos e são também, de uma maneira geral, absorvidos mais rapidamente pelos organismos. A especiação dos metais pesados é muito influenciada pela concentração de ácidos húmicos. Na ausência deste ligando, os metais dissolvidos formam complexos com ligandos inorgânicos. Alterações do pH, e conseqüentemente na alcalinidade, também influenciam a especiação dos metais.

É frequente o mecanismo de toxicidade ser a disrupção de um sistema enzimático. Isto ocorre quando os iões metálicos se ligam a uma enzima e modificam a sua configuração tridimensional do que resulta a alteração, ou a perda, da sua função catalítica específica. Outro mecanismo tóxico frequente é a danificação do DNA. Sintomas de danos no biota podem incluir um quadro anormal no desenvolvimento, crescimento e morte. Estas situações podem ser observadas a nível individual ou a nível da população, consoante existam ou não, diferenças na susceptibilidade entre indivíduos e populações que podem ser de origem genética. Os organismos bentónicos serão, por ventura, os mais afectados pelos metais existentes nos sedimentos pois o *benthos* é o repositório final dos materiais particulados que, de alguma forma, são transportados para os sistemas aquáticos. Áreas na proximidade de saídas de esgoto, contêm muitas vezes elevadas concentrações de metais, particularmente se a linha de esgoto é receptora de descargas de operações industriais que utilizem esses elementos. A recuperação dos metais existentes nos seus efluentes, por parte das indústrias, é uma medida que ajuda a minimizar a poluição das águas, mas muitas vezes esses sistemas de reciclagem não existem ou são pouco efectivos. Sob condições apropriadas, os metais depositados nos sedimentos podem ser lixiviados e continuar a contaminar a água do sistema e as cadeias alimentares durante muitos anos, após as descargas terem terminado. Concluindo, o exame da concentração de metais nos sedimentos, no material particulado em suspensão e no biota, dá uma indicação mais correcta do nível de contaminação do sistema em causa do que a simples determinação das concentrações dos metais dissolvidos.

A biomagnificação

O facto de inúmeras vezes se ter observado que as concentrações dos metais nos organismos aquáticos são mais elevadas que as dos mesmos metais na água, levou a que se pusesse a hipótese de que estes elementos se poderiam tornar progressivamente mais concentrados em níveis tróficos elevados nas cadeias alimentares, devido a bioacumulação e biomagnificação. Contudo, se para alguns metais a magnificação através da cadeia alimentar não parece colocar quaisquer dúvidas, para outros metais nem sempre este processo é muito claro e, por vezes mesmo, aparecem evidências contraditórias. Como foi já referido anteriormente, organismos diferentes reagem de forma diversa, em presença do mesmo agente agressor. Tal como no caso dos pesticidas, os efeitos agressores podem ser produzidos por mecanismos diferentes, nomeadamente pela absorção directa do poluente em solução na água e por diferenças no equilíbrio do poluente entre a água e o organismo. Será, portanto, difícil dizer até que ponto o aumento das concentrações em determinados organismos (como no *fitoplâncton* e no *zooplâncton*) reflectem uma magnificação na cadeia alimentar ou apenas diferenças no equilíbrio das trocas do metal, entre a água e o organismo. Além disso, a concentração dos metais nos diversos organismos também difere nos órgãos onde o elemento se irá concentrar (fígado, rins, etc.). Estas diferenças reflectem, em princípio, a tendência que os diversos metais exibem para se ligarem a vários grupos moleculares existentes nas células, assim como o grau de exposição do organismo. É, pois, importante estar consciente de que existem diferenças significativas na toxicidade dos diversos metais e nos mecanismos através dos quais estes são transferidos na biosfera.

Não seria viável, neste manual, descrever com detalhe os problemas causados por cada metal nos ecossistemas, pelo que serão apenas analisados os três metais pesados mais tóxicos (mercúrio, cádmio e chumbo) e um metalóide, para que não se fique com a ideia de que apenas os primeiros causam problemas ambientais e de saúde. A tabela 4.4 enumera alguns dos elementos-traço que com maior frequência estão presentes em ecossistemas aquáticos naturais, indica as suas fontes mais prováveis e o significado da sua presença.

Tabela 4.4 – Alguns elementos-traço importantes em águas naturais

Elemento	Fontes	Efeitos e significado
Arsénico	Sub-produto de operações mineiras, pesticidas, desperdícios químicos	Tóxico, possivelmente carcinogénico
Berílio	Carvão, indústrias	Toxicidade, possivelmente carcinogénico
Cádmio	Indústrias, mineração, metal	Substitui bioquimicamente o zinco, tóxico
Crómio	Galvanização de metais, outras	Possivelmente carcinogénico como Cr (IV)
Cobre	Galvanização de metais, resíduos industriais, mineração	Não muito tóxico para os animais, algas e plantas
Flúor (ião F ⁻)	Natural, industrial, aditivo nas águas	Previne as cáries dentárias com cerca de 1 mg/l, danos nos dentes e ossos com cerca de 5 mg/l
Iodo (ião I ⁻)	Industrial, águas salgadas naturais, intrusão salina	Previne o bócio
Ferro	Água com baixo pE em contacto com fontes de ferro, águas ácidas das minas	Não muito tóxico, danifica juntas nas casas de banho e roupas por causa dos depósitos de óxido de ferro
Chumbo	Industrial, mineração, combustíveis, canalizações	Tóxico, destruição da vida selvagem
Manganésio	Água com baixo pE em contacto com fontes de Mn, resíduos industriais	Não muito tóxico, danifica as juntas nas casas de banho e roupas devido aos depósitos de óxido de manganésio
Mercúrio	Resíduos industriais, mineração, carvão	Toxicidade aguda e crónica
Molibdénio	Resíduos industriais, fontes naturais	Essencial para as plantas, alguma toxicidade para os animais
Selénio	Fontes geológicas naturais, carvão, enxofre	Micronutriente essencial em níveis baixos, tóxico em níveis altos
Prata	Fontes geológicas naturais, galvanização em processos fotográficos	Causa uma descoloração azul-acinzentada da pele, membranas mucosas, olhos
Zinco	Resíduos industriais, galvanização de metais, canalizações	Elemento essencial, fitotóxico em níveis elevados

Fonte: Adaptado de Manahan, 1993

Mercúrio

O mercúrio (símbolo Hg) é um metal líquido à temperatura ambiente. Tem uma massa atômica de 200,59, densidade de 13,6 g/cm³ e o seu número atômico é 80. O mercúrio derrete a -38,9 °C e tem um ponto de ebulição de 356,6 °C.

As três formas mais importantes do mercúrio inorgânico são:

- o mercúrio elementar (Hg⁰) que é caracterizado por ser volátil e ter uma baixa solubilidade;
- o mercúrio inorgânico divalente (Hg²⁺) com grande afinidade para muitos ligandos orgânicos e inorgânicos, especialmente para os grupos de enxofre;
- o mercúrio inorgânico monovalente (Hg⁺).

Os compostos químicos do Hg²⁺ são mais numerosos que os do Hg⁺.

O vapor de mercúrio é tido como insolúvel na água, contudo à temperatura ambiente a sua solubilidade é na razão aproximada de 60 mg/l. A sua solubilidade nos lípidos é da ordem dos 5 a 50 mg/l (Berlin, 1986).

Na presença de oxigénio o mercúrio metálico é rapidamente oxidado para as forma iónicas +1 e +2.

Dos compostos orgânicos, o monometilmercúrio (CH₃Hg⁺) e o dimetilmercúrio [(CH₃)₂Hg] são os mais comuns, embora o metal possa existir noutras formas de que se destaca o etil- e o dietilmercúrio.

O monometilmercúrio é um composto com elevada persistência no ambiente, rápida bioacumulação e lenta excreção dos organismos vivos. Nesta forma orgânica o mercúrio atravessa sem dificuldade as barreiras biológicas como a barreira sangue-cérebro.

O dimetilmercúrio é extremamente volátil, razão pela qual existe apenas uma pequena percentagem deste composto nos ecossistemas naturais.

O mercúrio ocorre na crosta terrestre na forma de vários sulfuretos. O sulfureto vermelho, o mineral cinnabar, é a forma principal nos minérios ricos em Hg e pode conter até 70% de mercúrio. A maior parte do metal é obtida por oxidação dos minérios. Além disso, o cloreto mercurioso (Hg₂Cl₂) e o cloreto de mercúrio (HgCl₂), designados por calomel e sublimato, respectivamente, estão entre os compostos inorgânicos de mercúrio mais importantes.

O conteúdo de mercúrio das rochas ígneas é de 10-100 partes por bilião (ppb) e o das rochas sedimentares é relativamente mais elevado (Keckes e Miettinen, 1972). Nalgumas partes do mundo, contudo, a concentração de mercúrio na crosta terrestre é bem mais elevada, em particular nas regiões de actividade vulcânica. Nriagu (1989) calculou que $2,5 \times 10^9$ g/ano seria o valor médio das emissões de mercúrio a nível mundial, a partir de fontes naturais. Além destas fontes de mercúrio para o ambiente (desgaste das rochas, transporte de sedimentos, etc.) o metal é libertado por actividades humanas como a combustão de combustíveis fósseis, lixos, resíduos e actividades industriais. A fonte de contaminação por mercúrio melhor conhecida é a indústria de soda cáustica descarregando, em princípio, para o ambiente 0,5 a 1 kg de Hg por cada tonelada de soda cáustica produzida (CEK, 1970). Para além desta há ainda que assinalar outras grandes fontes de mercúrio como as refinarias de metais não ferrosos, os processos a altas temperaturas para manufactura de ferro e aço, a incineração de lamas de esgotos municipais, a produção de cimento, a produção de pasta de papel, etc.

Produção e utilizações

A produção mundial de mercúrio, a partir do cinnabar, teve o seu ponto alto cerca de 1970, quando a produção atingiu as 10^4 toneladas por ano. Desde então a produção de Hg tem vindo a diminuir situando-se, actualmente, na ordem das 6×10^3 toneladas / ano. Os dois principais países produtores de mercúrio são a Espanha e a antiga União Soviética. A primeira pergunta que surge é “o que faz o mundo, todos os anos, com uma produção de 6×10^3 toneladas de mercúrio”? Embora não seja um metal utilizado em objectos de uso corrente, como acontece com o alumínio ou o ferro, a verdade é que o mercúrio e os seus compostos são utilizados por uma variedade de indústrias que suportam a nossa sociedade actual. As fábricas de soda cáustica consomem cerca de 25% da produção mundial de mercúrio, a manufactura de equipamento eléctrico 20%, a manufactura de pasta e papel, as preparações farmacêuticas e cosméticas 10%, a agricultura 5%, a odontologia 3% e as utilizações em laboratórios 2%. As pilhas de mercúrio são utilizadas em vários produtos, incluindo rádios, computadores, calculadoras, aparelhos auditivos, *hardware* militar, aparelhos científicos e de comunicação.

Na indústria de soda cáustica o mercúrio é utilizado como cátodo, num processo electrolítico pelo qual o cloro (Cl_2) e o hidróxido de sódio (NaOH) são produzidos a partir de uma solução de NaCl . Por cada tonelada de Cl_2 produzida são consumidos cerca de 250-500 g de Hg. Actualmente já existem técnicas que possibilitam a recuperação e reciclagem de grande parte deste

mercúrio, mas antes da década de 70 uma elevada percentagem do metal utilizado era lançada no ambiente como desperdício. Os principais utilizadores de NaOH de mercúrio têm sido, desde os anos 40, as indústrias de alumínio, vidro, papel, petróleo e detergentes (Montague e Montague, 1971). O principal utilizador do gás Cl_2 produzido nas fábricas de soda cáustica tem sido a indústria de plásticos, por exemplo, na produção de polivinil-clorado (PVC). Embora seja possível produzir Cl_2 e NaOH por outros métodos, além das designadas por técnicas de células de mercúrio, este tem sido utilizado em praticamente todas as fábricas de soda cáustica, por razões de ordem económica.

Uma utilização importante do mercúrio metálico líquido, e que tem um sério impacto nos ecossistemas e na saúde das populações locais, é a extracção de ouro do minério ou de artigos reciclados. A evaporação do mercúrio é o último passo para a recuperação do ouro e, quando feita pelas técnicas tradicionais, afecta directamente as pessoas envolvidas neste processo pela inalação do vapor de Hg. Além disto, e devido ao seu longo tempo de residência na atmosfera, o mercúrio pode ser transportado a longas distâncias e, mais tarde, ser depositado em áreas que não estejam relacionadas com tais actividades. No Brasil, a libertação de mercúrio elementar devido à extracção do ouro em actividades mineiras, é de cerca de 120 toneladas por ano (WHO, 1991).

Dadas as suas propriedades tóxicas, o mercúrio tem também sido utilizado, desde há muitos anos, como um componente de tintas antifúngicas e de tintas antimíldio. Desde 1914 que o mercúrio é utilizado como revestimento para sementes, a fim de as proteger do ataque de fungos durante o seu armazenamento e durante os primeiros dias após terem sido semeadas. Fungicidas à base de Hg também têm sido usados no controle de doenças em relvados, campos de golfe, parques, cemitérios, etc. Actualmente a utilização de mercúrio, como protector de sementes ou como fungicida na agricultura, está limitada pela legislação, devido a problemas de contaminação de cursos de água naturais, por escorrências a partir das áreas tratadas.

Apesar de tudo o mercúrio já foi, e continua a ser utilizado na medicina humana. De facto, as propriedades anti-microbianas do Hg demonstraram eficácia ao serem utilizadas em vários produtos farmacêuticos desde, pelo menos, os anos 400 a.C. (Montague e Montague, 1971). Por exemplo, o mercúrio foi largamente utilizado para o tratamento da sífilis nos anos de 1500. Actualmente ele é utilizado em produtos farmacêuticos, como os diuréticos, em particular no tratamento de pacientes com problemas cardíacos congénitos que, frequentemente, acumulam fluidos. A estomatologia também faz uso deste metal em amálgamas dentárias para a restauração de dentes com cáries. Nesta forma o mercúrio não é absorvido pelo organismo pelo que não existe o perigo de envenenamento.

Fluxos para o ambiente

De todo o mercúrio consumido anualmente nas diversas utilizações, algumas das quais já foram mencionadas, uma grande parte regressa ao ambiente. As emissões de mercúrio para a atmosfera provenientes de actividades antropogénicas, excedem as entradas naturais, sendo as principais fontes a incineração de resíduos municipais e médicos, bem como as actividades siderúrgicas. Uma vez que o mercúrio é uma substância volátil, qualquer processo que eleve a temperatura da substância contendo Hg, tenderá a levar o vapor de mercúrio para a atmosfera. Há quatro parâmetros principais que afectam a emissão de Hg para a atmosfera:

- a contaminação de matérias primas com Hg;
- as propriedades físico-químicas do Hg que afectam o seu comportamento durante os processos industriais;
- a tecnologia dos processos industriais;
- o tipo e eficácia dos equipamentos de controle.

As tabelas 4.5 e 4.6 referem, respectivamente, as emissões atmosféricas de mercúrio a partir de fontes antropogénicas na Europa, Estados Unidos da América e Canadá, e as emissões antropogénicas de mercúrio para a atmosfera durante o ano de 1990 nos diversos países da Europa.

Tabela 4.5 – Emissões atmosféricas de Hg a partir de fontes antropogénicas na Europa, EUA e Canadá (toneladas / ano)

Fonte	Europa, 1990	EUA, 1990	Canadá, 1982
Combustão de combustíveis fósseis	195	77,5	8
Processos industriais	390	29	16
Incineração de resíduos	28	118	2
Outras fontes	14	4,5	5
Total	627	229	31

Fonte: Adaptado de Pacyna, 1996

Tabela 4.6 – Emissões antropogénicas de Hg para a atmosfera na Europa em 1990 (toneladas)

País	Utilização de combustíveis	Incineração de resíduos	Indústria	Outras fontes	Total
Albânia	0,6	-	-	0,2	0,8
Áustria	1,0	0,7	2,0	0,6	4,6
Bélgica	2,6	0,2	5,2	-	8,0
Bulgária	6,0	0,2	4,7	-	10,9
Ex-Cecoslováquia	1,9	-	12,4	0,6	14,9
Dinamarca	0,4	2,0	0,1	1,0	3,5
Finlândia	1,0	0,2	0,4	-	1,6
França	12,5	1,9	8,9	-	23,3
Ex-Rep.Fed. Alemã	10,0	11,0	14,0	11,0	46,0
Ex-Rep.Dem. Alemã	17,2	0,3	278,5	-	296,0
Grécia	1,4	-	-	-	1,4
Hungria	2,1	-	-	0,1	2,2
Islândia	pouco	-	-	-	pouco
Irlanda	0,6	-	-	-	0,6
Itália	4,0	1,0	5,4	-	10,4
Luxemburgo	pouco	-	-	-	pouco
Holanda	0,9	0,1	3,2	-	4,2
Noruega	0,3	0,3	0,1	0,1	0,8
Polónia	25,1	-	8,2	-	33,3
Portugal	2,9	-	2,3	-	5,2
Roménia	12,5	-	2,4	-	14,9
Espanha	5,5	-	4,4	-	9,9
Suécia	0,3	0,3	0,6	0,3	1,5
Suíça	0,2	-	-	-	0,2
Reino Unido	19,2	9,4	22,2	0,4	51,2
Ex-URSS (Europa)	61,5	-	13,9	-	75,4
Ex-Jugoslávia	5,4	-	1,3	-	6,7
Total	195,1	27,6	390,2	14,3	627,2

Fonte: Adaptado de Pacyna, 1996

Contudo, o nosso conhecimento sobre os fluxos de mercúrio para a atmosfera, numa escala global, é muito incompleto. As estimativas apresentadas para a Europa e América do Norte parecem contribuir com menos de 25% das emissões antropogénicas globais deste elemento para a atmosfera. A maioria das restantes emissões são causadas pela combustão de combustíveis fósseis,

particularmente nos países Asiáticos, onde se contam em particular a China, a Índia, a Coreia do Norte e do Sul, assim como a mineração de ouro, com maior incidência na América do Sul e África. Ainda mais escassa e portanto mais controversa é a informação disponível sobre as emissões de mercúrio originadas de fontes naturais, incluindo a volatilização do elemento a partir das superfícies terrestres e aquáticas. De uma maneira geral, reconhece-se que as emissões naturais de Hg são cerca de 3.000 t/ano, contribuindo, pois, com cerca de 1/3 para o total das emissões globais do elemento.

Ao contrário dos outros metais pesados, o mercúrio ocorre na atmosfera (troposfera) principalmente na forma gasosa. Em locais remotos e rurais a espécie química predominante do mercúrio na fase gasosa é o mercúrio elementar (Hg^0). Mais próximo das fontes de emissão, naturais ou antropogénicas, as proporções relativas das fases gasosa e particulada do metal no ar ambiente, podem mudar, tendendo para uma fracção maior da fase particulada em relação à fase gasosa, na quantidade total existente no ar. O tempo de residência do mercúrio na fase particulada na atmosfera é da ordem dos 5 dias. Numa escala global, o tempo de residência atmosférica do vapor de mercúrio elementar tem sido estimado em, aproximadamente, um ano, embora uma incerteza de 6 meses a 2 anos possa ser considerada como uma variação provável desta estimativa (Baeyens et al, 1996).

No que respeita aos oceanos, é desde há muito tempo conhecido que estes ecossistemas desempenham um papel crucial no ciclo biogeoquímico global do mercúrio. A atmosfera é a maior fonte de mercúrio para os oceanos e a evasão de gás é o principal termo de perda deste elemento. A figura 4.1 mostra, de uma forma simplificada, o ciclo biogeoquímico global do mercúrio.

A acumulação de metilmercúrio nos peixes marinhos é uma preocupação fundamentada, pois é principalmente através do consumo de peixes e mariscos que ocorre o perigo de contaminação dos seres humanos com este composto. As actividades antropogénicas podem ter aumentado muito a concentração de Hg nos oceanos e este aumento deve ter provocado concentrações mais elevadas nos seus peixes. Actualmente, pensa-se que a maior parte do mercúrio metilado presente na coluna de água e no biota dos oceanos, seja formado por produção *in situ*. Para confirmar este tema alguns cientistas continuam a aprofundar as suas investigações. Embora nem todas as fases do ciclo biogeoquímico do mercúrio estejam ainda bem esclarecidas, outras há que se conhecem com garantia e se podem mesmo quantificar. Sabe-se, por exemplo, que existe uma relação entre a produtividade primária e a concentração de Hg^0 na camada mista superficial dos oceanos e, estudos preliminares sugerem que a produção de Hg^0 é um processo mediado biologicamente. A produção do mercúrio elementar e as subseqüentes trocas

gasosas com a atmosfera, têm um importante papel nos ciclos globais do Hg. Este fluxo constitui o termo de maiores perdas do mercúrio oceânico, como referido anteriormente. Nas águas profundas dos oceanos pensa-se que o Hg resulte da decomposição do monometilmercúrio.

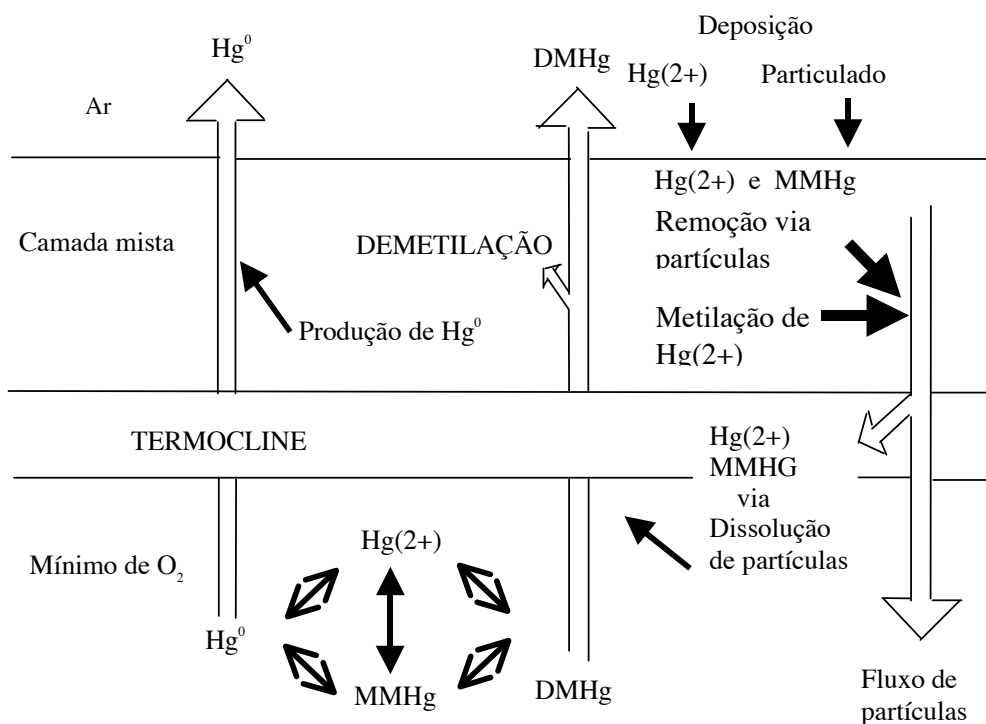


Figura 4.2 – Ciclo biogeoquímico global do mercúrio (adaptado de Mason e Fitzgerald, 1990)

O mercúrio é um dos elementos capazes de ser bioacumulado e biomagnificado nas cadeias alimentares. Vários estudos e acidentes toxicológicos envolvendo o metal têm sido consistentes nos seus resultados, no entanto, torna-se difícil dizer se é a cadeia alimentar marinha ou a água, a principal via para a acumulação do monometilmercúrio nos peixes. Existem pelo menos três vias potenciais de absorção, das quais se destacam:

- 1) o dimetilmercúrio, como um complexo neutro, não polar, pode difundir-se passivamente através das guelras, seguindo-se a conversão de dimetilmercúrio a monometilmercúrio;

- 2) o monometilmercúrio existe, na sua maior parte, como um complexo de carga neutra na água do mar e terá também tendência para atravessar as guelras dos peixes marinhos;
- 3) acumulação na cadeia alimentar.

Toxicologia

A toxicidade do mercúrio depende muito da forma química na qual o elemento se encontra. Algumas formas químicas do metal são melhor absorvidas pelos organismos (incluindo o organismo humano) que outras. Uma vez absorvidas, os seus efeitos ir-se-ão revelar a diversos níveis e de maneira mais ou menos acentuada consoante o seu potencial toxicológico. Por estas razões torna-se pertinente ter algum conhecimento sobre a química do metal.

Do ponto de vista toxicológico, é aconselhável dividir os compostos de mercúrio nas formas **orgânicas** e **inorgânicas** pois os seus efeitos nos organismos são diferentes.

Entre os compostos inorgânicos, o mercúrio elementar e os sais de mercúrio divalente (Hg^{2+}) são os compostos com interesse toxicológico.

Os compostos orgânicos podem ser divididos em mercuriais que são relativamente estáveis *versus* os que rapidamente se decompõem no corpo dos mamíferos. Como exemplo do primeiro grupo podem-se mencionar os compostos de alquilmercúrio de cadeia curta, que são excretados conjugados ou sem modificações pelos rins.

A afinidade do mercúrio pelo enxofre e pelos grupos sulfidrilo é um factor principal por de trás das propriedades bioquímicas do mercúrio e seus compostos. Embora ambas as formas de Hg (inorgânica e orgânica) representem um perigo como contaminantes ambientais, as orgânicas são, de longe, as mais perigosas. De facto, os sais de mercúrio inorgânico comparados com o vapor de mercúrio ou com os alquilmercuriais de cadeia curta, têm pouco significado como perigo ocupacional ou ambiental.

A absorção de compostos de mercúrio inorgânico a partir dos alimentos é de cerca de 7%. Por outro lado, o vapor de mercúrio penetra as membranas do organismo e pode ser facilmente absorvido, retido no cérebro e pode também atravessar a barreira da placenta causando acumulação de mercúrio no feto quando a mãe é exposta a contaminação. Os compostos solúveis de mercúrio inorgânico, em particular o cloreto de mercúrio, são irritantes para a pele e membranas mucosas. Se ingerido em quantidade suficiente, o HgCl_2 pode

provocar graves danos ao fígado e, especialmente, aos rins. Uma vez absorvido pelo organismo, o mercúrio inorgânico pode ser transportado através do sangue para todas as partes do corpo. Como cerca de 50% do mercúrio transportado desta forma se encontra no plasma sanguíneo, pode ser rapidamente excretado pelos rins. Das formas inorgânicas do mercúrio, apenas o vapor de Hg penetra com facilidade a barreira sangue-cérebro. Quando inalado, o mercúrio inorgânico é, inicialmente, depositado nos pulmões (causando a destruição do tecido pulmonar, em casos agudos) donde, depois, é transportado pelo sangue para outras partes do corpo, incluindo o cérebro. Durante o seu transporte pelo sangue e deposição nos diversos tecidos, é oxidado antes de poder reagir com ligandos biologicamente importantes. Contudo, o intervalo de tempo entre a passagem do mercúrio elementar, através da membrana alveolar, e o tempo necessário para a sua oxidação completa, é longo o suficiente para produzir acumulação no sistema nervoso central. Infelizmente, os efeitos do mercúrio no cérebro são permanentes já que as células do sistema nervoso central, quando danificadas, não recuperam. Em casos menos graves pode haver uma reversão dos sintomas quando a exposição cessa, pois a maioria dos casos de envenenamento por vapor de mercúrio são do tipo de intoxicação crônica. Exposições agudas ao vapor de Hg têm causado reacções psicóticas que se caracterizam por delírio, alucinações e tendências suicidas (WHO, 1991). Durante muitos anos o envenenamento por mercúrio, devido à inalação do seu vapor, foi um problema sério na indústria dos feltros, por exemplo, porque o nitrato de mercúrio era usado no processo da sua produção. Os chapeleiros estavam constantemente expostos aos vapores de mercúrio e desenvolviam com frequência sintomas de envenenamento crônico. Em 1941 foi banida a utilização de Hg nesta indústria. Contudo, a inalação de mercúrio continua a ser uma preocupação para as pessoas que trabalham com este elemento de forma rotineira, em especial aqueles que se dedicam à extracção de Hg das minas.

As outras formas de mercúrio inorgânico afectam outros órgãos além do sistema nervoso central. O fígado e os rins são os órgãos geralmente mais afectados, bem como os intestinos. Nestes casos os efeitos do envenenamento são, muitas vezes reversíveis, a menos que esses órgãos tenham sido de tal modo afectados que não seja possível a sua recuperação.

Os três grupos de compostos orgânicos de mercúrio mais importantes do ponto de vista toxicológico, são os de aril-mercúrio (ex. fenilmercúrio), alquil-mercúrio (ex. metil- e etilmercúrio) e alcoxilalquil-mercúrio (ex. metoxietilmercúrio). Destes os mais comuns e os mais perigosos, são alguns membros do grupo alquil-mercúrio — os compostos de metilmercúrio. Tanto o metilmercúrio como o etilmercúrio podem causar danos sérios e irreversíveis à parte sensorial do sistema nervoso central; além disto, o

etilmercúrio pode também causar danos renais. A ubiquidade do metilmercúrio pode ser atribuída às chamadas bactérias metanogénicas, e a certos bolores existentes nos sedimentos de ecossistemas aquáticos, ambos capazes de converter virtualmente qualquer forma de Hg em metil-Hg. A metilação pode ter lugar tanto em condições de aerobiose como de anaerobiose, embora os organismos envolvidos em cada um desses processos sejam diferentes.

Quer o etil- quer o metilmercúrio actuam selectivamente sobre o sistema nervoso central e nos nervos sensoriais periféricos. As propriedades biológicas únicas dos compostos alquilmercúrio de cadeia curta parecem relacionar-se com a aptidão natural que estes compostos demonstram para atravessar membranas e com a capacidade de serem convertidos no organismo, apenas muito lentamente, em mercúrio inorgânico. A ingestão de alimentos contendo metilmercúrio leva a uma absorção de 90-95% deste composto pelo tracto gastrointestinal. Uma vez absorvido, o metil-Hg é transportado no sistema circulatório, principalmente nos glóbulos vermelhos. A excreção destes compostos pelos intestinos é muito lenta pois parece haver uma tendência do fígado para segregar em conjunto com a bÍlis o metilmercúrio absorvido, para o intestino delgado. Aqui o metil-Hg pode ser reabsorvido através da parede intestinal, regressando de novo à corrente sanguínea. De qualquer forma, algum metilmercúrio é excretado pelos intestinos e, em menor quantidade, pelos rins, embora com muito menos eficiência que no caso da excreção do mercúrio inorgânico. A absorção praticamente total dos alquilmercuriais de cadeia curta, a partir dos alimentos, e a sua rápida passagem, através das barreiras sangue-cérebro e placenta, são responsáveis pela potencialidade destes compostos para danificarem o sistema nervoso central, tanto nos adultos como na vida fetal. Ao atravessar a barreira da placenta, o metil-Hg pode atingir concentrações no feto várias vezes mais elevadas que as presentes na mãe.

Enquanto que os compostos de mercúrio inorgânico apresentam uma meia-vida de cerca de 10 dias após ingestão, os compostos de mercúrio orgânico apresentam uma meia-vida entre os 70 e os 90 dias. Os factores que influenciam esta meia-vida biológica do metilmercúrio são a sua lenta decomposição em Hg inorgânico, a sua praticamente completa reabsorção, quando excretado com a bÍlis, e a sua lenta excreção urinária comparada com a do mercúrio inorgânico. Os compostos etil- e metil-Hg acumulam-se em quantidades elevadas em todos os tecidos, particularmente no cérebro, enquanto que os compostos inorgânicos e o fenilmercúrio se encontram em maior quantidade nos rins > fígado > baço > músculos > sangue, desaparecendo depois, num curto espaço de tempo, de todos os tecidos, excepto dos rins.

Os primeiros sintomas de envenenamento por compostos de metilmercúrio não são específicos e incluem parestesia, mal-estar e visão embaçada. Posteriormente surgem sintomas como constrição do campo visual, surdez, disartria e ataxia; nos casos mais graves, pode surgir o estado de coma e mesmo a morte (WHO, 1990).

A Doença de Minamata

A intoxicação que ocorreu na Baía de Minamata é, sem dúvida, o caso melhor conhecido, e o que mais publicidade recebeu em todo o mundo relativamente à poluição por mercúrio.

A Baía de Minamata é um recorte costeiro, semi-fechado, na costa oeste da ilha de Kyushu (Japão). Grande parte da população depende do peixe pescado no Mar Shiranui (mar interior) como principal fonte de alimento. Minamata foi, desde sempre, uma zona de pescadores e agricultores.

Em 1907 a *Chisso Corporation* construiu uma fábrica em Minamata com o objectivo de manufacturar fertilizantes e carbonetos. Contudo, em pouco tempo a fábrica expandiu a sua actividade para a manufactura de plásticos e compostos petroquímicos. Em 1932 o óxido de mercúrio começou a ser utilizado como catalisador na produção de acetaldeído e cloro-vinil. Não há números exactos sobre a quantidade de mercúrio lançada na baía entre 1932 e 1968, ano em que as descargas de Hg terminaram, porque o método de produção pelo mercúrio se tornou ultrapassado, mas estimativas indicam um total de 200-600 toneladas (Smith e Smith, 1975). Os primeiros sinais relacionados com intoxicação por mercúrio foram detectados em animais, embora na altura não se soubesse qual a origem exacta do problema. Gatos alimentados, parcialmente, com peixe da baía, começaram a mostrar sinais de loucura e a morrer. Por volta de 1953 os mesmos sintomas foram detectados em cães e em alguns porcos. Durante a década de 50 também se observaram efeitos na vida aquática — na baía, e mesmo no Mar Shiranui, mariscos e algas começaram a morrer. Apesar destes sinais óbvios de que havia sérios problemas naquela zona, as pessoas continuaram a consumir o peixe da baía.

O primeiro caso diagnosticado numa pessoa ocorreu em Abril de 1956 quando uma criança de 5 anos de idade foi levada ao pediatra da *Chisso Corporation*, em Minamata. A menina sofria de perturbações mentais que incluíam delírio, bem como perturbações da fala e do andar. Depressa o médico se apercebeu que a irmã mais nova desta criança, assim como quatro outras crianças suas vizinhas, sofriam dos mesmos sintomas e, no dia 1 de Maio de 1956, o director do hospital da fábrica *Chisso* comunicou ao Departamento de Saúde Pública da Baía de Minamata que “uma doença do sistema nervoso central, de etiologia ainda não conhecida, tinha aparecido” (Smith e Smith, 1975). Estava assim “descoberta” a Doença de Minamata.

Durante o Verão de 1956 a “doença” atingiu proporções epidémicas, embora muitas pessoas detectadas nessa altura, já apresentassem sintomas desde 1953. Nesse Verão, em Agosto de 1956, foi designado um grupo de investigadores da Universidade de Kumamoto para estudar a causa da doença e, em Outubro desse mesmo ano, concluiu-se que esta doença não era infecciosa mas sim devida ao envenenamento por um metal pesado associado aos peixes e mariscos da baía de Minamata, que as pessoas habitualmente consumiam. Após estas conclusões desenvolveram-se esforços para identificar a causa destes envenenamentos. Embora os efluentes da fábrica *Chisso* fossem uma fonte óbvia e lógica de poluição, não se conseguiu provar a existência de uma relação causa-efeito, pelo que a indústria continuou normalmente com as suas operações. Os efluentes da fábrica continham uma mistura de metais, incluindo o tálio, o mercúrio, o manganésio e o selénio, mas não se conseguia saber qual o metal, ou combinação de metais, era a causa do envenenamento. Já em 1958, após aturadas investigações e experiências, um dos membros da equipa de investigadores conseguiu relacionar os sintomas apresentados pelas pessoas de Minamata com certos casos de envenenamento por metilmercúrio ocorridos na Inglaterra em 1940. A equipa da Universidade de Kumamoto descobriu, então, que se alimentassem gatos com produtos contaminados com metilmercúrio conseguiam reproduzir os sintomas da Doença de Minamata. Só em 1960 se conseguiu extrair um composto de metilmercúrio (CH_3HgSCH) dos mariscos da baía de Minamata. A *Chisso Corporation* mantinha firme a sua posição, alegando que a sua fábrica em Minamata não podia ser a causadora dos problemas observados, nem a fonte de poluição por metilmercúrio, uma vez que o mercúrio utilizado na produção de acetaldeído e cloro-vinil era Hg inorgânico. Sabe-se, contudo, que a fábrica também descarregava metilmercúrio como sub-produto do processo de produção do acetaldeído. Em 1962 havia já 121 casos diagnosticados, incluindo 46 mortes, e a fábrica da *Chisso* continuava a funcionar normalmente. Só em 1965, quando na cidade de Niigata, situada a centenas de quilómetros de Minamata, apareceram envenenamentos semelhantes com metilmercúrio proveniente dos efluentes de outra fábrica de acetaldeído (afectando cerca de 500 pessoas), é que se iniciaram as devidas acções legais que terminaram num julgamento em 1967. O julgamento da *Chisso* durou 4 anos e o veredicto só foi obtido em 1973. As descargas de mercúrio em Minamata terminaram em 1968 e, em 1988, havia conhecimento de 2.209 casos de pessoas afectadas pela Doença de Minamata das quais 730 haviam falecido (Laws, 1993). Desde então, enormes esforços têm sido empregados para limpar a baía. Contudo, em 1988 (20 anos após as descargas terem terminado) alguns peixes ainda apresentavam valores de mercúrio superiores a 0,4 ppm Hg total e 0,3 ppm de metilmercúrio (Laws, 1993). Actualmente a situação parece estar controlada, e uma monitorização constante é mantida através de análises semanais a diversas espécies de peixes colhidas na baía (Akagi, comunicação pessoal).

A intoxicação no Iraque

O envenenamento por metilmercúrio ocorreu nas comunidades agrícolas do Iraque no Inverno de 1971-72. Um total de 6.500 pessoas foram hospitalizadas em diversas províncias do país, das quais cerca de 600 faleceram (Clarkson, 1998). O envenenamento ocorreu por causa da utilização indevida de grãos de cereais importados. Estes cereais tinham sido tratados com alquilmercúrio, como fungicida, e destinavam-se a ser semeados, não consumidos. Contudo, a falta de esclarecimento das populações e o facto de os avisos sobre a toxicidade do produto não estarem escritos na língua oficial do país, levou a que em muitas regiões do Iraque, estes grãos de cereais fossem utilizados directamente na preparação de farinha e consumidos como pão de fabrico caseiro. Consoante o consumo de pão por pessoa, a exposição individual variou de doses baixas, não tóxicas, a ingestão prolongada por um período de 1 a 2 meses.

Neste caso de intoxicação o envenenamento ocorreu num curto espaço de tempo e, se bem que não tivesse sido possível determinar com exactidão a dose de metilmercúrio ingerida por cada pessoa, sabe-se que foi elevada, pelo número de mortes ocorridas em tão pouco tempo.

Cádmio

O cádmio (símbolo Cd) é um metal do grupo IIB da tabela periódica, assim como o zinco e o mercúrio. Tem uma massa atómica de 112,40 e uma densidade de 8,65 g/cm³ sendo, portanto, descrito como metal pesado. Não é um elemento muito abundante mas encontra-se distribuído de forma relativamente uniforme na litosfera. Do ponto de vista do seu comportamento químico o cádmio é muito semelhante ao zinco, podendo-o substituir na estrutura de algumas enzimas fisiologicamente importantes. Ao contrário do mercúrio, o cádmio apresenta apenas a valência +2 e, embora também forme compostos orgânicos, estes são muito instáveis, reagindo de imediato com a água e com a humidade atmosférica.

Produção e Utilizações

Na natureza não existem minérios ricos em cádmio a ponto de representarem um valor económico. Na realidade, o cádmio é, invariavelmente, obtido como sub-produto de operações para a extração de outros metais, em particular do zinco. Uma vez que a maior parte do cádmio é obtida como um produto secundário nas minas de zinco, a sua produção não se relaciona com a disponibilidade do elemento mas, em vez disso, é controlada pelas actividades das indústrias de zinco. Por essa razão, a produção mundial de Cd, com cerca de 1000 toneladas por ano no início dos anos 30 e cerca de 21.000 toneladas por ano na actualidade, tem mostrado um aumento variável ao longo dos anos. As nações com maior produção deste metal são, por ordem decrescente de importância, a antiga União Soviética, o Japão, a Bélgica, o Canadá e os Estados Unidos da América.

Hoje o cádmio é utilizado numa grande variedade de artigos, tanto domésticos como industriais. Algumas das aplicações que mais o consomem são a galvanização electrolítica, a produção de pigmentos, o fabrico de ligas metálicas e o emprego do Cd como estabilizador de plásticos.

- Desde há muito que a galvanização electrolítica utiliza o cádmio como agente anti-corrosivo. Este metal é utilizado para cobrir superfícies de ferro, aço, ligas de cobre e alumínio, bem como superfícies de outros metais não ferrosos, protegendo-os da corrosão causada por diversos factores. Objectos tão simples como pregos, parafusos, anilhas e alicates são, vulgarmente, revestidos com cádmio a fim de aumentar a sua durabilidade. Também se revestem com Cd algumas peças de automóveis, camiões, máquinas agrícolas, aviões, e peças de aparelhos electrodomésticos.
- A produção de pigmentos utiliza os compostos de cádmio, em associação com diferentes aditivos, para obter uma variada gama de cores. Estes pigmentos são utilizados no fabrico de peças de vidro, cerâmica, tintas, vernizes, esmaltes, etc.
- O cádmio utiliza-se no fabrico de ligas metálicas especiais que se usam em motores de combustão interna, e também em soldas fracas e soldas de prata.
- Os compostos de cádmio, assim como os sais de bário e de zinco, são um dos grupos mais importantes de estabilizadores de plásticos os quais têm tendência para se degradar quando são expostos, durante longos períodos, ao sol ou a temperaturas elevadas. A adição de estabilizadores aumenta a durabilidade destes materiais.

Fluxos para o ambiente

As actividades humanas têm causado um aumento de emissões de cádmio tanto para a atmosfera como para os oceanos.

Das emissões para a atmosfera, a partir de fontes naturais, estima-se que cerca de 50% se deposite nos oceanos; das emissões antropogénicas de cádmio para a atmosfera calcula-se que apenas 25-30% encontre nos oceanos o seu destino final. Esta diferença de locais de deposição entre o cádmio emitido a partir de fontes naturais e o que provém de actividades humanas, parece estar relacionada com as partículas às quais o elemento se liga após ter sido emitido. No primeiro caso o cádmio parece associar-se a partículas pequenas que, por serem mais leves, terão um tempo de residência na atmosfera mais prolongado, podendo ser arrastadas pelo vento para longas distâncias. O cádmio proveniente de emissões industriais associa-se a partículas maiores, com conseqüente tempo de residência atmosférica mais curto, sendo, por isso, depositado em zonas relativamente próximas da fonte emissora. A tabela 4.7 sintetiza as actuais estimativas dos fluxos de cádmio para a atmosfera e oceanos a partir de fontes naturais e antropogénicas.

Tabela 4.7 – Estimativa das emissões de cádmio para o ambiente

Fluxo	Toneladas por ano
Para a Atmosfera	
<i>Fontes naturais</i>	
Erupções vulcânicas	520
Vegetação	210
Poeiras arrastadas pelo vento	100
Fogos florestais	12
Aspersão de sais marinhos	1
TOTAL	843
<i>Fontes antropogénicas</i>	
Produção primária de metais não ferrosos	4721
Incineração de lixos	1350
Produção secundária de metais não ferrosos	595
Combustão de madeiras	200
Fertilizantes fosfatados	118
Produção de ferro e aço	72
Combustão de combustíveis fósseis	65
Aplicações industriais	53
Desgaste de pneus de borracha	10
Extracção mineira de zinco	3
TOTAL	7187
Para o Oceano	
<i>Fontes naturais</i>	
Escorrência trazida pelos rios	5110
Deposição atmosférica	440
TOTAL	5550
<i>Fontes antropogénicas</i>	
Escorrência trazida pelos rios	1700
Deposição atmosférica	2000
TOTAL	3700

Fonte: adaptado de Laws, 1993

Toxicologia

Ao contrário do zinco, metal a que se encontra associado na natureza, o cádmio não é necessário nem útil para os processos vitais dos organismos (plantas ou animais, incluindo o Homem). Apenas uma única espécie química, o ião Cd^{2+} , exerce efeitos tóxicos, já que os compostos orgânicos, como o dimetilcádmio e o dietilcádmio, são altamente instáveis. A eficiência de absorção do cádmio pelo tracto gastrointestinal é de cerca de 5%; contudo, baixas reservas de ferro no organismo ou uma deficiência em cálcio, podem aumentar esta absorção para cerca de 10-20% da quantidade ingerida (GESAMP, 1985). Na Europa, a ingestão deste elemento, através da alimentação, situa-se em cerca de 20 mg por dia (GESAMP, 1985) embora possam existir variações consideráveis entre os diversos países. As pessoas expostas ao cádmio devido à sua profissão, assim como os fumadores, apresentam uma absorção de cádmio mais elevada. Após ter sido ingerido, o metal é transportado pela corrente sanguínea sendo depositado, maioritariamente, no fígado e nos rins. Apresenta uma meia-vida, no organismo humano, de 16 a 33 anos pelo que a ingestão de pequenas quantidades ao longo de um período de vários anos pode levar à acumulação de níveis tóxicos. O total de cádmio nos seres humanos à nascença é de apenas 1 mg, aumentando ao longo da vida de forma progressiva, até aos 50 anos, para 10 a 30 mg (GESAMP, 1985). O cádmio não penetra com facilidade a barreira da placenta, pelo que a exposição de uma mulher grávida a este metal resultará apenas numa transferência de quantidades diminutas para o feto.

Intoxicações agudas pela ingestão de cádmio podem ocorrer pelo consumo de alimentos contaminados pelo metal. Os sintomas são, em geral, o aparecimento de náuseas, vómitos e, em alguns casos, gastro-enterite.

Intoxicações agudas por inalação de fumos metálicos ou óxido de cádmio provocam o aparecimento de edema pulmonar. A intoxicação crónica por inalação também pode ocorrer, dando origem a um conjunto de efeitos toxicológicos sendo que um dos mais importantes é o enfisema crónico. Pensa-se que grande parte da acção fisiológica do cádmio deriva da sua semelhança química com o zinco, podendo substituí-lo em algumas enzimas, alterando a sua estereoestrutura, impedindo, assim, a sua actividade catalítica.

No caso dos organismos marinhos sabe-se que eles podem concentrar o cádmio a níveis muito superiores aos existentes na água. As concentrações mais elevadas foram observadas no *zooplâncton*, nos moluscos e em certas aves que se alimentam de *plâncton*. No entanto, não há evidências de que o cádmio seja bioacumulado e biomagnificado na cadeia alimentar.

A Doença Itai-itai

Em 1955 dois médicos japoneses relataram a ocorrência de uma doença misteriosa que afectava parte da população da bacia do Rio Jintsu, Japão. Segundo o seu relato, a doença caracterizava-se pela presença de dores fortes nas costas, nas articulações e no abdómen, andar bamboleante, lesões renais, proteinúria, glicosúria e perda de cálcio dos ossos, causando em alguns casos, fracturas múltiplas.

A doença foi denominada Itai-itai devido às fortes dores que os pacientes mais afectados apresentavam. Após identificação dos primeiros casos desta doença iniciaram-se investigações para se descobrir qual a sua causa, embora sem grande sucesso. Alguns médicos pensavam que a doença estaria relacionada com alguma deficiência nutricional específica, já que as vítimas pertenciam, quase todas, a uma região de agricultores muito pobres. No entanto, as operações de mineração e refinação de minério em funcionamento desde 1924 numa estação mineira situada junto do Rio Jintsu, a montante da região afectada, não foram ignoradas. Estas operações mineiras produziam zinco, cádmio e chumbo, e até 1955 sempre tinham lançado no Rio Jintsu os seus efluentes (anónimo, 1971). Verificou-se, também, que durante a 2ª Guerra Mundial, quando as medidas de controle de poluição tinham abrandado, os campos de arroz a jusante da estação mineira tinham sido severamente afectados pela poluição. Perante estes factos os médicos tentaram encontrar uma relação entre a doença Itai-itai e as águas provenientes da mina. Foram feitas análises aos ossos das vítimas mortais da doença bem como ao arroz da zona afectada. Os teores de cádmio revelaram-se 10-100 vezes mais elevados que nas amostras de controle (anónimo, 1971). Experiências em ratos mostraram que estes animais exibiam uma degeneração óssea semelhante às dos doentes Itai-itai quando eram alimentados com produtos contaminados com Cd, ou contaminados com uma mistura de cádmio, zinco, cobre e chumbo. Assim conseguiu-se identificar a doença como sendo causada pelo cádmio, ou por uma mistura de Cd e outros metais, particularmente o zinco.

O papel do cádmio *versus* outros factores na etiologia da doença Itai-itai continua a ser controverso uma vez que os pacientes afectados por esta doença apresentam uma recuperação significativa quando a sua alimentação é melhorada, especialmente no que diz respeito às quantidades de cálcio e vitamina D. Há, pois, evidências de que deficiências nutricionais desempenham um papel importante no aparecimento e desenvolvimento da doença Itai-itai. Estudos experimentais com animais demonstraram que o cádmio na alimentação não provoca problemas ósseos se a dieta for equilibrada, a não ser em situações em que o Cd está presente em doses muito elevadas. No entanto, a exposição ao cádmio associada a uma dieta com baixo teor de cálcio e/ou vitamina D acelera e potencia as alterações características da osteomalacia e osteoporose com perturbações do metabolismo do cálcio (Laws, 1993).

Chumbo

O chumbo (símbolo Pb) é um metal pesado, sólido, de densidade elevada (11,4 g/ml) e com uma massa atômica de 207,19. O chumbo é macio, muito maleável e de cor branco-acinzentada.

O chumbo encontra-se distribuído nos solos e rochas da crosta terrestre e é extraído, principalmente, de depósitos de sulfureto de chumbo (PbS). A extração do chumbo a partir do PbS é um processo relativamente simples, que envolve o aquecimento do mineral a baixas temperaturas, razão pela qual a utilização do chumbo para diversas finalidades esteve ao alcance do Homem desde muito cedo. Sabe-se, a partir de provas arqueológicas, que os Egípcios em 1500 a.C. já utilizavam este metal. Também as grandes civilizações Romana e Grega utilizaram o chumbo para diversas finalidades. Os aquedutos romanos eram impermeabilizados com chumbo e muitos utensílios de cozinha, tanto dos Gregos como dos Romanos, eram revestidos com este metal. Especula-se hoje sobre a possibilidade de o chumbo ter sido uma das causas que contribuiu para a queda do Império Romano, pela intoxicação crónica dos governantes através do consumo de alimentos contaminados pelo metal. É de salientar que no século IX, na Europa, os sais de chumbo eram utilizados para adoçar o vinho e nessa altura não seriam raros os casos de intoxicação.

Produção e Utilizações

A produção mundial de chumbo situa-se em cerca de 43 milhões de toneladas por ano. O metal é utilizado no fabrico de variados produtos (baterias, munições, soldas, tintas, pigmentos, cerâmica, vidro*, etc.) e grande parte do chumbo utilizado na sua forma metálica é recuperado para posteriores re-utilizações. No entanto, o chumbo usado em formas compostas é mais difícil de recuperar e perdem-se grandes quantidades, que encontram o seu destino final no ambiente. Em 1986 cerca de 10% da produção mundial de chumbo era utilizada em aditivos de gasolina, como o tetraetil de chumbo, que em grande parte se perdia para a atmosfera. A utilização de chumbo na gasolina tem decrescido de forma notável com a manufactura de automóveis movidos a gasolina sem chumbo; contudo, não há ainda números seguros para quantificar este decréscimo nem para quantificar as emissões de Pb.

* O zarcão, O_4Pb_3 , utiliza-se no fabrico de cristal e vidro.

Fluxos para o ambiente

As emissões de chumbo para a atmosfera efectuam-se a partir de fontes naturais e de fontes antropogénicas, sendo que estas contribuem com uma quantidade bastante mais elevada que as primeiras (tabela 4.8). A principal fonte natural de Pb para a atmosfera são as poeiras vulcânicas transportadas pelo vento. Das fontes antropogénicas têm sido, até hoje, os aditivos da gasolina aqueles que mais têm contribuído para uma concentração deste metal no ar. O total apresentado na tabela 4.8 baseia-se no princípio de que 70% do chumbo presente na gasolina é emitido para a atmosfera. A deposição atmosférica de Pb nos oceanos é considerada a principal fonte do metal nestes ecossistemas.

Tabela 4.8 – Emissões globais de Pb para a atmosfera

	Emissão (toneladas por ano)
Fontes naturais	
Poeiras vulcânicas e transportadas pelo vento	2000
Aspersão marinha	< 1000
Folhagem florestal	< 1000
Enxofre vulcânico	1
TOTAL	< 3100
Fontes antropogénicas	
Grupo dos alquil de chumbo	280.000
Refinação do ferro	47.000
Refinação do chumbo	24.000
Refinação de zinco e cobre	42.000
Queima de carvão	15.000
TOTAL	408.000

Fonte: adaptado de Laws, 1993

Noutros ecossistemas aquáticos, como estuários, rios, lagoas ou reservatórios, além da deposição atmosférica, há a considerar os efluentes industriais e as operações mineiras como fonte de enriquecimento de chumbo.

Na água, o chumbo ocorre no seu estado de oxidação +2 e, comparado com outros metais, não evidencia uma toxicidade extrema para a vida aquática, embora seja responsável por danos severos na vida terrestre. No mar, concentrações de 0,8ppm de nitrato de chumbo estimulam o crescimento de certas diatomáceas, presumivelmente através do efeito do nitrato como nutriente.

Toxicologia

Se para os organismos aquáticos o chumbo não é altamente tóxico (embora efeitos sub-letais a baixas concentrações incluam a diminuição do crescimento de alguns protozoários e crustáceos e o aumento da mortalidade de certos bivalves) o envenenamento de aves e de seres humanos está bem documentado, evidenciando a importância deste metal como poluente.

No Inverno de 1979, 2.400 aves do estuário do Rio Mersey (U.K.) morreram vítimas de envenenamento por chumbo. Análises laboratoriais revelaram que estas aves continham mais de 10 ppm (peso seco) de chumbo no fígado, 30 - 70% do qual na forma de triálquil-chumbo (Clark, 1986). Estas aves obtiveram altas concentrações de Pb no seu organismo ao alimentarem-se do bivalve *Macoma balthica* (que continha 1ppm de Pb) e do poliqueta *Nereis diversicolor* (contendo 0,2ppm). Pensa-se que a fonte de chumbo fosse uma fábrica cujos efluentes continham o metal na forma orgânica. Algumas aves com menores concentrações de Pb apresentavam perturbações do sistema neuromuscular, características deste tipo de intoxicação.

*O envenenamento crónico em seres humanos também é designado **saturnismo**.

O chumbo é uma neurotoxina e os seus efeitos nos seres humanos* são, desde há muito, conhecidos. Talvez o primeiro caso diagnosticado em pessoas se tenha detectado aquando da hospitalização de um grupo de crianças, sofrendo de paralisia, no final do século passado, na Austrália. Mais tarde, provou-se que, realmente, o chumbo era responsável pela intoxicação daquelas crianças e que tinha sido ingerido devido à degradação das tintas das paredes das casas onde as crianças habitavam. O chumbo tem sido utilizado desde há muitos anos como pigmento de tintas pelo que o pó da sua deterioração pode ser ingerido por crianças que, inadvertidamente, levam à boca brinquedos contaminados ou as mãos sujas, e por ser pó, pode também ser inalado. O alvaiade ou hidrocarboneto de chumbo ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$), empregava-se muito na pintura de casas, madeiras, etc, não só como cor branca mas também como excipiente para engrossar outras cores. O alvaiade de chumbo é muito tóxico não só por ingestão mas também pelo simples contacto com a pele. O seu manuseamento é por vezes suficiente para que penetre na circulação e leve ao aparecimento da chamada “cólica dos pintores” ou “cólica saturnina”.

Esta é uma situação de intoxicação crónica que altera profundamente o estado de saúde das pessoas. Devido à sua elevada toxicidade, o alvaiade de chumbo foi substituído por alvaiade ou branco de zinco (óxido de zinco) que, embora não apresente características tão boas no que respeita à qualidade da tinta, também não apresenta os mesmos perigos para a saúde.

Actualmente, a fonte mais importante de exposição ao chumbo é o consumo de alimentos, bem como a inalação de ar contaminado, em especial nas zonas urbanas. Uma causa significativa de contaminação por chumbo é a precipitação deste metal a partir da atmosfera. Como já referido anteriormente, há várias fontes emissoras de Pb para a atmosfera e porque o tempo de residência do elemento é da ordem de alguns dias até um mês, há a possibilidade do Pb ser transportado para longas distâncias, podendo ser depositado em áreas afastadas da fonte emissora, incluindo campos agrícolas em zonas rurais. A utilização do arsenato de chumbo como insecticida é também uma das formas pelas quais o metal entra na nossa alimentação, à semelhança do que acontece ao ingerir-se alimentos acondicionados em latas com soldaduras de chumbo.

A inalação de chumbo está dependente do local onde as pessoas vivem e também do facto de se ser um fumador. A concentração de chumbo nas zonas urbanas é bem mais elevada que nas zonas rurais. Os cigarros contêm quantidades significativas de chumbo, pois o arsenato de Pb é muito utilizado como insecticida do tabaco. A eficiência de absorção do chumbo inalado é de cerca de 40% e, por isso, os fumadores apresentam um maior risco de intoxicação.

Além de ser uma neurotoxina, o chumbo é um veneno metabólico geral propenso a interagir com as proteínas, o que provoca a danificação dos tecidos orgânicos, além de interferir no funcionamento das enzimas. Uma vez absorvido na corrente sanguínea o Pb é transportado a todas as partes do corpo indo, o chumbo inorgânico, depositar-se, preferencialmente, nos ossos onde substitui o cálcio (EPA, 1980). Após ter sido incorporado na estrutura óssea é, novamente, libertado para a corrente sanguínea de uma forma lenta mas constante. O chumbo orgânico não exhibe afinidade pelo tecido ósseo mas sim pelo tecidos lipídicos, depositando-se em todos eles, com especial relevância para o sistema nervoso central. As concentrações mais elevadas de chumbo orgânico são, muitas vezes, encontradas no cérebro e no fígado.

Há cerca de 40 anos atrás, uma criança era diagnosticada como sofrendo de intoxicação por chumbo, apenas quando uma encefalopatia aguda se tornava evidente. O seu estado caracterizava-se por uma progressiva apatia intelectual, redução de consciência, espasmos musculares e, por vezes, coma e morte. A encefalopatia causada pelo chumbo é, geralmente, acompanhada por uma neuropatia periférica com fraqueza generalizada, ocorrendo em casos graves

uma disfunção renal aguda (Smith, 1992). Hoje dá-se grande atenção aos efeitos que podem surgir mesmo quando os níveis de chumbo no sangue se situam abaixo dos 40 µg/dl, pois estes níveis incluem exposições pré-natais e durante a primeira infância, o que pode alterar o desenvolvimento físico e comportamental das crianças.

Selénio

O selénio, símbolo Se, foi descoberto por Berzelius, numa fábrica de manufactura de ácido sulfúrico. No sistema periódico, o selénio pertence ao grupo VI que inclui o oxigénio, o enxofre, o telúrio e o plutónio, apresentando propriedades metálicas e não metálicas, razão pela qual é considerado um metalóide. O seu número atómico é 34 e a sua massa atómica 78,96. O elemento é ubíquo mas não está uniformemente distribuído no globo terrestre.

O selénio existe em várias formas alotrópicas. A sua forma mais comum é a de um sólido cristalino, cinzento, semiconductor e fotocondutor. Pode ser encontrado tanto na sua forma inorgânica ou em ligações orgânicas. A maioria dos metais reage directamente com o Se formando uma variedade de compostos binários. Na natureza este elemento encontra-se em diversos estados de oxidação e algumas das suas formas químicas são voláteis. Os seus estados de oxidação são o seleneto (-2), o selénio elementar (0), o selenito (+4) e o selenato (+6).

O selénio elementar existe na forma amorfa e cristalina; forma-se pela redução do selenato e do selenito; é muito estável e muito pouco solúvel.

A maior parte dos sais de selenato são solúveis em água, em contraste com os correspondentes sais de selenito e os selenatos metálicos.

Devida à sua extrema reactividade, a maioria dos compostos orgânicos de Se são instáveis. A química básica do selénio é muito semelhante à do enxofre, contudo, as propriedades dos compostos análogos são, geralmente, diferentes.

O selénio é um dos elementos mais largamente distribuídos na crosta terrestre mas a sua distribuição é irregular havendo algumas regiões deficientes neste elemento (Nova Zelândia e algumas zonas da China), enquanto outras têm concentrações excessivas no seu solo (Montanhas Rochosas, EUA) o que dá origem a fitotoxicidade. A maioria do selénio na crosta terrestre ocorre associada aos minerais sulfureto ou como selenetos de prata, cobre, chumbo, mercúrio ou outros metais, e a sua presença ou ausência em qualquer solo está dependente de um número de factores:

1. a presença de Se no material de origem do solo;
2. a possível remoção do Se por lixiviamento, ou adição por meteorismo ou pelas águas subterrâneas durante a formação dos solos;
3. processos subsequentes à formação dos solos que podem ter adicionado, ou removido, o Se (Shamberger, 1981).

As erupções vulcânicas emitem selênio volátil que, subsequentemente, é depositado na superfície terrestre. Os solos derivados de rochas sedimentares, alcalinas, favorecem a formação de selenatos que podem ser lixiviados pela água das chuvas para solos em horizontes mais baixos.

A utilização de compostos de selênio como aditivo na alimentação de animais domésticos, ou na forma de injeções, para a prevenção de doenças causadas pela deficiência deste elemento, pode representar uma fonte de contaminação ambiental. No entanto, as quantidades de Se utilizadas nestas preparações, quando comparadas com os níveis de selênio normalmente presentes na maioria das rações ou mesmo nos solos, assume um papel pouco significativo. Para além desta finalidade, o selênio é usado na manufactura de diversos produtos, nas indústrias do vidro e da cerâmica, bem como para obter pigmentos.

Nriagu e Pacyna (1988) fizeram um estudo a nível global da contaminação do ar, água e solos por elementos traço e concluíram que as emissões de Se para a atmosfera são da ordem dos 3.790×10^3 kg/ano para o selênio particulado. A emissão total de selênio para a atmosfera é estimada em 6.320 toneladas por ano uma vez que o Se volátil é responsável por 40% do metal libertado. Contribuições antropogénicas para os sistemas aquáticos estão estimadas em 41×10^6 kg/ano e cerca da mesma quantidade é depositada nos solos. A nível mundial, as emissões de selênio a partir de fontes naturais têm um valor médio total de $9,3 \times 10^9$ g por ano, dos quais as partículas transportadas pelo vento contribuem com $0,18 \times 10^9$ g/ano, aspersão do sal marinho com $0,55 \times 10^9$ g/ano, vulcões com $0,95 \times 10^9$ g/ano e fogos em florestas naturais aproximadamente com $8,4 \times 10^9$ g/ano (Nriagu, 1989).

Muitos minerais e elementos traço têm um ciclo biogeoquímico bem definido, contudo, o ciclo biogeoquímico do selênio ainda não está compreendido na sua totalidade. No ambiente aquático o Se provém do desgaste dos depósitos de xistos argilosos contendo Se, da erosão dos solos, da combustão dos combustíveis fósseis, da fusão e refinação dos metais e do lixiviamento a partir de zonas agrícolas. Embora o selênio e o enxofre tenham muitas propriedades comuns, os seus ciclos na natureza são marcadamente diferentes. O dióxido de selênio, um oxidante, na atmosfera é de imediato reduzido para Se elementar. Aparentemente, cai com alguma rapidez como selênio

elementar (Se^0) ou pode ser transportado a longas distâncias no estado de vapor (Frost e Lish, 1975). Na água do mar oxigenada tanto o selenito (Se_4) como o selenato (Se_6) estão presentes, com concentrações mais elevadas nas águas profundas do que à superfície, contudo, a existência e a importância do Se elementar ainda é uma questão em aberto (Cutter e Bruland, 1984). Nos solos, quantidades mínimas de selenito podem ser lixiviadas enquanto os selenatos são lixiviados dos solos alcalinos com facilidade. Uma grande quantidade de Se é transportada da terra para o mar das chamadas áreas seleníferas (Frost e Lish, 1975).

Em concentrações elevadas, o selênio inorgânico segue os etapas bioquímicas do enxofre em bactérias e plantas, sendo incorporado na selenometionina e selenocisteína e, por último, nas proteínas. O selênio passa através da cadeia alimentar principalmente na forma orgânica (Benet, 1986). A eficiência da retenção do Se pelos solos é pobre (menos de 2% do Se aplicado) e pequenas diferenças na acidez afetam a assimilação do Se pelas plantas — quanto mais ácido for o solo menor será a assimilação na faixa de pH 5,4 a 7,7 (Frost, 1972). O selênio e o enxofre competem entre si e as suas proporções relativas podem influenciar muito a cinética de absorção do enxofre-selênio. As plantas não necessitam de selênio, mas os seres humanos e os animais, podem sofrer bastante pela deficiência deste elemento traço, assim como de intoxicação devido a uma sobredosagem. A utilização do Se aumentou ao ponto de a poluição ser agora possível. A contaminação ambiental por Se em quantidades suficientes para resultar em toxicidade para os organismos aquáticos pode ocorrer com a construção e operação de grandes (> 1000 Mw) fábricas que utilizem o carvão como fonte de energia (Lemly, 1985). O Se é muito móbil durante todas as fases de recolha de desperdícios, tratamento e deposição, que envolvam processos aquáticos.

Geologicamente o Se existe em grande quantidade e pode entrar no ambiente pelo desgaste das rochas e solos ou através dos efluentes de estações mineiras. A combustão de combustíveis fósseis é outra das formas pela qual este elemento pode ser adicionado ao ambiente. Também se pode tornar um contaminante pelo lixiviamento de aditivos do solo contendo Se, em zonas deficientes neste elemento. Uma vez que o selênio tem tendência para se acumular nos sedimentos, as operações de dragagem também concorrem para aumentar o selênio disponível no ambiente aquático. O conteúdo de Se nas águas superficiais é influenciado pelo pH. A pH 8 os selenitos podem ser oxidados a selenatos solúveis, aumentando assim a concentração do metal na água. Se o ferro está presente o Se tem tendência para precipitar como selenito férrico, insolúvel a pH entre 6,3 e 6,7 (Glover et al, 1979). No ambiente marinho, valores de 0,1 a 0,5 mg Se/l podem ser considerados como representativos de águas não poluídas (Measures e Burton, 1978). Com a gradual acumulação de Se na água e no biota de um reservatório, o primeiro

sintoma tóxico parece ser o impedimento da reprodução dos peixes. O Se pode acumular-se e ser biologicamente magnificado, nas cadeias alimentares aquáticas. A magnificação biológica pode ser suficiente para envenenar e eliminar os organismos do topo da estrutura trófica, isto é, os peixes.

Toxicologia

Muito antes de ser reconhecido como um elemento traço essencial, o selénio ficou conhecido pelos seus efeitos tóxicos. Marco Polo é citado como tendo sido o primeiro a descrever os sintomas da toxicidade do Se, observados em animais de carga utilizados durante a sua viagem de Veneza à China no século XIII — os cavalos utilizados na expedição perderam os seus cascos. Mais tarde, já em 1937, Ellis e colaboradores observaram o desenvolvimento de edema pulmonar em cães, após uma injeção intravenosa de selenito de sódio, equivalente a 1,83 mg de Se por kg de peso do animal. Experiências em peixes demonstraram também a toxicidade do metal na vida aquática. Um sinal característico de envenenamento agudo por selénio nos animais é o forte odor exalado, devido à excreção pulmonar de dimetilseleneto. Outros sinais de intoxicação aguda em cães e ratos incluem vômitos, dispneia, espasmos musculares e morte por falha respiratória. A selenose também foi detectada em seres humanos, em alguns países. Em geral a condição afecta um pequeno número de pessoas e é relativamente pouco comum. A principal via de exposição é através de alimentos cultivados em solos ricos em Se, ou devido ao consumo de alimentos onde o metal se bioacumulou. Solos seleníferos ocorrem em algumas partes da China. Nos seres humanos uma ingestão excessiva provoca a perda de cabelo e de unhas (Thorling et al, 1986; Peterson, 1990). Em anos mais recentes um número de casos de envenenamento por Se em animais tem também sido observado em algumas partes do Punjab Indiano. Depois destas descobertas o Se foi considerado como um elemento perigoso, que deve ser evitado. A re-emergência da sua importância veio com o reconhecimento do metal como um nutriente essencial para mamíferos e aves, depois da observação de síndromes de deficiência em animais e aves domésticas. Há já alguns anos, ficou estabelecido que o Se também é essencial para os seres humanos e, em casos extremos de deficiência, ocorre a morte. A Província de Kesham, na China, é o exemplo mais notável, onde uma cardiomiopatia associada a uma baixa ingestão de Se tem sido descrita em crianças e mulheres jovens. Nos tecidos animais o Se mostra ser um elemento essencial a vários níveis: é elemento estrutural de várias proteínas, está implicado no transporte de electrões nas células e é um componente essencial da enzima glutatião peroxidase, cuja função é proteger as células dos efeitos prejudiciais das reacções oxidativas.

Também existem algumas evidências de que o selênio tenha propriedades anti-carcinogénicas, provavelmente devido à sua mediação dos efeitos anti-oxidantes. Em condições de toxicidade, os rins e o fígado são os órgãos que apresentam modificações histopatológicas mais acentuadas, em relação a outros tecidos. Apesar do rápido desaparecimento do organismo o Se causa graves danos ao fígado e aos rins, devido à grande assimilação por parte destes órgãos.

Não há necessidades reconhecidas de Se para as plantas, contudo, elas acumulam o elemento.

Selénio nos sistemas aquáticos

No que diz respeito, especificamente, aos ecossistemas aquáticos, o selênio pode ocorrer nos seus quatro estados de oxidação.

O Se elementar (Se^0) é insolúvel na água e é absorvido pelos organismos aquáticos apenas numa percentagem muito baixa, pelo que o perigo de intoxicação pelo Se^0 é relativamente pequeno.

O selenato (Se^{+6}) e o selenito (Se^{+4}) são, de um modo geral, as formas predominantes em águas bem oxigenadas e ambas têm um potencial tóxico para os organismos aquáticos.

Os selenetos (Se^{-2}) podem ocorrer tanto na forma orgânica como na forma inorgânica. Os selenetos inorgânicos formam-se em condições de anaerobiose, originando complexos insolúveis que precipitam e, portanto, representam apenas um perigo mínimo no que respeita a toxicidade. Os selenetos orgânicos são formados pela assimilação e redução do Se inorgânico (particularmente na forma de selenitos) pelos organismos produtores, que sintetizam compostos orgânicos substituindo o S pelo Se. Estes compostos orgânicos de selênio são libertados na água e nos sedimentos após a morte e decomposição do organismo que os continha. Os organoselenetos representam um perigo muito maior que as outras formas de Se, no que diz respeito à toxicidade directa e aos efeitos na reprodução das diversas espécies (Canton e Van Derveer, 1997).

Nos ecossistemas aquáticos o selênio dissolvido pode ter três destinos diferentes:

1. manter-se livre em solução;
2. ser absorvido ou ingerido por organismos;
3. formar complexos com matéria particulada e precipitar.

A formação de complexos com a matéria particulada e posterior precipitação, parece ser o que acontece com mais frequência. Por esta razão, a toxicidade crónica que por vezes se verifica nos organismos aquáticos em sistemas poluídos por este elemento, sucede, principalmente, através dos alimentos que os organismos ingerem. O Se depositado nos sedimentos entra na cadeia alimentar através dos organismos bentónicos. Os peixes e as aves que se alimentam dos macro-invertebrados absorvem o metal que é depois transferido para os seus ovos, provocando uma eclosão reduzida e dando origem a problemas de teratogénese (Adams et al, 1997). Naturalmente, o grau de absorção e assimilação do selénio pelos organismos aquáticos, num dado local, é função de factores específicos presentes que afectam o destino e a biodisponibilidade do elemento. A compreensão da química do selénio em ambientes lóticos e lênticos, bem como os factores que controlam a conversão das formas inorgânicas nas formas orgânicas, mais tóxicas, é essencial para avaliar os riscos ecológicos do selénio. Uma das principais diferenças reside no facto de sistemas de água corrente não converterem o selenato e o selenito em formas de organo-selénio com tanta eficácia como o fazem os sistemas lênticos.

5. Petróleo

Página intencionalmente em branco

Objectivos de aprendizagem

Após o estudo do quinto capítulo o leitor deverá estar habilitado a:

- Identificar a terminologia utilizada;
- Identificar as principais causas de poluição ambiental por petróleo;
- Compreender e explicar a génese do petróleo;
- Descrever os principais componentes do petróleo;
- Relacionar a composição química do petróleo com os seus efeitos tóxicos;
- Identificar as principais fontes de hidrocarbonetos de petróleo que contribuem para a contaminação dos ecossistemas aquáticos;
- Avaliar a importância das fontes contributivas de petróleo para o ambiente aquático;
- Descrever o processo de desgaste do petróleo e suas consequências;
- Analisar a problemática da toxicidade do petróleo no ambiente aquático;
- Evidenciar o destino de um derrame de petróleo consoante o tipo de ecossistema aquático em que ele ocorra.

Página intencionalmente em branco

Introdução

De uma maneira geral, todos nós conhecemos o petróleo e estamos conscientes da sua utilidade, em particular como fonte de energia. Na verdade, a sua utilização data dos tempos bíblicos, embora nessa altura este composto não fosse explorado activamente, pois a tecnologia para tal não existia. Pequenas nascentes naturais de petróleo foram, desde há séculos, uma fonte de betume*, material utilizado na construção das cidades antigas. Para além disso o petróleo empregava-se para impermeabilizar navios, para embalsamar, para tratar o cabedal e até mesmo na medicina tinha utilidade. Em meados do século XIX apareceram as refinarias e foi então possível separar vários componentes do petróleo bruto permitindo, desta forma, o seu emprego em novas utilizações. Durante várias décadas o petróleo foi usado na iluminação. Contudo, isto só foi possível quando se conseguiu separar o queroseno dos outros compostos do crude. A invenção do motor de combustão interna, já no final do século XIX, e a sua rápida adopção à maioria dos meios de transporte, tornaram o petróleo indispensável como combustível e, a partir de então, o seu consumo aumentou de forma constante. Hoje o petróleo é responsável por cerca de 40% da produção de energia a nível mundial (UN, 1991) e, na sua forma refinada, continua a ter bastantes utilizações, tais como a manufactura de materiais sintéticos, de que os plásticos são um bom exemplo. Os seus resíduos asfálticos ainda se usam como materiais de construção.

*Material semi-sólido que resulta após evaporação dos componentes mais voláteis do petróleo bruto.

A tabela 5.1 sintetiza as principais utilizações do petróleo na sociedade actual.

Tabela 5.1 – Principais utilizações do petróleo na economia mundial em 1988

Sector económico	% de utilização
Transportes	52
Indústria	22
Residências / Comércio	11
Electricidade	6
Outros	9

Fonte: OECD (1989)

Uma vez que o petróleo é extraído de locais que estão longe dos sítios onde ocorre o seu consumo, ele tem que ser transportado, na sua forma bruta ou refinada, em quantidades suficientes para suprir a procura. As formas de transporte mais correntes são os navios-tanque (petroleiros) que cruzam todos os dias os oceanos, as condutas terrestres e as submarinas. A utilização generalizada do petróleo, a sua refinação e o seu transporte, levam a que este composto atinja o ambiente com maior frequência do que seria desejável, causando graves problemas de poluição.

A poluição do ambiente marinho tem sido a que mais atenção tem despertado no público em geral, não só porque é, quase sempre, no mar que acontecem acidentes de grandes proporções, envolvendo navios petroleiros ou plataformas de exploração, como também porque as imagens transmitidas pelos meios de comunicação social são, de alguma forma, dramáticas e alarmantes. Porém, a poluição por petróleo também atinge os estuários e os ecossistemas de água doce, causando prejuízos graves. A poluição nos sistemas terrestres é geralmente localizada, embora possa atingir os cursos de água (consoante a extensão do derrame e por escorrência). Este tipo de poluição sucede pelo derrame do produto em rama ou por qualquer dos seus produtos refinados. No mar, os derrames são causados por acidentes envolvendo um ou mais navios, por acidentes em plataformas de perfuração ou devido à explosão de um poço durante a sua exploração. Em terra, eles podem ocorrer por diversas razões, mas os eventos de maiores dimensões devem-se, quase sempre, a rupturas de condutas ou explosões.

Porém, nem só os acidentes são responsáveis pelas entradas de petróleo no ambiente. No meio marinho, as entradas naturais devem-se a pequenas infiltrações submarinas, especialmente devido a tremores de terra e erosão das rochas sedimentares, causada pelas correntes profundas. Em paralelo, as actividades humanas contribuem para estas entradas com um número mais elevado de razões. Além dos acidentes anteriormente mencionados, a produção ao largo da costa introduz petróleo no meio marinho através da descarga das águas de produção*, de derrames devido à corrosão das condutas submarinas, das descargas operacionais dos navios-tanque, das operações nos terminais, das operações nas chamadas docas secas e dos derrames de *fuel* de navios, durante o seu abastecimento. Em terra, diversas operações industriais contribuem para a adição de petróleo para o ambiente, assim como a ocorrência de acidentes e ainda a deposição atmosférica, que também atinge os ecossistemas aquáticos.

*As descargas associadas com a água de produção podem variar de, virtualmente, zero até cerca de 80% do volume do petróleo produzido, dependendo de, por exemplo, se a água de injeção é usada para ajudar a extraír o petróleo.

Se bem que a poluição pelo petróleo, ou pelos seus produtos de refinaria, seja um problema grave tanto para os ecossistemas de água doce como para os de água salgada, o facto é que alguns aspectos associados a este tipo de poluição, como sejam a extracção ao largo da costa e o uso de grandes navios para o seu

transporte, estão tipicamente associados com o ambiente marinho. Pelo que já se disse, e porque muitos outros aspectos da poluição por petróleo são igualmente relevantes para ambos os ecossistemas, este capítulo incidirá sobre os problemas no meio marinho. Os estuários e outras águas costeiras, merecem, contudo, uma atenção especial sempre que se trate de problemas de poluição, visto que comportam um interesse primordial para uma grande variedade de actividades humanas. Como foi referido no início do manual, estes ecossistemas são também dos mais produtivos pelo que, muitas vezes, o contraste entre os nossos interesses e a obrigação de os proteger e manter como recurso valioso que são, torna-se evidente. Convém não esquecer que muitas actividades relacionadas com o petróleo são efectuadas em estuários ou muito próximo deles, e por isso, estes ecossistemas muitas vezes recebem pesadas cargas deste tipo de poluição.

Como se forma o petróleo?

O petróleo é formado a partir de material orgânico que sedimentou no fundo dos mares, milhões de anos atrás, tendo sido coberto por camadas sedimentares e enterrado a grandes profundidades. O processo de formação é muitíssimo lento e, embora não se saiba exactamente como se formaram os depósitos que hoje encontramos, uma sequência de acontecimentos poderá ser aquela que a seguir se descreve:

1. Sedimentação do material orgânico
2. Metamorfose
3. Migração

Sedimentação

Material orgânico diverso que, por algum motivo, não foi decomposto, assenta no fundo dos oceanos e é incorporado nos sedimentos. Uma das razões por que nem todo o material orgânico é decomposto, levando ao início do processo de formação do petróleo, pode ser o facto de, em sistemas altamente produtivos, a PPL exceder a velocidade de oxidação do carbono, provocando o aumento da velocidade de sedimentação. Noutros sistemas, onde existam águas profundas estagnadas, podem desenvolver-se condições anóxicas que retardam bastante a oxidação do carbono dos detritos. Uma outra hipótese será, ainda, a produção

de compostos refractários de carbono que, por isso mesmo, são de oxidação difícil. Qualquer que seja a razão, o facto de este material orgânico se depositar no fundo dos oceanos e aí permanecer durante um período de tempo suficiente para ser enterrado nos sedimentos, é o primeiro passo na génese do petróleo. Após ser enterrado nos sedimentos, a oxidação aeróbia desse material torna-se praticamente impossível, uma vez que, de um modo geral, o nível de oxigénio desce para zero, abaixo de uma profundidade de alguns centímetros. Assim, o material orgânico pode ser acumulado nos sedimentos ao longo de muitos anos.

Metamorfose

Uma vez enterrado nos sedimentos esse carbono orgânico acabará por ser incorporado em rochas sedimentares como os xistos argilosos, os arenitos ou as rochas carbonatadas. Sob condições de elevadas temperaturas e pressão, durante longos períodos de tempo, esse carbono é lentamente transformado, originando uma complexa mistura de hidrocarbonetos. Deste modo, o petróleo forma-se na ausência de oxigénio, sob a influência de condições físicas (elevadas temperaturas e elevada pressão) e químicas (é possível que a presença de catalisadores seja importante) que são peculiares às rochas sedimentares, enterradas a grandes profundidades.

Migração

Pela análise de rochas sedimentares verifica-se que, na sua composição, a concentração de carbono orgânico é muito baixa. Esta observação levanta alguns problemas quanto ao local da génese de depósitos de petróleo que apenas pode ser explicada pelo facto do composto não ser formado nos mesmos locais onde é encontrado. Quer isto dizer que haverá algum mecanismo que leva o petróleo recém-formado a migrar para locais afastados das rochas de origem, formando depósitos concentrados. Os mecanismos desta migração não são ainda conhecidos, embora se pense que, uma vez formado o petróleo líquido, ele tenha tendência para subir, atravessando materiais porosos que formam a crosta terrestre. Esta ascensão terminaria quando o petróleo encontrasse uma camada rochosa impermeável, ficando assim aprisionado. O mecanismo de migração parece bastante razoável sendo ainda reforçado pelo facto de os depósitos de petróleo estarem, muitas vezes, cobertos por bolsas de gás (menos denso que o petróleo) e, invariavelmente, terem por baixo um lençol

de água (mais densa que o petróleo). A associação de gás e água com o petróleo reflecte a tendência que as substâncias fluidas apresentam para ascender, através de materiais porosos até encontrarem um substrato impermeável que as detenha. Este tipo de migração não é, portanto, uma propriedade única do petróleo.

O petróleo é, talvez, a mistura natural mais complexa no nosso planeta. Na sua constituição predominam os hidrocarbonetos (50 a 98%) sendo a parte restante constituída por outras substâncias como o enxofre, o nitrogénio, compostos contendo oxigénio ou metais como o níquel, o vanádio, o ferro e o cobre.

Composição do petróleo

Embora todo o petróleo seja formado da mesma maneira, a partir de material orgânico, a sua composição pode apresentar grandes variações nas diferentes zonas do mundo onde é encontrado. Estas variações vão depender, em parte, da idade do petróleo, das condições da sua formação, dos materiais que nele são naturalmente incorporados, etc. Os seus componentes podem ocorrer na fase gasosa — gás natural; na forma líquida — crude ou petróleo em rama; na forma sólida ou semi-sólida — o alcatrão ou pez, muitas vezes associado a arenitos. No seu conjunto, estes três materiais compreendem centenas de espécies moleculares que variam em complexidade e peso. O hidrogénio e o carbono são os elementos mais importantes e prevalentes do petróleo. Os hidrocarbonetos do petróleo agrupam-se em quatro classes distintas:

1. Alcanos (também designados por parafinas)

São constituídos por um ou mais átomos de carbono em cadeias lineares ou ramificadas. Os átomos de carbono estão ligados a 4 átomos de hidrogénio ou a outros átomos de carbono. Os alcanos mais simples são o metano, o etano e o propano que contêm, respectivamente, 1, 2 e 3 átomos de carbono (Fig.5.1).

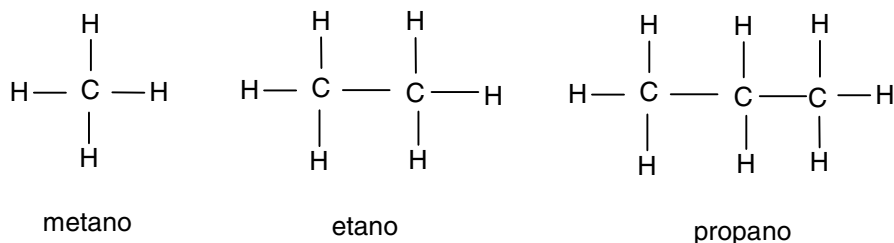


Figura 5.1 – Estrutura dos alcanos mais simples

Existem alcanos cuja cadeia de carbono pode ser maior, como o butano, com quatro átomos de carbono (C_4H_{10}), ou o pentano, com cinco átomos de carbono (C_5H_{12}). O mesmo composto pode existir em diferentes configurações, citando, por exemplo, o caso do isobutano (Fig.5.2).

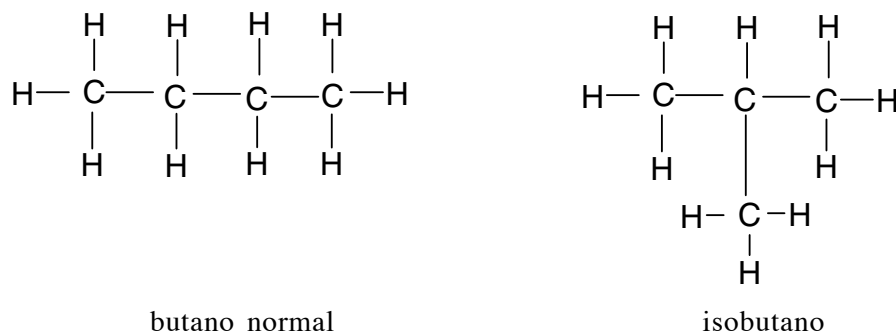


Figura 5.2 – Configurações diferentes para o mesmo composto

Quando as configurações das cadeias de átomos de carbono se apresentam lineares, os compostos são designados alcanos normais ou de cadeia linear. As outras configurações, ou isômeros, designam-se por alcanos ramificados. A fórmula geral dos alcanos é C_nH_{2n+2} . São compostos saturados, isto é, não apresentam ligações duplas ou triplas. Os alcanos com menos de 5 átomos de carbono são gasosos à temperatura ambiente. Alcanos com 5 a 15 átomos de carbono na sua constituição são, geralmente, líquidos e aqueles que têm mais de 15 átomos de carbono são sólidos, à temperatura ambiente. Os alcanos formam a maior parte dos hidrocarbonetos do petróleo.

2. Cicloalcanos

Estes compostos são parecidos com os alcanos mas a cadeia de carbono, em vez de ser linear ou ramificada, forma um anel fechado. A fórmula geral dos cicloalcanos é C_nH_{2n} . Não apresentam ligações duplas ou triplas, isto é, são compostos saturados. A sua designação química deriva da dos alcanos acrescentada do prefixo *ciclo-* (Fig.5.3). Estes compostos são insolúveis em água, aliás como todos os hidrocarbonetos, e as suas densidades e pontos de ebulição são ligeiramente mais elevados que as dos correspondentes alcanos, devido à forma em anel das moléculas.

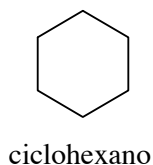
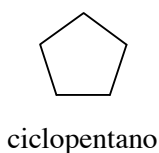


Figura 5.3 – Estruturas do ciclopentano e do ciclohexano
Note que cada vértice representa um grupo CH_2

3. Aromáticos

Os compostos aromáticos são caracterizados por conterem um ou mais anéis de benzeno (o composto aromático mais simples) na sua estrutura. O benzeno é composto por seis átomos de carbono numa estrutura em anel na qual os átomos de carbono estão unidos por ligações híbridas. Estes compostos aromáticos são os hidrocarbonetos mais tóxicos do petróleo e estão presentes em, virtualmente, todos os petróleos brutos e produtos refinados. Muitos compostos aromáticos apresentam um certo grau de solubilidade na água, aumentando assim o perigo de intoxicação para os organismos aquáticos. Muitos deles apresentam efeitos carcinogénicos. São compostos insaturados e os mais simples que se podem encontrar no petróleo são o benzeno, o tolueno e o naftaleno (Fig. 5.4).

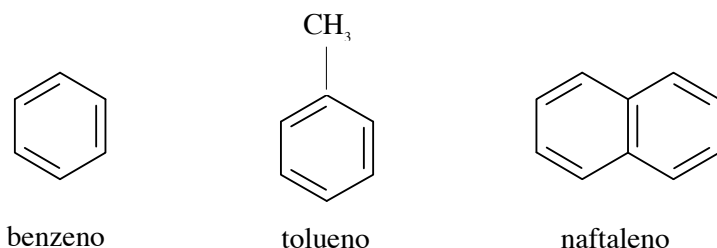


Figura 5.4 – Os três compostos aromáticos mais simples que se podem encontrar no petróleo. Atente no carácter de ressonância destes compostos.

4. Alcenos

São hidrocarbonetos caracterizados por possuírem na sua cadeia carbonada pelo menos uma ligação dupla. Os alcenos têm a fórmula geral C_nH_{2n} sendo

gases à temperatura ambiente aqueles que contêm de 2 a 4 átomos de carbono e líquidos quando a sua cadeia apresenta 5 ou mais átomos de carbono. O primeiro membro desta família é o etileno (Fig. 5.5).

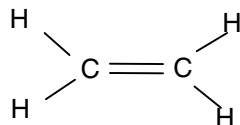


Figura 5.5 – Etileno

Os alcenos não fazem parte da composição do petróleo bruto, mas são muitas vezes formados em grandes quantidades durante a pirólise, ou craque, do crude. São, de um modo geral, mais tóxicos que os alcanos mas menos tóxicos que os compostos aromáticos.

As quatro classes de hidrocarbonetos descritas ocorrem em diferentes proporções nos vários crudes e nos produtos refinados; as proporções relativas em que estão presentes determinam as propriedades físicas e químicas desses materiais.

Desgaste do petróleo

Sempre que há um derrame de petróleo nos ecossistemas aquáticos inicia-se uma série de processos que modificam a sua composição. Ao conjunto destas alterações dá-se o nome de **desgaste**. O desgaste do petróleo ocorre em várias fases:

1. Expansão e deriva
2. Evaporação
3. Dissolução
4. Dispersão
5. Oxidação fotoquímica
6. Emulsificação de água no petróleo
7. Degradação microbiana

8. Adsorção a material particulado em suspensão
9. Ingestão por organismos
10. Sedimentação

A figura 5.6 representa o conjunto de processos físicos e químicos a que o petróleo está sujeito, após libertação no ambiente marinho.

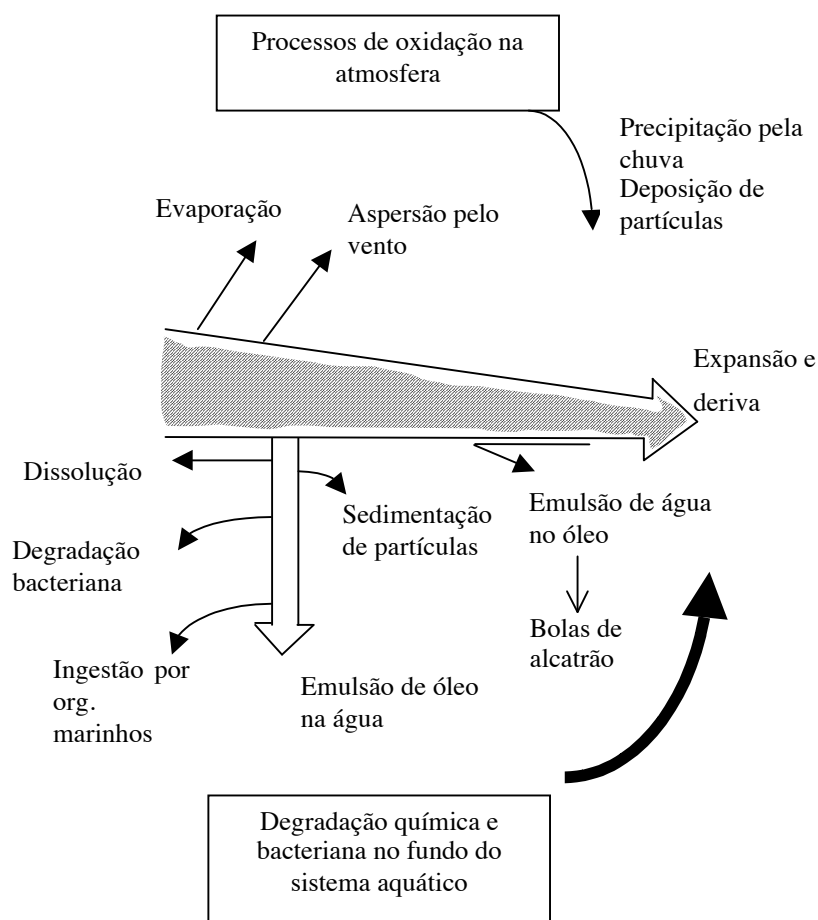


Figura 5.6 – Principais processos físicos, químicos e biológicos que comandam o destino da poluição por petróleo (Adaptado de Carlberg, 1980)

1) **Expansão e deriva** — este é o processo pelo qual o petróleo se espalha sobre a água, aumentando a área de superfície total do derrame. Este primeiro

processo irá influenciar a evaporação e a dissolução. Uma vez formada a mancha superficial de petróleo, ela pode ser transportada pelo vento e pelas correntes. O grau de expansão é directamente influenciado pela viscosidade do produto derramado e pelas condições ambientais, como, por exemplo, turbulência da água, velocidade do vento e presença de gelo.

2) **Evaporação** — o processo mais importante, no desgaste do petróleo, durante as primeiras 24 a 48 horas após o derrame, é a evaporação. Ela reduz o volume do petróleo que permanece na água e é importante na dissipação das fracções de peso molecular mais baixo, que são as mais voláteis. Se o derrame for de gasolina, o processo de evaporação será responsável pelo desaparecimento total do composto, enquanto que se o derrame for de petróleo em rama, a evaporação poderá ser responsável por apenas 30% - 50% das perdas do composto. As perdas por evaporação dependem de um número de factores, dos quais os mais importantes são:

- a) a composição do composto derramado e as suas propriedades físicas;
- b) a área de superfície do derrame e sua espessura;
- c) a velocidade do vento e o estado de turbulência do mar;
- d) a temperatura da água e a temperatura do ar;
- e) a intensidade da radiação solar.

3) **Dissolução** — este processo pode ter consequências biológicas importantes. O grau de dissolução do petróleo na água depende do local onde o derrame se dá. Se o derrame for sub-superficial devido, por exemplo, à ruptura de uma conduta submarina, a dissolução dos componentes aromáticos de baixo peso molecular, aumenta. À medida que o petróleo derramado sub-superficialmente ascende à superfície, os compostos aromáticos de baixo peso molecular, como o benzeno, são particionados na coluna de água e quase removidos na totalidade da massa de petróleo quando esta atinge a superfície. Em geral, as fracções mais leves são mais solúveis em água do que as fracções mais pesadas e os compostos aromáticos são mais solúveis que os alcanos.

4) **Dispersão** — quando o derrame é superficial, o processo de dispersão é o mais importante no fraccionamento e desaparecimento da mancha de petróleo. A turbulência da água do mar tem uma influência directa na dispersão das gotículas de petróleo, embora o processo também ocorra em mares calmos. A dispersão está igualmente relacionada com as características do petróleo derramado: quanto mais denso for o composto, mais fácil é a formação de pequenas gotas e mais importante será a dispersão. Como consequência deste processo de desgaste, verifica-se um aumento da área de superfície exposta,

permitindo uma maior dissolução dos compostos aromáticos de baixo peso molecular.

5) **Oxidação fotoquímica** — Na presença de oxigénio e luz solar os compostos orgânicos podem ser oxidados por mecanismos fotoquímicos. A velocidade das reacções de foto-oxidação vão estar dependentes do comprimento de onda, mas a turbidez e a concentração de matéria particulada em suspensão, também afectam este processo, principalmente no que diz respeito aos compostos de peso molecular mais elevado. Como resultado destas reacções, são produzidos compostos oxigenados como os ácidos carboxílicos, as cetonas, os fenóis e os álcoois. Qualquer deles é, em geral, mais solúvel que os hidrocarbonetos, mas, por vezes, também são mais tóxicos para os organismos.

6) **Emulsificação** — a emulsificação envolve a dispersão de gotas de água no seio da massa oleosa. À medida que a percentagem de água aumenta, as características do material derramado vão-se modificando. Numa mistura máxima de água no petróleo (75% a 80% de água na mancha derramada) a emulsão toma o nome de “mousse” e apresenta um grande aumento de viscosidade, de volume e de densidade. Nesta fase, devido às propriedades das mousses, as operações de limpeza tornam-se mais difíceis.

7) **Degradação microbiana** — cerca de 90 espécies de bactérias e fungos são capazes de subsistir no petróleo e, portanto, degradá-lo (Laws, 1993), mas não existe uma espécie única capaz de levar esta degradação a bom termo, uma vez que os componentes do petróleo bruto englobam uma complexa variedade de hidrocarbonetos. Após um derrame, o crescimento bacteriano é lento pelo que a importância deste processo de desgaste do petróleo, durante os primeiros dias, é relativo. A degradação bacteriana pode tornar-se significativa nas semanas subsequentes, quando a concentração destes organismos decompositores de hidrocarbonetos atinge uma concentração de 5×10^7 /litro aproximadamente (Laws, 1993). O estado em que o petróleo se encontra presente é importante. Assim, as emulsões produzidas de forma natural são mais facilmente degradadas pelos microrganismos, assim como o são os hidrocarbonetos associados a partículas. Isto acontece porque, em qualquer destas duas fases, a área de contacto do petróleo com o ambiente no qual estão estes organismos decompositores, se encontra aumentada. Factores como a salinidade, o vento, o movimento das ondas, a temperatura e a luz solar, influenciam não só o crescimento e metabolismo deste tipo de biota, como também modificam o estado e a natureza física e química do petróleo. De entre os factores que, de um modo geral, influenciam de forma positiva, a degradação microbiana, destaca-se: o aumento da temperatura (a oxidação é mais rápida no intervalo de 15 °C a 35 °C (Carlberg, 1980)), o aumento da disponibilidade de oxigénio e o de nutrientes. Como factores limitantes podem enumerar-se a disponibilidade de nitrogénio e de fósforo inorgânico, a temperatura, a

concentração de oxigénio e ainda o grau de dispersão do petróleo. Alterações em qualquer destes factores influenciam, de forma substancial, a velocidade de degradação efectuada por eles.

8) **Adsorção** — a adsorção do petróleo à matéria particulada em suspensão, é um mecanismo importante para a dispersão e remoção do petróleo das águas superficiais. A adsorção pode ser um mecanismo eficiente para a sedimentação.

9) **Ingestão por organismos** — além da biodegradação promovida pelas bactérias e fungos, a solubilização de alguns hidrocarbonetos, os de baixo peso molecular, pode levar a que organismos sub-superficiais, incluindo organismos bentónicos, ingiram uma quantidade de compostos, sempre difícil de determinar.

10) **Sedimentação** — a sedimentação é mais ou menos rápida, consoante o tipo de petróleo derramado. Petróleos mais espessos tendem a sedimentar mais depressa. A temperatura também influencia a sedimentação que será mais rápida quando a temperatura for baixa. Devido aos processos de desgaste anteriormente explicados e à adição de partículas de água, a densidade do petróleo derramado vai aumentando e a sedimentação torna-se um processo efectivo. Os resíduos mais densos resultantes deste processo de desgaste podem formar massas compactas e semi-sólidas, dando origem a pequenas bolas de alcatrão. Estas bolas podem ser importantes na poluição crónica das praias e de ambientes pelágicos. Algumas delas podem ser ingeridas pelos peixes e metabolizadas ou, em alternativa, ser excretadas sem modificações. Podem, ainda, ser transferidas através da cadeia alimentar.

Em conclusão, sempre que há um derrame de petróleo, um conjunto de processos físicos, químicos e biológicos concorrem para a degradação do composto, alterando-lhe as propriedades e o seu aspecto original. No seu decurso há a formação de novos compostos, por vezes com propriedades tóxicas acrescidas, e uma variedade de consequências ambientais que, a seguir, tentaremos analisar.

Petróleo refinado

Quando se fala de poluição pelo petróleo inclui-se tanto a poluição causada pelo petróleo bruto como pelos seus produtos refinados. Por esta razão, é conveniente saber um pouco sobre o processo de refinação e sobre os compostos daí resultantes.

A técnica básica de refinação apoia-se no conhecimento de que os diversos componentes do petróleo em rama apresentam pontos de ebulição que lhes

são característicos e, portanto, podem ser separados por destilação. Como, de um modo geral, os hidrocarbonetos têm pontos de ebulição mais elevados consoante aumenta o seu tamanho molecular, a destilação permite separar a mistura em fracções de peso molecular semelhante (destilação fraccionada). Pode dizer-se que o processo é simples. O petróleo bruto é aquecido numa sequência de temperaturas que aumentam progressivamente e as diversas fracções que se separam são recolhidas. A tabela 5.2 indica as diferentes fracções que é possível recolher durante a destilação do petróleo, às diferentes temperaturas.

Tabela 5.2 – Fracções de refinaria do petróleo bruto

	Temperatura de ebulição (aproximadamente) °C	Tamanho molecular das fracções
Gases do petróleo	30	C ₃ - C ₄
Gasolina leve, benzina*	30 - 140	C ₄ - C ₆
Nafta	120 - 175	C ₇ - C ₁₀
Queroseno	165 - 200	C ₁₀ - C ₁₄
Gasóleo (diesel)	175 - 365	C ₁₅ - C ₂₀
<i>Fuel</i> e resíduos	350	C ₂₀ +

* Benzina = benzeno com impurezas

Fonte: Clark (1986)

A gasolina leve é a base para o fabrico da gasolina que se usa nos veículos a motor. Com a utilização crescente do automóvel, as necessidades de gasolina aumentaram muito, relativamente aos outros produtos extraídos do petróleo e excederam a quantidade que podia ser obtida pelo simples processo da destilação fraccionada. Por esta razão as refinarias passaram a utilizar processos catalíticos, sem que abandonassem a destilação, para obterem um rendimento de fracções moleculares entre C₃ e C₄ mais elevado. O craque dos hidrocarbonetos de peso molecular mais elevado permite obter as fracções desejadas e suprir o mercado com as quantidades exigidas.

A nafta, a terceira fracção obtida na destilação, é utilizada nas indústrias petroquímicas. O queroseno tem diversas utilizações como combustível, nomeadamente na iluminação. O gasóleo usa-se em diversos motores apropriados para a utilização deste combustível. O *fuel*, uma fracção líquida

de hidrocarbonetos relativamente pesados, alimenta navios e fábricas e as fracções de peso molecular mais elevado são utilizadas para outras aplicações, como por exemplo, para a produção de alcatrão.

No que diz respeito à poluição das águas, é de notar que os vários produtos da refinação do petróleo apresentam diferentes graus de toxicidade para os organismos. Assim, um derrame de 300 toneladas de gasolina num corpo de água causará efeitos diferentes na vida aquática, em relação a um derrame de petróleo bruto ou de *fuel*, da mesma magnitude. A toxicidade dos hidrocarbonetos está directamente relacionada com a sua resistência à degradação e com a sua tendência e facilidade de incorporação nos diversos compartimentos do ecossistema. Em última análise, todos os componentes do crude são degradáveis por bactérias, embora a velocidades diferentes. Os compostos mais pequenos, de cadeia linear ou ramificada, são os que se degradam mais depressa, enquanto que os compostos cíclicos são os mais lentos. Compostos de elevado peso molecular têm tendência a formar bolas que, por apresentarem uma pequena superfície em relação ao volume, sofrem uma degradação extremamente lenta.

Transporte do petróleo e Adições ao ambiente

A exploração das jazidas de petróleo e a sempre crescente necessidade deste composto obrigam ao seu transporte através dos oceanos, tanto na forma bruta como dos seus derivados, após refinação. Os acidentes com navios-tanque e em plataformas de perfuração ao largo da costa são eventos imprevisíveis, mas quase sempre espectaculares pela sua dimensão e quantidade de petróleo derramado. De todos os acidentes ocorridos até hoje, os de maiores proporções terão sido

- **1967** – *Torrey Canyon*: 117.000 toneladas de crude atingiram as costas do Sul de Inglaterra e França após o acidente deste petroleiro;
- **1969** – *Santa Barbara*: o acidente nesta plataforma de exploração deu origem a um derrame de 10.000 toneladas de petróleo ao largo da costa Sul da Califórnia;
- **1970** – *Arrow*: 9.500 toneladas de *fuel* foram derramadas por este navio, em Chedabucto Bay, Nova Escócia;
- **1976** – *Argo Merchant*: 26.000 toneladas de *fuel* foram derramadas ao largo da costa de Rhode Island, EUA;

-
- **1976** – *Monte Urquiola*: 110.000 toneladas de crude, das quais cerca de 40.000 toneladas se espalharam nas águas costeiras, ao largo de La Coruña, Espanha, após o acidente do petroleiro;
 - **1977** – *Ekofisk*: explosão do poço de petróleo no Mar do Norte; 20.000 a 30.000 toneladas de petróleo espalharam-se durante os 7 dias de trabalhos necessários para controlar o acidente;
 - **1978** – *Amoco Cadiz*: 230.000 toneladas de crude foram derramadas pelo navio quando o acidente se deu no Canal da Mancha;
 - **1979** – *Atlantic Empress* e *Aegean Captain*: 300.000 toneladas de crude espalharam-se no oceano quando os dois navios chocaram debaixo de uma tempestade a Este de Tobago;
 - **1979** – *Ixtoc I*: um poço de petróleo ao largo da costa do México explodiu; nove meses foi o tempo necessário para se conseguir selar a jazida; durante esse tempo 500.000 toneladas de petróleo foram lançadas no Golfo do México;
 - **1983** – *Castillo de Belver*: cerca de 250.000 toneladas de petróleo foram libertadas no mar quando o petroleiro se incendiou e se partiu ao largo do Cabo da Boa Esperança;
 - **1988** – *Piper Alpha*: a plataforma de exploração de petróleo e gás natural, situada no Mar do Norte, explodiu causando a morte a 167 pessoas; perante a perda de tantas vidas, o impacte ambiental deste acidente nunca foi convenientemente avaliado;
 - **1989** – *Exxon Valdez*: 35.000 toneladas de petróleo espalharam-se por Prince William Sound, EUA.

A década de 90 também tem sido rica em acidentes, causando graves problemas ambientais. Alguns dos mais recentes estão assinalados na tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Acidentes relacionados com o transporte do petróleo na década de 90

Ano	Local do acidente	Petróleo derramado aproximadamente (t)	
1993	Reino Unido	84.000	acidente com petroleiro
1993	Bélgica	24.000	acidente com petroleiro
1994	Portugal	2.000	acidente com petroleiro
1994	Rússia	270.000	rebetamento de uma conduta
1996	Reino Unido	40.000	acidente com petroleiro
1997	Japão	5.000	acidente com petroleiro
1997	Japão	13.400 (?)	acidente com petroleiro

Contudo, nem só os acidentes com navios e plataformas de exploração contribuem para as entradas antropogénicas de petróleo para os ecossistemas marinhos. A tabela 5.4 mostra a importância relativa das principais fontes de hidrocarbonetos de petróleo para o mar. Pela análise desta tabela verifica-se que cerca de 5 milhões de toneladas de hidrocarbonetos de petróleo atingem os oceanos todos os anos. Naturalmente que os valores apresentados são apenas uma estimativa, pois não é possível prever a ocorrência de acidentes com petroleiros ou, de qualquer outra forma, relacionados com a indústria do petróleo. De notar, todavia, que a biossíntese de hidrocarbonetos ultrapassa largamente o valor anterior. Estimativas sobre a produção de hidrocarbonetos pelo *fitoplâncton* marinho e pelas plantas terrestres (os quais são transportados para o mar pela acção da chuva) são inevitavelmente vagos (Clark, 1986). Os hidrocarbonetos provenientes da biossíntese apresentam uma constituição diferente dos hidrocarbonetos fósseis e os seus efeitos sobre a vida aquática podem, em consequência desse facto, ser diferentes.

Analisemos algumas das fontes contributivas de petróleo para o ambiente marinho para além dos acidentes.

Tabela 5.4 – Principais fontes de hidrocarbonetos de petróleo para o mar
(milhões de toneladas por ano)

	Indústria do petróleo	Outras	Total
Transporte			
Operações com petroleiros	0,60		
Acidentes com petroleiros	0,30		
Estaleiros	0,25	?	
Outras operações dos navios		0,12	
Outros acidentes com navios		0,10	
	1,15	0,22	1,37
Instalações fixas			
Produção de petróleo ao largo	0,06		
Refinarias de petróleo costeiras	0,06		
Carregamento de terminais	0,001		
	0,12		0,12
Outras fontes			
Resíduos industriais		0,15	
Resíduos municipais		0,30	
Escorrência urbana		0,40	
Escorrência dos rios		1,40	
Precipitação atmosférica		0,60	
Nascentes naturais		0,60	
(sub-total)		3,45	
	1,27	3,67	4,94
Biossíntese de hidrocarbonetos			
Produção pelo <i>fitoplâncton</i>		26.000	
Precipitação atmosférica		100 - 4.000	

Fonte: Clark (1986)

Operações dos petroleiros

Os petroleiros transportam crude a partir das principais áreas de produção (Médio Oriente, Nigéria, Venezuela e Indonésia) para os países de maior consumo na América, na Europa e para o Japão. Cerca de 80% do petróleo transportado nestes navios-tanque é petróleo em rama, sendo o restante constituído por produtos refinados. Depois da entrega da matéria prima no país de destino, por razões de navegabilidade, o navio não pode regressar vazio, pelo que se usa a água do mar, como balastro. De regresso ao seu ponto de origem o petroleiro precisa de se apresentar no terminal de carga com os seus tanques vazios e prontos a receber um novo carregamento de petróleo. Isto quer dizer que a água de balastro tem que ser libertada antes do navio chegar ao porto já que a descarga de balastro sujo (água do mar misturada com petróleo que fica agarrado às paredes dos tanques) no porto causaria uma poluição inaceitável. A fim de ultrapassar esta situação era prática corrente, até há poucos anos, lançar o balastro sujo no mar durante a viagem de regresso, e voltar a carregar o navio com balastro limpo. A referida operação lançava nos mares cerca de 0,35% do petróleo correspondente à capacidade de transporte do navio (NAS, 1975) provocando o aparecimento de manchas negras que ficavam a flutuar nos oceanos. Para obviar tal situação foi especificamente regulamentado que seria limitada a concentração de petróleo na descarga a 100 ppm e a quantidade que poderia ser descarregada a 60 litros por cada milha de viagem. Evitava-se assim, a formação de manchas de petróleo no mar, uma vez que sob estas condições ele seria disperso na esteira do navio. No entanto, esta medida legislativa foi apenas parcialmente bem sucedida porque, embora não formando manchas, uma grande quantidade de petróleo continuava a atingir os oceanos. No início dos anos 70 foi então introduzido o método LOT (Load On Top) que veio diminuir de forma significativa o contributo desta fonte de poluição. No processo LOT o navio carrega os seus tanques com água de balastro, após ter entregue a mercadoria e viaja com essa água durante um período de tempo, mais ou menos longo, de modo a permitir que o petróleo nela misturado se separe naturalmente pela diferença de densidades. Quando o petróleo flutua a água subjacente pode ser bombeada para fora do navio levando consigo apenas uma pequena quantidade do composto. O petróleo residual será então combinado com a próxima carga. A técnica LOT tem um potencial de recuperação de 99%, mas em uso operacional a recuperação é, geralmente, de 90% ou menos, dependendo da turbulência do mar, durante a fase de separação (Clark e MacLeod, 1977). Este processo está generalizado mas, infelizmente, não parece ter sido adoptado por todos. Também não é um processo muito apropriado para viagens curtas, pois não há tempo para permitir uma separação efectiva do petróleo da água, após a lavagem dos compartimentos. Na verdade, a única solução realmente efectiva seria a construção de navios com compartimentos a serem utilizados apenas para água

de balastro. Desta maneira, o balastro nunca entraria em contacto com o petróleo e poderia ser lançado ao mar em qualquer altura e sem qualquer risco. Uma solução como esta, porém, iria diminuir a capacidade de carga dos navios e, conseqüentemente, encarecer, de forma substancial, o preço do transporte.

Outras operações dos navios

Nem só os petroleiros utilizam a água do mar como balastro. Todos os outros navios podem ter necessidade de recorrer ao mesmo tipo de operações quando viajam sem carga ou quando as condições de navegabilidade assim o exigem. De uma maneira geral, o balastro é colocado nos tanques de combustível vazios tendo em conta que o espaço específico para este tipo de carga é sempre limitado, pelas razões anteriormente referidas. Quando deixa de ser necessário, o balastro é bombeado para fora do navio, levando consigo resíduos de combustível. Consideradas individualmente, estas adições de compostos de petróleo poderão ser pouco significativas, mas se tomarmos em consideração o volume de tráfego marítimo total, a contribuição destas operações para a poluição das águas, totaliza um valor considerável. Além disto, quando os navios se abastecem nos terminais há sempre pequenas perdas, de combustível ou de petróleo, consoante o caso, que atingem as águas costeiras contribuindo, também, para a adição de hidrocarbonetos ao ambiente. Estas perdas têm por base, muitas vezes, falhas humanas (os tanques atingem a sua capacidade máxima e derramam, ou as mangueiras de abastecimento são desligadas antes de estarem completamente vazias) ou podem ser causadas por falhas técnicas, como sejam a ruptura das mangueiras, das condutas ou dos tanques de armazenamento.

Estaleiros

Periodicamente todos os navios têm que ser levados para os estaleiros a fim de serem limpos e submetidos a operações de revisão e manutenção. Isto é importante porque a acumulação de gases do petróleo coloca o perigo de explosões, para além de que a manutenção do navio ajuda a evitar avarias e acidentes. Estes estaleiros estão, quase sempre, equipados de forma a receberem e tratarem os resíduos resultantes destas operações. Contudo, a sua capacidade de lidar com este tipo de materiais é limitada e como tal implica que, pelo menos as lavagens preliminares, devam ser efectuadas no mar durante o percurso que separa o último porto de recepção e a doca. Hoje já existe um número maior de docas equipadas para a recepção destes resíduos

contaminados, embora alguns obstáculos ainda tenham que ser ultrapassados, nomeadamente:

- as docas têm dificuldade em dar destino às águas contaminadas que recebem porque elas não podem ser utilizadas nas refinarias de petróleo e as estações de tratamento para este tipo de contaminantes são ainda poucas;
- os encargos financeiros deste tipo de tratamento de águas contaminadas recaem unicamente sobre as autoridades portuárias; tentar dividir os custos com a transportadora é difícil, uma vez que a lavagem dos tanques no mar, embora ilegal, é gratuita.

Exploração de petróleo no mar

As plataformas de exploração marítimas também contribuem para as entradas deste composto nos oceanos, seja pela ocorrência de acidentes, seja pela ruptura das condutas submarinas ou ainda pelas suas águas de produção*, como anteriormente se mencionou.

*O petróleo quando é extraído das suas jazidas no mar contém alguma água misturada que deve ser separada antes do produto ser enviado para as refinarias.

Efluentes industriais e urbanos

As refinarias utilizam grandes quantidades de água na sua actividade e, embora nas mais modernas a água não entre em contacto com o petróleo durante o craque dos hidrocarbonetos (craque a vapor), os seus efluentes contêm sempre uma determinada concentração de petróleo. Outras indústrias também libertam efluentes contendo petróleo que pode ser lançado directamente num corpo de água ou, o mais corrente, na rede pública de esgotos. Por seu turno, as águas residuais municipais também contribuem com uma quantidade apreciável de hidrocarbonetos de petróleo (Tabela 5.4) e todos estes efluentes, no seu conjunto, encontram nos oceanos o seu destino final. À rede pública de esgotos chegam não só os efluentes de muitas indústrias, como também as águas provenientes de garagens e estações de serviço de automóveis e grande parte dos materiais arrastados pela água das chuvas*.

*Sempre que chove pode ver-se nas estradas uma iridiscência proveniente de petróleo e gasolina que será arrastada para cursos de água próximos ou para a rede municipal.

Precipitação atmosférica

Os maiores contributos para a existência de hidrocarbonetos na atmosfera são dados pela biossíntese destes compostos e pela combustão incompleta da gasolina ou do gasóleo nos veículos motorizados. É difícil fazer uma estimativa correcta das entradas de hidrocarbonetos a partir da atmosfera, devido à complexa natureza das reacções fotoquímicas e também pelo grande número de compostos que devem ser considerados. Por outro lado, para o estudo de problemas de poluição, é importante distinguir os hidrocarbonetos cuja origem é o petróleo, de outro tipo de hidrocarbonetos. De qualquer forma, a principal etapa para a deposição atmosférica envolve a remoção de material particulado do ar pela chuva. Etapas secundárias envolvem a deposição seca de matéria particulada da atmosfera, depuração de gases pela precipitação e trocas gasosas directas com os oceanos (Doerffer, 1992). A combustão da gasolina e de outros produtos derivados do petróleo, introduz na atmosfera cerca de 68 milhões de toneladas de petróleo por ano (NAS, 1975) dos quais apenas 0,3 milhões de toneladas/ano entram nos oceanos por precipitação (NRC, 1985). Isto implica que, de um modo geral, praticamente todo o petróleo emitido se deposita em terra ou é decomposto fotoquimicamente na atmosfera. Estimativas deste género são sempre difíceis de quantificar, mas fica a noção de que apenas uma pequena percentagem emitida para a atmosfera, devido às nossas actividades, atinge os oceanos através da precipitação.

Toxicologia

Os efeitos tóxicos do petróleo podem ser divididos em duas categorias:

- 1) efeitos associados com o revestimento dos organismos;
- 2) efeitos devido às propriedades tóxicas dos hidrocarbonetos.

Os primeiros estão mais directamente relacionados com os hidrocarbonetos de elevado peso molecular, menos solúveis na água, menos susceptíveis de serem evaporados e que conferem muitas das propriedades de viscosidade ao petróleo, podendo cobrir o corpo tanto de aves aquáticas como de organismos intertidais. A segunda categoria de efeitos tóxicos relaciona-se com os hidrocarbonetos aromáticos (os mais tóxicos), os cicloalcanos e os alcanos que, sendo ingeridos pelos organismos, serão incorporados nos lípidos e noutros tecidos, perturbando o funcionamento normal das actividades biológicas.

Os componentes do crude que são solúveis em água incluem uma variedade de compostos e são tóxicos para um largo espectro de plantas e animais. Ovos,

larvas e formas juvenis são, geralmente, mais sensíveis que os organismos adultos. Em concentrações sub-letais, os constituintes do petróleo causam perturbações fisiológicas e comportamentais. Também podem ser responsáveis pelo desenvolvimento anormal dos organismos e, mesmo não lhes causando a morte de forma directa, são quase sempre responsáveis pela sua morte prematura. Torna-se difícil fazer declarações precisas sobre os efeitos toxicológicos do petróleo, pois a sua composição inclui uma grande variedade de compostos que podem afectar os organismos de maneiras muito diversas. Além disso, durante o processo de desgaste, a composição e propriedades do petróleo também se alteram, aumentando a dificuldade de avaliação dos efeitos tóxicos. Sabe-se, contudo, que os hidrocarbonetos exercem os seus efeitos, em parte ao serem incorporados na camada lipídica que constitui as membranas celulares (Smith, 1972) causando a ruptura das mesmas, em casos extremos ou, simplesmente, alterando as funções da membrana. As enzimas e outras proteínas também são afectadas pelos hidrocarbonetos. Os compostos aromáticos aparecem, mais uma vez, como sendo os mais tóxicos.

Vários factores influenciam a toxicidade de um mesmo petróleo quando este atinge um ecossistema, nomeadamente a natureza desse ecossistema, o tipo de organismos presentes e a sua sensibilidade, a presença de outros compostos tóxicos, a concentração de oxigénio dissolvido, etc. O petróleo trazido para a costa, após um derrame, vai interagir com uma variedade de características costeiras, desde promontórios rochosos de elevada energia até ambientes calmos de baixa energia. Este aspecto ambiental é importante, uma vez que o petróleo sofrerá um desgaste mais rápido em ambientes de elevada energia do que noutros, como lagoas, estuários e sapais, que possuem uma energia menor, indo por isso mesmo sofrer os efeitos deste tipo de poluição, durante períodos mais longos.

Em substratos rochosos o petróleo é rapidamente removido, não só pelo desgaste rápido que sofre como pela acção das ondas que o podem arrastar para outras áreas. Nos estuários e em outras águas costeiras, onde a profundidade é menor que nos oceanos e outros factores determinam a química ambiental, o processo de sedimentação assume uma maior importância. A degradação microbiana nos sedimentos é lenta, pelas razões anteriormente explicadas, e o petróleo acumula-se formando uma película nesses substratos macios. A parte superior dos sedimentos destes ecossistemas é muito dinâmica, devido à presença e actividade de organismos que aí vivem e aí se alimentam. A bioturbidez provoca uma mistura constante da camada superficial, o que resulta na impregnação do petróleo no substrato, que aí permanecerá retendo as suas propriedades tóxicas, por um período de tempo alargado. Nestas condições, o petróleo depositado representa uma ameaça toxicológica de longo termo. Vários processos podem causar a sua re-suspensão, com a consequente contaminação da coluna de água. A bioturbidez é um mecanismo que funciona

em dois sentidos: o petróleo que se deposita, formando uma película sobre os sedimentos, é neles incorporado pela actividade da epifauna e infauna, mas após ter sido coberto por uma camada recente desses sedimentos, pode novamente voltar à superfície pela actividade dos mesmos organismos. Pela acção das correntes profundas e pelo efeito das marés, este petróleo re-surgido, pode ser forçado para a coluna de água.

Após um derrame de petróleo no mar, os primeiros organismos a sofrerem os efeitos tóxicos da poluição são aqueles que compõem o *fitoplâncton* e o *zooplâncton*. Contudo, é difícil ter uma medida exacta das consequências de um derrame de crude sobre estes organismos, visto que as perdas que se têm verificado são rapidamente recuperadas, seja pelo seu crescimento renovado seja pela imigração, a partir de zonas não afectadas.

A vegetação fixa de áreas de baixa energia sofre os efeitos tóxicos do petróleo por períodos de tempo mais longos, pois nestas áreas o composto tende a permanecer durante mais tempo. O efeito deste tipo de poluição nos sapais, por exemplo, depende muito da altura do ano em que o ecossistema é atingido e do tipo de vegetação em causa. Para plantas anuais, se o petróleo as atinge quando ainda estão em botão, a floração é inibida; se as flores já desabrocharam e são atingidas pelo petróleo, raramente produzem sementes; se são as sementes a sofrer contaminação, a sua germinação não se efectuará. De uma maneira geral, as plantas anuais tendem a morrer e a recolonização da área ficará dependente de sementes trazidas de outras zonas não afectadas. A vegetação de tipo perene apresenta um comportamento diferente, face a este tipo de poluição: se forem plantas de raízes pouco profundas, com poucas reservas nutritivas, morrem com facilidade; se forem plantas com grandes reservas de nutrientes poderão sobreviver, pelo menos a uma exposição ao petróleo. Para os mangais* a poluição pelo petróleo coloca um problema completamente diferente. Os mangais existem sobre extensos bancos de lamas anóxicas, obtendo o oxigénio de que necessitam através das suas raízes aéreas. Se essas raízes ficarem cobertas de petróleo as trocas gasosas não se realizam e as plantas morrerão.

* A vegetação das zonas húmidas tropicais é denominada "manghi" ou mangue.

No mar, os peixes adultos apresentam uma resistência maior à poluição pelo petróleo que os seus ovos, larvas ou formas juvenis e, embora os efeitos tóxicos efectivos estejam dependentes de um número de factores já discutidos, eles apresentam uma resistência relativa a este tipo de poluição porque o seu corpo, guelras e cavidade bucal, são revestidos por um muco resistente à impregnação do petróleo. No entanto, compostos aromáticos individuais como o benzeno, o tolueno e o naftaleno, podem ser muito agressivos (Laws, 1993).

Quaisquer que sejam os efeitos tóxicos que os derrames de petróleo possam causar, é a perda de aves marinhas que atrai mais a atenção do público. Ao

contrário do que acontece com a maioria dos outros organismos marinhos, elas são especialmente afectadas através das propriedades físicas do petróleo flutuante. A maioria destas espécies de aves passa uma grande parte da sua vida no mar e, quando perturbadas por qualquer evento, tendem a mergulhar em vez de voarem para locais distantes. Além disto, muitas espécies apresentam ainda a particularidade de terem uma capacidade de voo relativamente reduzida e de não reconhecerem um mancha superficial de petróleo como um local perigoso para elas. Assim, quando contaminadas por um derrame de crude, em vez de abandonarem a área contaminada, estas aves têm tendência para mergulhar várias vezes, numa tentativa de libertarem os seus corpos do material viscoso por que foram envolvidas. Quando o petróleo líquido contamina a plumagem, as suas propriedades de repulsão da água perdem-se. Se as aves se mantêm no mar, a água penetra-lhes as penas e vai substituir o ar aprisionado entre elas e a pele. A perda deste ar, que fornece isolamento térmico e capacidade de flutuação, causa-lhes o afundamento, e por consequência, a morte. Mesmo que isto não aconteça, a perda de isolamento térmico leva-as a uma rápida exaustão das reservas energéticas e morrem por hipotermia. A contaminação com petróleo é, muitas vezes, acompanhada pela ulceração dos olhos e obstrução do bico. As aves enfraquecidas, ainda que sejam recolhidas e tratadas, tornam-se muito susceptíveis a infecções secundárias, causadas por bactérias e fungos. As tentativas de se libertarem do petróleo pelo tratamento das penas com o bico, leva-as a ingerirem o composto que, dependendo da sua toxicidade, poderá afectar-lhes os intestinos, o fígado e o sistema nefrítico. Em situações menos dramáticas, o petróleo pode, mesmo assim, afectar a vida destes animais: pequenas quantidades de petróleo ingeridas durante a época da reprodução diminuem o sucesso da postura, mesmo que outros sintomas não sejam detectados numa primeira análise, e os ovos que são postos têm uma probabilidade de sobrevivência reduzida. Se o petróleo é transferido da plumagem das aves que estão a incubar, para os ovos, os embriões podem facilmente morrer, uma vez que as cascas dos ovos são porosas.

Por tudo o que foi dito, na contabilização da perda de aves, devido à poluição pelo petróleo, importa não só o número de aves que é atingido de forma directa pelos acidentes com petroleiros, como também aquelas cuja sobrevivência e reprodução é afectada noutras situações menos espectaculares.

Saúde humana

Os seres humanos apresentam uma tolerância muito baixa ao sabor de produtos contaminados com hidrocarbonetos do petróleo, pelo que o consumo acidental de água ou de peixes contaminados não deve contribuir significativamente para o aumento destes hidrocarbonetos no nosso organismo. A grande preocupação em relação à saúde humana, vem do consumo de peixes e mariscos contendo baixas quantidades de compostos carcinogêneos, como o benzeno e certos hidrocarbonetos polinucleares (PAH). Contudo, não parece haver evidência de que os hidrocarbonetos do petróleo se acumulem na cadeia alimentar aquática e qualquer organismo marinho contendo 200 - 300 ppm adquire um sabor característico e repulsivo (Laws, 1993). De facto, a principal fonte de exposição humana ao benzeno é por inalação, a partir dos escapes dos automóveis e do fumo dos cigarros.

Página intencionalmente em branco

6. Poluição Térmica

Página intencionalmente em branco

Objectivos de aprendizagem

Após o estudo do sexto capítulo o leitor deverá estar habilitado a:

- Identificar a terminologia utilizada;
- Definir poluição térmica;
- Compreender os efeitos da poluição térmica nos ecossistemas aquáticos e no biota;
- Compreender como funciona uma central termoelétrica;
- Evidenciar as vantagens e desvantagens das estações termoelétricas comparativamente com as estações termonucleares;
- Descrever os factores letais para os organismos aquáticos inerentes à instalação e operação de estações termoelétricas;
- Analisar os efeitos sub-letais causados pelas estações termoelétricas, nos organismos de qualquer sistema aquático do qual se utilize;
- Comparar a gravidade das consequências da instalação de centrais termoelétricas num estuário com as que se verificam noutros ecossistemas aquáticos;
- Avaliar as possíveis alternativas e/ou medidas correctivas que se podem implementar na construção e operação de estações eléctricas.

Página intencionalmente em branco

Introdução

Pode definir-se poluição térmica como o aumento excessivo da temperatura de um corpo de água devido a actividades antropogénicas. Muitas indústrias e quase todas as estações de produção de energia, sejam elas estações nucleares ou movidas a combustíveis fósseis, descarregam efluentes sobreaquecidos no ambiente aquático.

O primeiro problema que se coloca quando se fala de poluição térmica é o de saber quando é que a subida da temperatura natural de um corpo de água receptor deve ser considerada uma subida excessiva. A temperatura dos sistemas aquáticos geralmente varia com as estações do ano. Os organismos que os habitam estão adaptados a estas variações e desenvolvem os seus ciclos de vida de acordo com as condições ambientais do meio em que estão inseridos. Contudo, flutuações naturais da temperatura muito acima das variações sazonais, podem por vezes ocorrer, o que geralmente, se reflecte no crescimento e no número de organismos.

Os peixes, bem como qualquer outro organismo aquático, podem apenas viver e reproduzir-se dentro de certos limites de temperatura. A faixa de temperatura dentro da qual os organismos podem viver e reproduzir-se, cumprindo o seu ciclo de vida natural, é mais estreita que a da temperatura onde a sobrevivência é possível e reflecte o bem-estar individual de cada espécie. Naturalmente que estes limites de temperatura, além de serem específicos para cada espécie, variam de uns indivíduos para outros e também durante as diversas fases da vida de cada organismo.

A temperatura é de importância vital para a fisiologia de qualquer organismo, controlando os seus ciclos reprodutivos, a velocidade respiratória, a velocidade da digestão e as actividades químicas que ocorrem no corpo. De um modo geral, a temperaturas mais elevadas correspondem reacções químicas mais rápidas e todos os processos fisiológicos se tornam também mais rápidos. Assim, uma vez que os processos metabólicos se processam mais rapidamente com a elevação da temperatura, o organismo irá precisar de uma maior quantidade de alimento para manter o seu peso corporal. Por sua vez, a velocidade de crescimento também será mais elevada, levando a que os ciclos de vida se tornem mais curtos com consequente diminuição das populações e menor biomassa. Além disso, temperaturas elevadas irão ter consequências a nível da toxicidade — muitas substâncias apresentam uma toxicidade mais elevada quando a temperatura aumenta, o que irá afectar ainda mais o ciclo de vida dos organismos em causa.

As propriedades físicas e químicas da água também são afectadas pela temperatura, como já foi referido em capítulos anteriores. A sua densidade

diminui ligeiramente com a elevação da temperatura, a sua viscosidade diminui de forma acentuada, e a pressão de vapor aumenta bastante aumentando, portanto, a velocidade de evaporação. Com a elevação da temperatura da água, diminui a solubilidade dos gases, dos quais o mais importante é o oxigénio. Se por um lado a diminuição da viscosidade e da densidade provocam um aumento na velocidade de deposição das partículas em suspensão, possivelmente afectando o suprimento de alimento aos organismos, a baixa solubilidade do oxigénio tem um efeito ainda mais dramático porque os peixes precisam de pelo menos 5mg/l (7mg/l em áreas de desova) para o seu bem-estar. Acima dos 35 °C o oxigénio dissolvido aproxima-se muito do ponto crítico (Tabela 6.1), principalmente se tivermos em consideração que muitos corpos de água não se encontram saturados de oxigénio.

Tabela 6.1

Temp. °C	0	5	10	15	20	25	30	35	40
O ₂ dissolvido (mg/l)	14,6	12,8	11,3	10,2	9,1	8,4	7,6	7,1	6,6

Se atendermos a que durante o Verão, em particular nos climas tropicais, a temperatura ambiente da água pode já ser um factor de *stress* para alguns organismos no sistema, não é difícil antever as consequências de qualquer pequena subida provocada por uma indústria ou por uma estação termoeléctrica. É de fazer notar que as descargas térmicas são, geralmente, favoráveis ao desenvolvimento de bactérias e agentes patogénicos que podem também contribuir para o estado de *stress* do biota. Finalmente, uma vez que temperaturas mais elevadas aumentam a velocidade dos processos fisiológicos e o crescimento das bactérias, a decomposição de resíduos orgânicos, ou outros que consumam O₂, será aumentada, agravando ainda mais a depleção de oxigénio.

Alguns peixes, contudo, adaptam-se a ambientes de temperaturas mais elevadas que as que lhes são habituais, principalmente se as mudanças forem lentas. Têm também a possibilidade de procurar outros ambientes que lhes sejam mais favoráveis. São os organismos desprovidos de motilidade, as larvas e as formas juvenis os mais vulneráveis, visto que não podem deslocar-se para outros ambientes. Alterações rápidas na temperatura produzem “choque térmico” afectando todos os organismos presentes (incluindo os peixes) provocando muitas vezes a morte imediata.

Estes são, pois, os efeitos mais directos da poluição térmica sobre os organismos aquáticos. No entanto, quando efluentes são lançados num corpo de água, transportam, quase invariavelmente, um conjunto de substâncias residuais que vão aumentar o *stress* provocado pelo sobreaquecimento das águas. Nos capítulos anteriores estão descritas diversas dessas substâncias e as consequências da sua introdução no ambiente aquático. Este capítulo dedica-se a explicar, em síntese, as consequências para o meio aquático devidas à instalação e operação de centrais termoeléctricas.

Estações termoeléctricas

De acordo com a 1ª lei da termodinâmica, a energia nunca pode ser criada ou perdida, apenas transformada. Ou seja, para produzir energia é necessário gastar energia. A 2ª lei da termodinâmica refere que nenhum processo que converta calor em trabalho mecânico pode ser 100% eficiente. Há sempre uma fracção desse calor que se perde de uma forma irreversível. Um aparelho que converte calor em trabalho mecânico é considerado um motor térmico e o seu rendimento é definido como a razão entre o trabalho realizado e a energia fornecida, e nunca é maior ou igual (de facto é sempre menor) que 1 (ou 100%). Os motores de combustão interna dos veículos automóveis, por exemplo, são muito pouco eficientes e convertem apenas 5% a 10% da energia que recebem, em movimento. Os organismos vivos também se regem pelas leis da termodinâmica e o corpo humano converte cerca de 20% da energia que lhe é fornecida em trabalho útil, sob a forma de movimentos musculares e metabolismo.

Uma central eléctrica movida a vapor pode ser encarada como um motor térmico (Fig.6.1). A sua finalidade é produzir energia eléctrica (trabalho) a partir da energia contida nos combustíveis fósseis (carvão, petróleo ou gás natural). Entre estes dois passos, inicial e final, há um outro, intermédio, no qual a energia dos combustíveis fósseis é transformada em trabalho mecânico. Analisemos as etapas principais da transformação da energia em energia numa central eléctrica a vapor:

1. A combustão do *fuel* produz calor que é usado para aquecer a água da caldeira levando-a ao estado de vapor. O vapor é produzido na caldeira a pressões elevadas (tipicamente $1,2 \times 10^7$ até $2,4 \times 10^7$ N/m² ou 120 a 240 atm) e é aquecido a temperaturas muito elevadas (tipicamente 540 °C a 590 °C). Este processo não é 100% eficiente porque, inevitavelmente, algum calor é desperdiçado, em particular em volta da caldeira.

*Um gás em expansão realiza trabalho sobre o seu ambiente

2. O vapor que foi produzido é obrigado a seguir o caminho que o leva à turbina. Ao passar através das suas lâminas expande-se adiabaticamente* realizando trabalho, ou seja, fazendo com que as lâminas da turbina rodem e transmitam força ao veio. Ao ceder a sua energia o vapor arrefece.
3. A força transmitida ao veio da turbina serve para mover um gerador eléctrico e assim produzir energia eléctrica. Este terceiro passo é muitíssimo eficiente (95% ou um pouco mais) e a energia produzida pode então ser distribuída para diversos locais através de linhas de alta voltagem
4. O vapor “usado” sai da turbina e é canalizado para o condensador, onde perde calor, e se condensa. A condensação é essencial para reduzir o volume e a pressão do vapor, aumentando assim a diferença de pressão através da turbina a fim de produzir o efeito de sucção. A forma mais simples de arrefecer o vapor, obrigando-o a condensar-se, é passando-o por água fria (de um lago, rio ou oceano) através de tubos colocados no condensador. Esta água fria — água de arrefecimento — irá absorver o calor do vapor e será depois lançada no mesmo corpo de água de onde foi extraída. É esta água de arrefecimento (agora aquecida) que constitui a “poluição térmica”.

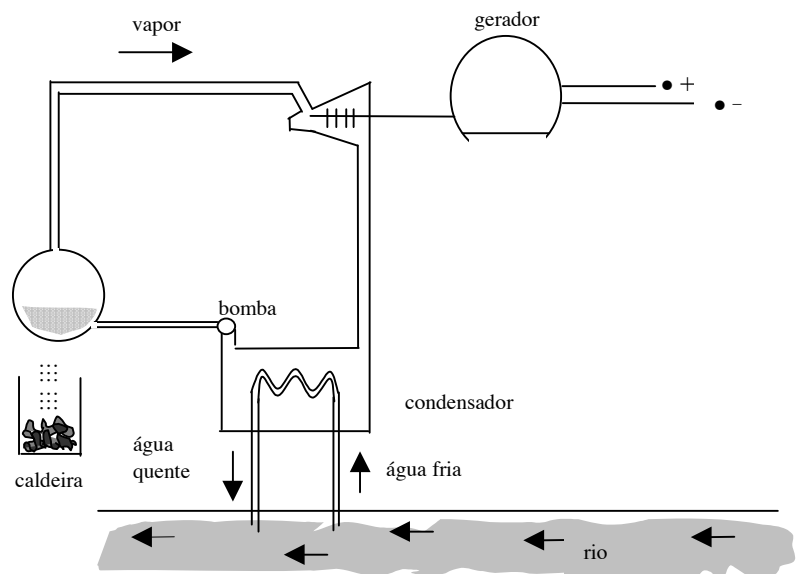


Figura 6.1 – Diagrama de uma central termoelétrica

O aumento da temperatura da água de arrefecimento, à medida que passa pelos tubos do condensador, depende da pressão do exaustor de vapor e da velocidade a que a água é bombeada. Quanto mais alta for a pressão do exaustor de vapor mais alta é a temperatura à qual o vapor se condensa. Para uma dada pressão do exaustor de vapor, a subida da temperatura da água de arrefecimento está inversamente correlacionada com o seu fluxo. Poder-se-ia pois encontrar a solução para o problema da poluição térmica, bombeando a água de arrefecimento a velocidades elevadas. Contudo, outros problemas devem ser tomados em consideração, em particular o facto de muitos organismos serem sugados para o interior do sistema de arrefecimento, se a sucção for demasiado forte. Tenta-se encontrar algum equilíbrio entre estes dois parâmetros de forma a que a água de arrefecimento não seja devolvida ao ambiente aquático demasiado aquecida, e o número de organismos sugados pelo sistema seja o menor possível.

Embora a velocidade a que a água de arrefecimento deve ser bombeada através do condensador para atingir uma dada subida da sua temperatura, varie de uma estação para outra, o GESAMP (1984) dá uma ideia relativa da quantidade de água de arrefecimento necessária como sendo $2,6$ a $5,2 \times 10^3 \text{ m}^3/\text{d}$ por cada megawatt (MW) de electricidade, para limitar o aumento da temperatura a $10 \text{ }^\circ\text{C}$. Uma forma de obviar o problema da poluição térmica por parte das centrais de energia, será o arrefecimento dos seus efluentes, antes de os lançarem no meio aquático. Isto implicará um novo desenho deste tipo de centrais o que, por ventura, agravará os custos da electricidade produzida. Outra maneira de diminuir o impacte da poluição térmica é misturá-la vigorosamente e diluí-la com as águas receptoras na zona de mistura.

Apesar de se produzir muita electricidade por este processo, é inevitável a perda de calor na água de arrefecimento e a eficiência total da estação será dada pela quantidade de energia eléctrica produzida, dividida pela quantidade de calor produzido pela combustão (ou seja, o trabalho realizado sobre a energia fornecida ao sistema). Este tipo de centrais eléctricas apresentam geralmente uma eficiência de 40%. Para aumentar este valor será necessário aumentar a temperatura e a pressão do vapor.

As estações nucleares para a produção de energia eléctrica diferem das anteriores em vários aspectos: não têm fornalhas, a energia calorífica é produzida no núcleo do reactor através de fissão nuclear controlada, operam com temperaturas e pressões de vapor mais baixas (por razões de segurança) tendo, conseqüentemente, um rendimento também mais baixo (cerca de 35%), descarregam cerca de 45% mais calor na água de arrefecimento do que as estações que utilizam combustíveis fósseis (GESAMP, 1984) e libertam apenas 3% do seu calor para a atmosfera (comparativamente às anteriores

que libertam cerca de 15%). Além disto, a construção e operação de estações termonucleares apresentam custos elevados e, embora os acidentes de grandes dimensões sejam pouco comuns, uma combinação de avarias mecânicas, erros humanos, sabotagem ou acidentes de transporte, pode originar a libertação de materiais radioactivos para o ambiente. Contudo, a produção de electricidade por fissão nuclear apresenta algumas vantagens, como por exemplo, o facto de estas estações não libertarem para a atmosfera matéria particulada, dióxido de enxofre ou óxidos de nitrogénio, ao contrário do que acontece com as estações que utilizam combustíveis fósseis. O armazenamento e eliminação dos resíduos radioactivos, gerados por esta indústria, é ainda um assunto controverso e não se sabe quando se conseguirá desenvolver um método suficientemente seguro para a resolução deste problema.

Sistemas de arrefecimento

Como já foi referido, a água de arrefecimento é retirada de um corpo de água natural, motivo por que algumas precauções devem ser tomadas para evitar que objectos indesejáveis e até mesmo peixes, sejam sugados para o interior do sistema. O sistema de sucção vai buscar a água a uma profundidade entre os 2 e os 5 metros, a fim de evitar objectos flutuantes. Contudo, esta precaução não é suficiente, pelo que a água é passada por uma “grelha” formada por barras metálicas espaçadas, geralmente, de 7 a 8 cm. Depois desta primeira barreira a água passa ainda por um *écran* de rede metálica cuja malha é de cerca de 1 cm. Este *écran* pode ser do tipo rotativo, para facilitar a sua limpeza periódica ou pode ser removido para limpeza exterior e substituído por outro durante o tempo necessário.

Só depois de passar estas duas barreiras protectoras a água entra nos tubos do condensador e é precisamente nestes dois sistemas de protecção que muitos organismos, que não conseguem escapar à força de sucção, morrem por colisão e esmagamento. Há, no entanto, um outro problema a resolver no que respeita à protecção do sistema de arrefecimento — o crescimento de organismos (geralmente algas) que sujam o interior dos tubos que atravessam o condensador. Para resolver este problema pode optar-se por uma das seguintes medidas:

- a) introduzir cloro no sistema de arrefecimento, de forma contínua ou intermitente,
- b) fazer, periodicamente, uma descarga inversa do efluente aquecido de forma a matar os organismos por choque térmico ou

-
- c) arear mecanicamente os tubos de arrefecimento, usando esferas elásticas.

A maioria das estações termoeléctricas opta pela primeira solução. O cloro pode ser introduzido de uma forma intermitente em concentrações de 12-15 mg/l, geralmente em cada 4 a 8 horas, ou de forma contínua com concentrações de 1-5 mg/l (Langford, 1983; GESAMP, 1984). A libertação de cloro com a água de arrefecimento é mais um factor de poluição a que os organismos presentes no ecossistema ficam sujeitos. A concentração de cloro nos efluentes, quando a sua adição é feita de forma intermitente, é geralmente de 0,5 a 2,0 mg/l durante períodos de 20-30 minutos, sendo que a EPA aconselha como máximo permitido uma concentração de 0,013 e 0,019 mg/l em águas marinhas e doces, respectivamente (EPA, 1986).

Em resumo, pode considerar-se como factores letais directos, para os organismos existentes num dado ambiente aquático, do qual uma estação termoeléctrica faça uso,

- a poluição térmica;
- a poluição pelo cloro;
- a sucção dos organismos pelo sistema de arrefecimento, com consequente colisão e morte nos sistemas protectores.

Efeitos sub-letais

Mesmo que a poluição térmica causada, por uma estação produtora de energia, não seja tão grande que provoque a morte directa do biota no corpo de água do qual se utiliza, pode, mesmo assim, induzir alterações no sistema aquático, levando os organismos aí presentes a serem submetidos a exposições suaves de condições potencialmente letais. Estes efeitos sub-letais causados pelas estações termoeléctricas são, na generalidade, resultado de complexas interacções de uma variedade de factores.

Como se referiu no início deste capítulo, se a temperatura de um corpo de água subir, todos os organismos irão aumentar a sua velocidade de respiração, pelo menos até ao ponto em que essa subida de temperatura se torna letal. Isto quer dizer que as necessidades de oxigénio dos organismos ficam aumentadas. Por outro lado, a água perde capacidade de dissolver o oxigénio, numa relação tal que um aumento de 10 °C reduz a solubilidade de O₂ em cerca de 20%. Só isto, seria suficiente para induzir os organismos em *stress*, uma vez que se encontrariam numa situação em que as suas necessidades

respiratórias estariam aumentadas e o suprimento de oxigénio diminuído. Contudo, há ainda outros factores que podem contribuir para o agravamento desta situação. Se a pluma do efluente não for eficientemente misturada nas águas receptoras e tiver tendência para ascender à superfície, qualquer estratificação da coluna de água será intensificada. Uma coluna de água estratificada torna-se estável e quaisquer trocas de oxigénio entre a atmosfera e a água sub-superficial serão reduzidas. Como consequência, o suprimento de O_2 ao biota ficará muito dificultado. Estes problemas de depleção de oxigénio são mais fáceis de observar durante os meses de Verão, quando a temperatura da água está naturalmente elevada e a coluna de água pode já apresentar tendência para a estratificação.

Já atrás se referiu que a elevação da temperatura provoca uma aceleração nos processos metabólicos dos organismos e, acima de um determinado nível, as hormonas e enzimas que catalizam e controlam as reacções orgânicas podem ser destruídas. Nessa altura, os processos metabólicos tornar-se-ão mais lentos antes de pararem por completo, causando a morte. Se com os processos metabólicos acelerados os organismos apresentam um ciclo de vida mais curto, quando a temperatura sobe a um nível em que enzimas e hormonas são destruídas, o biota pode desaparecer de uma determinada área, não por efeitos letais directos, mas porque ou não é capaz de se desenvolver e crescer, ou simplesmente porque é incapaz de se reproduzir. Isto é, até um determinado nível, o aumento da temperatura afecta as populações ao afectar-lhes o seu ciclo de vida natural tornando-o mais curto, a partir de outro nível de subida da temperatura as populações são afectadas pela impossibilidade de se reproduzirem, já que as suas hormonas ficam inactivas. Num terceiro estágio, a subida de temperatura será causa directa de morte. Em muitos casos, em que as populações naturais da área sujeita a descargas térmicas são eliminadas, pode haver uma recolonização dessa mesma área, por espécies adaptadas a ambientes mais quentes. As cianobactérias, por exemplo, são capazes de sobreviver e de se desenvolver melhor em águas aquecidas artificialmente que as diatomáceas e as algas verdes. Esta recolonização irá impor novo *stress* aos organismos cuja fonte principal de alimento seja o *fitoplâncton*, além de que as cianobactérias podem ser tóxicas para muitos desses organismos. Mais uma vez, outros efeitos correlacionados com este aspecto podem ser observados — muitos organismos aquáticos iniciam a sua actividade de postura em resposta a uma subida de temperatura que ocorrendo sazonalmente é, de uma maneira geral, indicadora de condições propícias para a maturação dos ovos e desenvolvimento dos juvenis. Em águas aquecidas artificialmente os organismos irão responder da mesma forma, pois é a subida de temperatura que lhes desencadeia o processo reprodutivo. Contudo, o desaparecimento das espécies mais sensíveis e a sua substituição por outras espécies indesejáveis, revelar-se-à crítica para a alimentação dos novos seres que, além de todos os factores adversos

anteriormente descritos, têm também que enfrentar a supressão de alguns dos seus alimentos essenciais.

Muitos elementos presentes no ambiente aquático apresentam uma toxicidade mais acentuada quando a temperatura sobe. O cloro, por exemplo, que muitas estações termoelétricas lançam no seu sistema de arrefecimento para o manter limpo, é um dos elementos cuja toxicidade aumenta a temperaturas elevadas (Cairns et al, 1978). A agravar este facto está a maior necessidade de O_2 por parte dos organismos quando a temperatura da água se eleva, obrigando-os a bombear uma maior quantidade de água através das guelras para suprirem as suas necessidades respiratórias e, desta forma, expondo-os mais acentuadamente a qualquer substância tóxica dissolvida na água.

Por razões económicas e de conveniência, muitas estações termoelétricas são colocadas nos estuários dos rios. Esta decisão é muitas vezes justificada pelo facto de grandes centros populacionais se desenvolverem, frequentemente, junto dos estuários e porque estes sistemas são, como é óbvio, uma fonte natural de água de arrefecimento. Contudo, do ponto de vista da poluição, os estuários deveriam ser os últimos locais de escolha para a instalação de estações termoelétricas (ou de qualquer que seja a indústria). Os estuários são caracterizados por uma baixa diversidade de organismos, contrastando com a sua elevada produtividade. Por serem áreas de águas mais calmas e protegidas, muitos organismos escolhem-nos como locais de postura. As formas juvenis podem permanecer nos estuários, apenas abandonando-os quando atingem a idade adulta, consoante a espécie em causa. Apesar de serem zonas de eleição para o desenvolvimento de muitas espécies, os organismos estuarinos estão expostos a uma série de condicionantes ambientais que os obrigam a uma constante adaptação (variações na salinidade, baixos níveis de O_2 devidos a elevadas velocidades de respiração, turbidez causada pela perturbação dos sedimentos e, nalguns casos, grandes flutuações naturais da temperatura devidas à pouca profundidade da água e circulação restrita). Assim, qualquer factor externo de agravamento das condições da qualidade da água de um estuário irá causar, proporcionalmente, um nível de *stress* nos organismos muito superior ao que se poderia esperar se as condições ambientais naturais fossem de cariz mais estável. Além disso, a presença de muitas formas larvares e juvenis contribui para o agravamento de qualquer impacte exterior, já que nesta fase os organismos apresentam uma maior fragilidade.

Alternativas ou medidas correctivas

É evidente que as estações termoeléctricas são indispensáveis para o desenvolvimento e manutenção das nossas sociedades. Considere-se, pois, o estudo de alternativas e/ou medidas correctivas, a fim de que se possa continuar a usufruir dos seus benefícios minimizando os danos nos ecossistemas aquáticos. Resumindo o que foi explicado nas secções anteriores, pode-se enumerar algumas das principais razões que causam a morte de muitos organismos residentes na vizinhança das estações de produção de energia, como sendo:

- a) choque térmico devido a descargas de efluentes com temperaturas demasiado elevadas;
- b) alterações no metabolismo e ciclo de vida normal das populações de organismos, provocadas pelo sobreaquecimento da água e potencializadas pelas alterações das propriedades físicas e químicas da mesma quando a sua temperatura sobe;
- c) intoxicação (aguda ou crónica) pelo cloro usado na manutenção do sistema de arrefecimento das estações;
- d) sucção de peixes e outros organismos para o interior do sistema de arrefecimento, provocando a colisão dos organismos maiores com os sistemas protectores, o que o que lhes poderá provocar a morte ou, noutros casos, apenas os danificará fisicamente, tornando-os presas fáceis para predadores; organismos pequenos (larvas, formas juvenis, *zooplâncton* e *fitoplâncton*) são aspirados para o interior do sistema de arrefecimento onde são expostos a *stress* físico, choque térmico e cloração.

Como primeira medida correctiva para este tipo de situações saliente-se a necessidade de uma escolha criteriosa do local onde se devem instalar as estações termoeléctricas, sendo os estuários, por muitas vantagens que apresentem sob o ponto de vista económico, os locais menos apropriados, atendendo às consequências acima mencionadas. Depois, há um bom número de outras medidas a ter em consideração, como sejam a velocidade do fluxo, o volume de água a ser aspirado para os sistemas de arrefecimento, a localização das estruturas de sucção da água de forma a minimizar a concentração de organismos aspirados e ainda o desenho e instalação de mecanismos que libertem os organismos que colidam com as estruturas de protecção antes que eles sofram lesões graves.

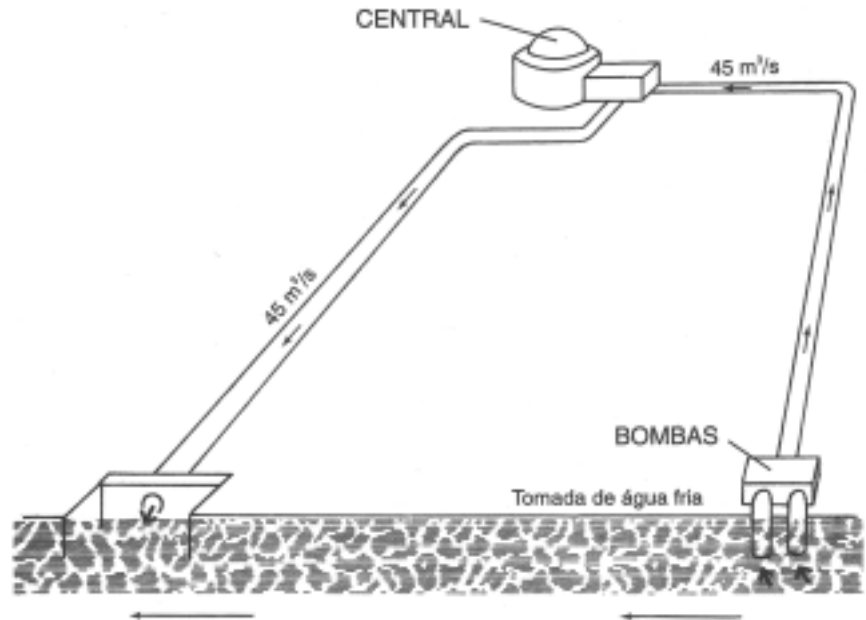
A forma mais eficaz de obviar a todos os problemas mencionados é a utilização de um sistema de arrefecimento em circuito fechado. Este tipo de

sistema não só reduz a possibilidade de colisão dos organismos com as estruturas protectoras, como também permite reduzir a quantidade de água aspirada. Sistemas de arrefecimento deste género implicam custos adicionais na sua instalação, bem como durante a operação e manutenção. Apresentam também o inconveniente de provocar uma redução na eficiência da produção de electricidade, que será de cerca de 1,5% a 2,0% para as estações que utilizam combustíveis fósseis e de 3,0% para as estações nucleares (Monn et al, 1979). Os custos económicos são, naturalmente, passados para o consumidor, mas existem também custos ambientais associados que vale a pena ponderar: uma maior libertação para a atmosfera de dióxido de carbono e de óxidos de nitrogénio e de enxofre, em relação às estações que utilizam combustíveis fósseis e mais resíduos radioactivos para as estações nucleares.

A utilização de lagos artificiais, ou lagoas de arrefecimento, também tem sido considerada. A utilização de corpos de água artificiais onde as águas de arrefecimento pudessem ser lançadas teria a vantagem de não danificar ecossistemas naturais. No entanto, esta alternativa também apresenta algumas dificuldades já que uma estação eléctrica de 1000 Mw necessita, talvez, de uma lagoa com uma superfície entre os 400 e 800 hectares (Hodges, 1977). Esta superfície poderá, eventualmente, ser reduzida se a água de arrefecimento em vez de ser lançada directamente na lagoa for aspergida à sua superfície, a partir de uma altura de alguns metros, perdendo muito do seu calor em contacto com a atmosfera. Esta última solução, e ignorando os constrangimentos económicos, implica que a lagoa seja constantemente reabastecida de água a partir de uma nascente, por exemplo, para compensar a evaporação da água aspergida.

Várias tentativas têm sido feitas para a utilização do calor residual das estações termoeléctricas, com a intenção de aliviar o problema da poluição térmica, ao mesmo tempo que ajudaria à conservação dos recursos energéticos. De entre essas experiências pode-se salientar a utilização do calor residual para o aquecimento de edifícios, aquecimento de piscinas, cursos de água para degelo, aquacultura e agricultura. Cada uma destas utilizações tem, como é natural, grandes restrições quanto à sua eficiência e implementação, mas algumas têm sido bem sucedidas pelo que valerá a pena continuar a tentar tirar o máximo de benefício de uma situação potencialmente negativa.

ESQUEMA DE REFRIGERAÇÃO EM CIRCUITO ABERTO



ESQUEMA DE REFRIGERAÇÃO EM CIRCUITO FECHADO

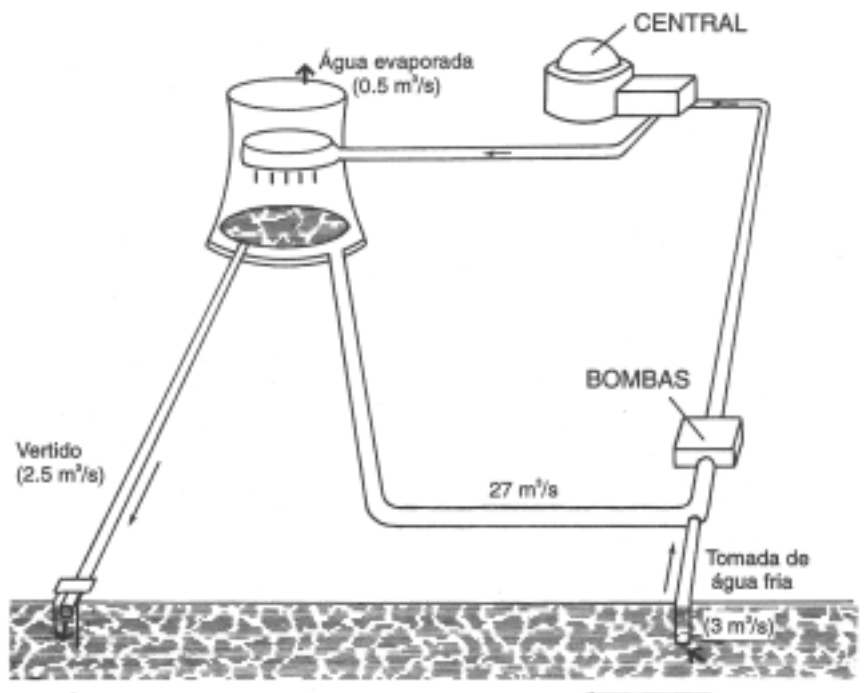


Figura 6.2 – Sistemas de refrigeração em circuito aberto e circuito fechado

7. Produtos Radioactivos

Página intencionalmente em branco

Objectivos de aprendizagem

Após o estudo do sétimo capítulo o leitor deverá estar habilitado a:

- Identificar a terminologia utilizada;
- Compreender o que é a radioactividade;
- Identificar os tipos de radiação existentes;
- Explicar o que é o decaimento de um núcleo radioactivo;
- Conhecer as unidades de medição das radiações e a finalidade com que cada uma delas é utilizada;
- Descrever os diferentes tipos de radiação a que os organismos estão expostos;
- Evidenciar a importância da utilização dos isótopos pelo Homem;
- Compreender os processos de fusão e fissão nucleares;
- Analisar a problemática da contaminação ambiental por radioisótopos;
- Avaliar os efeitos da radiação nos ecossistemas aquáticos e nos organismos deles dependentes;
- Identificar os principais problemas relacionados com a eliminação dos resíduos radioactivos;
- Descrever os vários processos para a eliminação de resíduos radioactivos e discutir o problema em causa.

Página intencionalmente em branco

Introdução

Antes de iniciar este capítulo convém ao leitor recordar algumas noções de química para, depois, compreender as noções de radioactividade aqui expostas.

O átomo

Para o fim em vista, podemos admitir que os átomos são constituídos apenas por protões, neutrões e electrões. Os protões e os neutrões são unidades pesadas se os compararmos com os electrões. Isto quer dizer que a massa total de um átomo é determinada, em grande parte, pelo número de protões e de neutrões que ele possui. Em física atómica, o número de massa de um átomo inscreve-se em cima e à esquerda do seu símbolo químico. Por exemplo, 1H indica o átomo de hidrogénio com a massa de 1; ${}^{14}N$ indica o átomo de nitrogénio (ou azoto) com uma massa de 14.

Os átomos são identificados pelo seu número de protões, independentemente do número de neutrões ou electrões que possam possuir. Quer isto dizer que, um átomo com 1 protão será sempre um átomo de hidrogénio e que um átomo com 7 protões será sempre um átomo de nitrogénio, mesmo que por alguma razão, o seus neutrões e electrões possam variar em número. O número de protões que um átomo tem (e que o identifica) denomina-se número atómico e inscreve-se em baixo e à esquerda do seu símbolo químico. Por exemplo, ${}_1H$ indica que o hidrogénio possui 1 protão e ${}_8O$ indica que o oxigénio possui 8 protões.

Escrever ${}_1^1H$ indica um átomo de hidrogénio cujo núcleo contém 1 protão e zero neutrões ($1-1=0$); escrever ${}_{15}^{31}P$ indica um átomo de fósforo cujo núcleo contém 15 protões e 16 neutrões ($31-15=16$).

Os átomos do mesmo elemento cujo núcleo contenha diferente número de neutrões designam-se **isótopos** ou **nuclidos**. Os isótopos mais comuns da maioria dos elementos não são radioactivos, contudo, pelo menos um isótopo de cada elemento é radioactivo.

• *O que é a radioactividade?*

Radioactividade é o termo que se usa para descrever a emissão de radiação dos isótopos de certos elementos, ou dos seus compostos. O termo radioactividade foi sugerido por Marie Curie para identificar “todo o elemento

que apresente uma emissão espontânea de radiação”, sendo que radiação é definida como a energia transmitida através do espaço sob a forma de ondas e partículas. Portanto, no seu sentido mais lato, radiação é a propagação de energia. Da mesma forma que o som é uma movimentação ondular do ar, propagando pequenas quantidades de energia que o nosso sistema auditivo capta, a radiação é uma forma de energia inerente a certos elementos.

Toda a matéria é, essencialmente, constituída por átomos. O átomo contém um núcleo pequeno e denso, carregado positivamente, e constituído por prótons (de carga positiva) e por neutrões (de carga neutra). Em volta deste núcleo há uma nuvem difusa constituída por electrões (carregados negativamente). As cargas positivas do núcleo anulam-se com as cargas negativas dos electrões que se mantêm em sua órbita, e o átomo é uma unidade estável. Contudo, dizer que há elementos que emitem espontaneamente radiação, ou seja, que são elementos radioactivos, implica dizer que os seus átomos são instáveis e o fenómeno da radioactividade pode ser tomado como uma medida da estabilidade, ou instabilidade, desses átomos (Oliveira, 1998).

Na prática, apenas alguns isótopos de um dado elemento são suficientemente estáveis para existirem na natureza. Eles são denominados **isótopos estáveis**. Outros tipos de isótopos são instáveis e desintegram-se a uma dada velocidade que lhes é característica, para formarem isótopos estáveis. Ao desintegrarem-se, estes isótopos emitem energia radioactiva e são, por isso, designados **radioisótopos** ou **radionuclidos**. A radiação emitida pelos radioisótopos designa-se **radiação ionizante**.

• *Que tipos de radiação existem?*

Há vários tipos de radiações ionizantes: radiações alfa (α), radiações beta (β), radiações gama (γ) e os raios X. Cada um destes tipos de radiações tem características diferentes.

A radiação α é constituída por partículas de carga positiva, tem um fraco poder de penetração e uma folha de papel é suficiente para impedir a sua propagação. Ao atingir um organismo vivo, este tipo de radiação apenas penetra a pele que actua como barreira para impedir uma penetração mais profunda. O risco potencial que as substâncias emissoras de radiações α apresentam para os organismos, deve-se à possibilidade de serem absorvidas pela ingestão de alimentos ou água contaminados, funcionando como emissores internos.

A radiação β é constituída por electrões, portanto, partículas de carga negativa. Tem um poder de penetração superior ao das radiações α e pode penetrar 1 a

2 centímetros nos tecidos orgânicos e na água. Contudo, a sua propagação é impedida por uma folha de alumínio com poucos milímetros de espessura.

As radiações γ são ondas electromagnéticas com um elevado poder de penetração, podendo atravessar qualquer organismo vivo. Para evitar a sua propagação são necessárias barreiras de substâncias densas como o betão e o chumbo. São, portanto, radiações muito perigosas que podem afectar os organismos mesmo sem serem ingeridas — emissores externos.

Os raios X são também radiações electromagnéticas de alta energia, com poder de penetração nos organismos onde podem causar danos, após um determinado número de exposições.

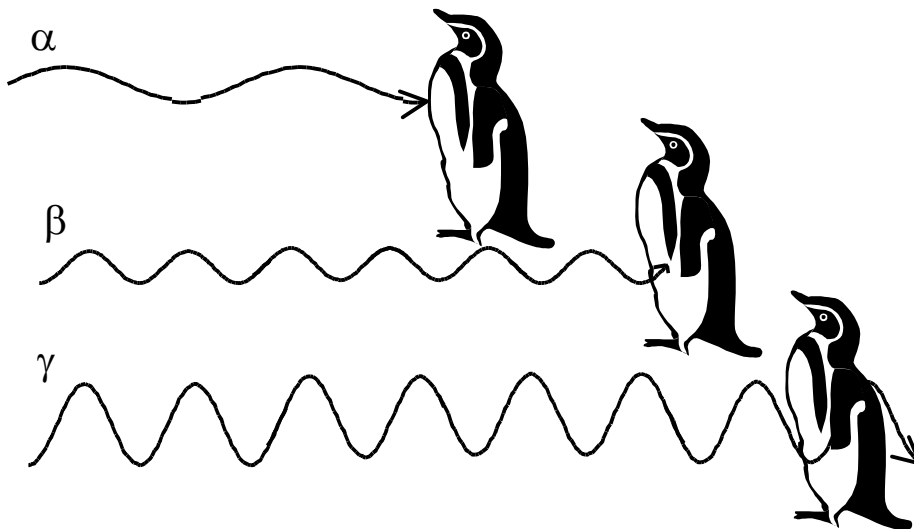


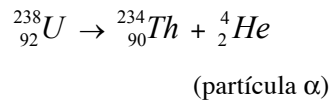
Figura 7.1 – Diferentes tipos de radiação

• *O que é o decaimento?*

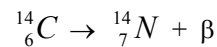
Quando um núcleo radioactivo se desintegra origina outros elementos que podem ser, eles próprios, estáveis ou instáveis. Se o elemento assim criado é instável, ele voltará a desintegrar-se, originando novos elementos até que se forme um produto estável. A estas desintegrações sucessivas dá-se o nome de série de decaimento (ou série de desintegração). Há vários tipos de decaimento radioactivo dos quais os mais importantes são:

1. Decaimento pela emissão de partículas alfa — isótopos de elementos com números atômicos elevados apresentam, muitas vezes, um

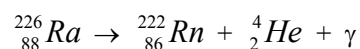
decaimento com emissão de partículas α . Uma partícula α é constituída por dois prótons e dois neutrões, ou seja, é um núcleo de hélio (${}^4_2\text{He}$). Da emissão das partículas α resulta, portanto, a formação de núcleos mais leves, porque há uma diminuição do número atómico do elemento original (diminui 2) e uma diminuição do número de massa (diminui 4). O urânio-238, por exemplo, decai emitindo partículas α originando o tório que também é radioactivo e, por isso, irá originar uma série de decaimento até que seja formado um elemento estável.



2. Decaimento pela emissão de partículas beta — neste caso a partícula que é emitida é um electrão que é produzido dentro do núcleo. Quando se produz este tipo de decaimento, um neutrão do núcleo do elemento transforma-se num próton e num electrão, sendo este último (partícula β) que é ejectado, dando origem a um novo elemento que terá um número atómico diferente (aumenta 1) do elemento original embora o mesmo número de massa. Um isótopo utilizado com frequência em investigações biológicas e que apresenta este tipo de decaimento é o carbono-14.



3. Decaimento com emissão de raios gama — os raios γ resultam de uma transformação no núcleo do átomo e frequentemente acompanham a emissão de partículas α e β . Quando um núcleo filho é produzido pelo núcleo original que emitiu partículas α ou β , ele pode tornar-se mais estável, libertando energia na forma de raios γ . A emissão destes raios, em si, não altera o número atómico ou o número de massa do elemento. O rádio-226, por exemplo, apresenta um decaimento pela emissão de partículas α e liberta radiação γ , transformando-se no elemento rádón.



O decaimento radioactivo é um processo espontâneo e ocorre a uma velocidade característica da fonte emissora. Esta velocidade é sempre exponencial e, portanto, o número de átomos a desintegrar-se, num dado momento, é proporcional ao número de átomos do isótopo presente nesse momento. A

velocidade de decaimento é expressa por um número designado **meia vida** do isótopo. A meia vida é o tempo necessário para que metade dos átomos de um nuclido sofra decaimento.

Datação pelo ^{14}C

Os radionuclídeos apresentam meias vidas muito diferentes que podem ir de alguns segundos a alguns bilhões de anos.

O carbono -14 é muito utilizado em pesquisas arqueológicas para determinar a idade do material encontrado; apresenta uma meia vida de 5730 ± 40 anos e usa-se para determinar a idade de materiais orgânicos. Uma vez que o decaimento radioactivo envolve apenas o núcleo dos átomos, o processo é sempre independente de factores externos. Este isótopo é constantemente formado na alta atmosfera da Terra, por colisão dos neutrões (produzidos pelos raios cósmicos) com átomos de nitrogénio. O carbono-14 (^{14}C) presente nos organismos vivos encontra-se em equilíbrio com o ^{14}C da atmosfera. Para determinar a idade de uma amostra contendo carbono, é necessário medir a proporção de ^{14}C em relação ao ^{12}C (isótopo estável). O processo de datação pelo ^{14}C assume que esta proporção nos organismos vivos é constante. Após a morte, este radionuclídeo diminui nos organismos a uma velocidade característica, enquanto o isótopo estável se mantém constante, não podendo ser alterado. Como o ^{14}C apresenta uma meia vida de 5730 anos, ao medir a razão entre o ^{14}C e o ^{12}C é possível saber a idade de material orgânico morto.

Além dos três tipos de decaimento aqui descritos há, no entanto, outras formas de desintegração pela emissão de outras partículas. A tabela 7.1 enumera os diferentes tipos de partículas e radiação emitidas pelos radionuclídeos.

Tabela 7.1 – Partículas e radiação emitidas pelos radionuclídeos

Partículas ou Radiação	Tipo	Carga
Alfa (α)	Partícula, núcleo de hélio	2+
Beta (β)	Partícula, electrão	1-
Neutrão	Partícula	0
Protão	Partícula	1+
Positrão	Partícula	1+
Gama (γ)	Radiação	0

- *Como se detectam as radiações?*

As radiações nucleares não são detectadas pelos sentidos humanos. Apenas podem ser observadas pelos efeitos que produzem no meio atravessado por elas. Há vários instrumentos apropriados para a detecção das radiações, dos quais os mais conhecidos são os contadores Geiger-Müller (vulgarmente conhecidos por contadores Geiger). Estes instrumentos utilizam a propriedade que as radiações têm de criar cargas eléctricas nos gases (ionização).

- *Que unidades de medição existem?*

Embora o processo de desintegração de um núcleo radioactivo esteja sujeito a leis muito precisas, não é possível prever o tempo que um determinado átomo levará a desintegrar-se (Oliveira, 1998). No entanto, pela observação de um elevado número de átomos, pode-se prever o número de desintegrações num determinado intervalo de tempo e calcular o número de desintegrações por segundo (dps).

As radiações ionizantes são medidas utilizando diferentes unidades, visto que há vários aspectos a ter em consideração quando se fala em medidas de radioactividade, como seja a natureza da fonte emissora, os efeitos nos tecidos orgânicos, os riscos biológicos para o organismo exposto, etc.

As desintegrações por segundo (dps) de um determinado isótopo são equivalentes ao **Becquerel**^{*}, ou seja, 1 dps = 1 Bq.

* Antoine Becquerel (1852-1908) partilhou, em 1903, o Prémio Nobel da física com Pierre e Marie Curie

O **curie** (Ci), assim nomeado em memória de Marie Curie, usa-se para descrever o nível de actividade da fonte de radiação e mede o número de desintegrações nucleares por unidade de tempo. O *curie* é definido como a quantidade de material radioactivo no qual o número de desintegrações nucleares por segundo é o mesmo que 1 grama de rádio-236.

$$1\text{Ci} = 3,7 \times 10^{10} \text{ dps} \quad \text{ou} \quad 1\text{Ci} = 3,7 \times 10^{10} \text{ Bq}$$

Esta unidade de medição não elucida sobre o tipo de radiação emitida nem sobre o seu efeito nos organismos. Apenas mede a velocidade de decaimento.

O **rad** é a medida usada para quantificar a energia libertada pelas radiações por grama de matéria irradiada. O *rad* também é usado para medir a dose de radiação absorvida por um corpo (nomeadamente organismos vivos). Porém, em relação ao ser humano é mais comum utilizar o **rem** (roentgen equivalent for man). O *rem* é usado como equivalente de dose, já que a acção das diversas

radiações sobre os organismos vivos não pode ser avaliada tendo em conta apenas a dose absorvida. É necessário ter ainda em consideração a natureza das radiações e o tipo de tecido biológico que é irradiado. Assim, 1 *rem* é definido como a dose que, no corpo humano, tem o efeito de 1 **roentgen**, sendo o *roentgen* a unidade que traduz a exposição aos raios X e γ .

As radiações nucleares fazem parte do ambiente natural do Homem. As radiações ionizantes* naturais a que constantemente estamos expostos, provêm de duas fontes:

1. Os raios cósmicos (que têm origem no espaço extraterrestre) e as substâncias radioactivas que existem naturalmente na crosta terrestre, são a fonte natural de exposição externa;
2. Os elementos radioactivos que existem na natureza são absorvidos pelo organismo pelo consumo de água e alimentos, ou por inalação, e são a fonte de exposição interna.

Contudo, também recebemos radiações ionizantes artificiais, ou seja, radiações provenientes de várias fontes criadas pelo Homem. De entre estas, podem ser mencionadas as radiações recebidas em tratamentos médicos, a precipitação radioactiva resultante de ensaios de armas nucleares, a radioactividade proveniente de instalações nucleares, os aparelhos de televisão, os relógios luminosos, etc.

Ao atingirem um organismo vivo as radiações nucleares provocam ou ionização ou excitação das moléculas celulares, causando rupturas no equilíbrio químico. Os efeitos somáticos podem ter aspectos diferentes, consoante os órgãos envolvidos. Sabendo que a utilização e manipulação de radioisótopos põe em perigo a saúde do ser humano e de outros organismos, pode-se perguntar por que continuamos a utilizar este tipo de elementos. Na verdade, os isótopos constituem um instrumento que pode realizar certas tarefas com mais facilidade e mais depressa. Algumas medições não poderiam ser feitas sem a utilização de isótopos visto não dispormos de quaisquer métodos alternativos. A tabela 7.2 enumera algumas das aplicações mais correntes dos isótopos na sociedade actual.

*As radiações ionizantes são assim chamadas por produzirem partículas muito reactivas (designadas pares de iões) quando atingem um tecido vivo

Tabela 7.2 – Algumas aplicações mais correntes dos isótopos

Alimentação e Agricultura	<p>Produção de colheitas</p> <p>Produtos agro-químicos</p> <p>Mutação</p> <p>Produção animal</p> <p>Controle de insectos</p> <p>Conservação de alimentos</p>
Saúde humana	<p>Medicina nuclear</p> <p>Radiofármacos</p> <p>Cardiologia nuclear e outros métodos de diagnóstico</p> <p>Métodos de diagnóstico <i>in vitro</i></p> <p>Radionuclídeos para tratamento de doenças</p> <p>Dosimetria</p> <p>Biologia das radiações</p> <p>Nutrição</p>
Indústria	<p>Radioisótopos como traçadores</p> <p>Instrumentos à base de radioisótopos</p>
Hidrologia	<p>Águas subterrâneas: origem, idade, distribuição, qualidade da água, ocorrência de mecanismos de recarga, interligações de aquíferos</p> <p>Águas superficiais: dinâmica de lagos e reservatórios, fugas através de barragens, escoamentos para passagens inferiores, medições das descargas dos rios, transporte de sedimentos suspensos e depositados no leito, velocidade de sedimentação</p>
Geologia, Geoquímica, Geofísica e Datação	<p>Estudos da física e da química dos solos</p>
Ambiente	<p>Qualidades e locais exactos da ocorrência de poluentes</p> <p>Causas da poluição</p>
Investigação científica	

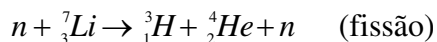
Resíduos nucleares

Os resíduos nucleares são produzidos pelo decaimento natural dos radioisótopos ou pelos processos de **fusão** e de **fissão** . A fusão nuclear produz menos resíduos, e também menos perigosos, que a fissão cujos produtos apresentam meias vidas mais longas que os originados pelo processo anterior.

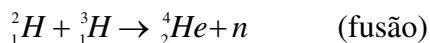
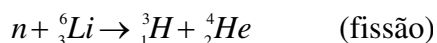
a) *Fusão nuclear*

Elementos com números atômicos baixos, como por exemplo o hidrogénio, o hélio ou o lítio, podem combinar-se e originar uma nova substância com um núcleo mais pesado e mais estável. A este processo chama-se fusão nuclear e a sua ocorrência liberta enormes quantidades de energia. Reacções de fusão nuclear ocorrem constantemente no Sol, bem como nas outras estrelas e são a fonte de energia que conhecemos por raios solares. A fusão nuclear é também o princípio da bomba de neutrões. As reacções de fusão libertam mais energia que as reacções de fissão, contudo, são mais difíceis de obter artificialmente, pois o processo envolve temperaturas da ordem dos 100 milhões de graus Celsius, para forçar os núcleos carregados positivamente (que se repelem fortemente) a juntar-se. Embora a temperatura do Sol seja apenas de cerca de 15 milhões de graus Celsius a fusão nuclear ocorre constantemente porque a sua elevada gravidade obriga os núcleos dos átomos a manterem-se muito próximos uns dos outros, permitindo que estas reacções ocorram a temperaturas mais baixas.

A fusão nuclear ainda não está disponível como fonte de energia para, por exemplo, alimentar um reactor numa estação termonuclear de produção de electricidade. Todavia, espera-se que, com a evolução da ciência e da tecnologia, isso possa vir a acontecer. Embora um número diverso de reacções de fusão nuclear possa ser, potencialmente, utilizada para esse fim, a fusão do deutério com o trítio parece a mais promissora, pois há uma abundância enorme de ^2H nos oceanos (fig.7.2). O ^3H é radioactivo e a sua existência é escassa, mas ele pode ser criado pela fissão do lítio.



ou



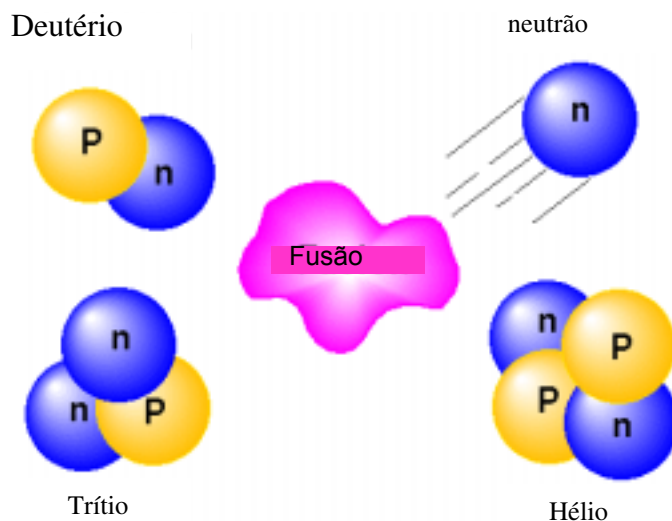
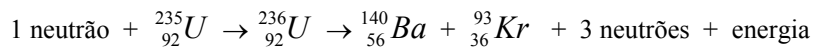


Figura 7.2 – Fusão nuclear

b) ***Fissão nuclear***

A fissão nuclear ocorre espontaneamente no decaimento dos radionuclídeos ou de forma artificial quando se bombardeiam com neutrões os núcleos de vários isótopos. Neste processo o núcleo do elemento original parte-se em núcleos mais pequenos dando origem a substâncias mais estáveis. Por exemplo, quando um neutrão* choca com o urânio-235 este irá cindir-se em dois novos elementos (bário-140 e kriptón-93) com libertação de 3 novos neutrões e energia (fig.7.3).

* Os neutrões, porque não têm carga, não estão directamente relacionados com os danos causados pelas radiações ionizantes. Contudo, ao chocarem com um átomo podem torná-lo instável e, assim, induzir radioactividade em material não radioactivo.



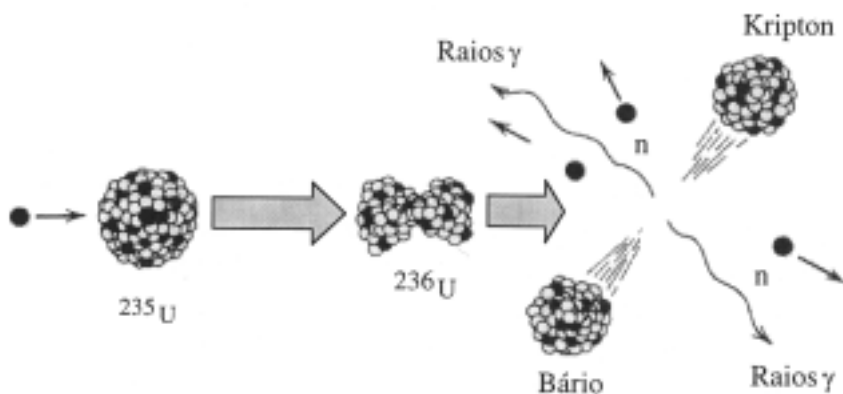


Figura 7.3 – Fissão nuclear

A separação dos dois novos elementos criados pela fissão realiza-se a velocidades muito elevadas e a sua energia cinética é transformada em calor à medida que eles chocam com as moléculas do meio que atravessam na sua trajectória. Os três neutrões que foram libertados pela reacção anterior podem colidir com outros átomos de $^{235}_{92}\text{U}$ que, como resultado, também se cindem dando origem a uma reacção em cadeia. A energia libertada pela fissão nuclear controlada, a exemplo do que acontece nos reactores nucleares, é aproveitada para diversos fins, como para produzir a ebulição de uma massa de água cujo vapor irá accionar turbinas (centrais termonucleares para a produção de electricidade). Quando numa reacção em cadeia a velocidade de fissão é muito rápida e descontrolada, a libertação de energia faz-se repentinamente para o meio envolvente, o que se verifica no caso da bomba atómica. Para se ter uma ordem de grandeza da energia libertada durante a fissão nuclear, refira-se que a fissão de 1 grama de ^{235}U pode libertar a energia equivalente a, aproximadamente, 20 milhões de gramas de TNT (20.000 kg).

Contaminação do ambiente

Quando há uma libertação de radioisótopos para o ambiente, estes têm tendência para se diluir no meio onde foram libertados. Este fenómeno pode levar-nos a pensar que, com a diluição ambiental, a concentração dos isótopos radioactivos deixaria de causar problemas, visto que a sua concentração baixa. Contudo, quando retomados nas cadeias tróficas, à semelhança de alguns metais pesados

e pesticidas, os radioisótopos voltam a concentrar-se, podendo atingir doses perigosas para os organismos que os ingerem e para os outros que deles se venham a alimentar.

A forma como os radioisótopos afectam os materiais que atravessam foi já explicada de forma sucinta. Recorde-se que, ao penetrar um corpo, a radiação interage com as moléculas e os átomos constituintes desse corpo, alterando as suas ligações químicas e dando origem ao aparecimento de pares de iões carregados positivamente, pares de iões carregados negativamente e radicais livres*. Estes pares de iões e os radicais livres vão, por sua vez, reagir e recombinar-se de diversas formas, dando origem ao aparecimento de espécies químicas que, normalmente, não se encontram presentes.

* Radicais livres são fragmentos moleculares muito reactivos que contêm um electrão desemparelhado

Para os organismos vivos, a produção do radical hidróxido parece ser o mais perigoso, pois é um agente oxidante muito potente. Este radical forma-se a partir da interacção da radiação com a água, o que nos organismos vivos pode acontecer com facilidade uma vez que a sua composição corporal inclui 70% ou mais, de água. A partir da sua formação, o radical hidróxido pode reagir com enzimas, ácidos nucleicos ou qualquer outro componente da célula, destruindo-a ou alterando as suas funções vitais. Estes processos são muito complexos e os seus efeitos podem demorar mais ou menos tempo a tornar-se visíveis, dependendo de inúmeros factores.

Se os radionuclidos são lançados para a atmosfera, eles voltarão a depositar-se, nos solos ou nos cursos de água, seja pela acção da chuva seja pelo assentamento de poeiras. Durante este processo, poderão viajar por distâncias mais ou menos longas, consoante os factores climatéricos e o tipo de partículas em causa, dando origem à contaminação de áreas que não estão relacionadas com o evento.

Se as partículas radioactivas atingirem um ecossistema terrestre, elas podem acumular-se no solo, em detritos superficiais, cobrir culturas ou outras plantas e animais. As plantas podem acumular radionuclidos a partir do solo e através das suas folhas, após o que toda a cadeia alimentar ficará contaminada. No solo os radionuclidos estão sujeitos a infiltração, difusão e erosão. A sua infiltração é relativamente limitada, pois o próprio solo actua como barreira, fazendo com que aí permaneçam enterrados, a poucos centímetros de profundidade. O mecanismo principal para o transporte dos radionuclidos do solo para os cursos de água é a erosão.

Ao atingirem o ambiente aquático, por deposição atmosférica ou arrastados pela erosão dos solos, os radioisótopos têm o seu destino final dependente, pelo menos em parte, das características de adsorção dos sólidos suspensos e dos sedimentos aí existentes. Alguns sólidos em suspensão irão assentar, levando consigo muita da actividade radioactiva da água para o fundo, onde as

lamas, por adsorção ou trocas iónicas, servirão de reservatório. Assim, a acumulação de radionuclidos nos sedimentos de um sistema aquático que tenha sofrido contaminação, ocorre por: deposição (sedimentação) da matéria particulada em suspensão, adsorção superficial, difusão e infiltração. Estes processos de acumulação estão, por sua vez, dependentes do fluxo da água no ecossistema. A figura 7.4 mostra as principais vias pelas quais os radioisótopos podem afectar os ecossistemas.

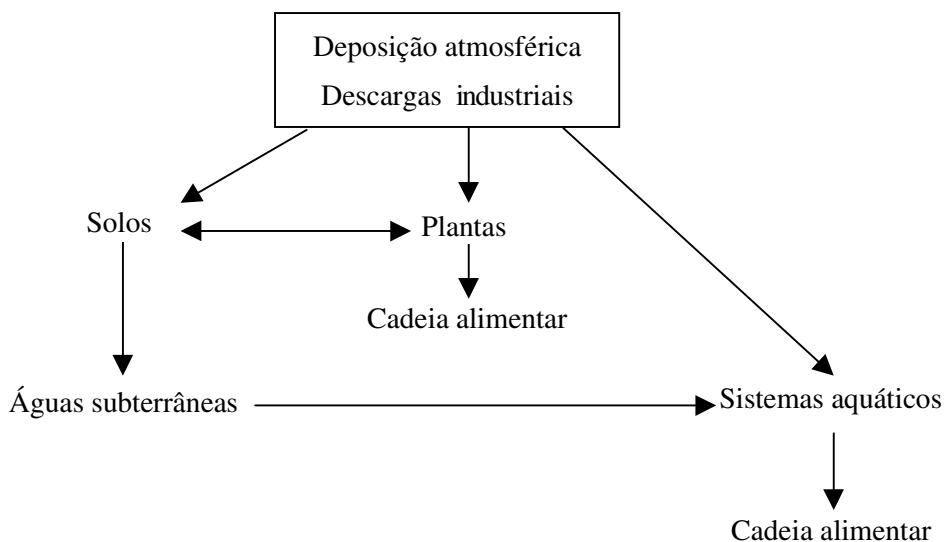


Figura 7.4 – Principais vias de contaminação ambiental por isótopos

Efeitos nos organismos aquáticos

A radiação afecta os organismos aquáticos de forma semelhante à que se observa nos seres humanos. Contudo, a preocupação do público em geral é muito diferente e poucas pessoas ficariam alarmadas, se lhes fosse comunicado que numa população de 350.000 mexilhões, 0,1% (ou seja, 350) tinha morrido, devido aos efeitos de uma descarga radioactiva. Com efeito, 350 mexilhões não são importantes para a maioria das pessoas, mas se numa cidade de 350.000 habitantes 350 pessoas (os mesmos 0,1%) dessem entrada no hospital e falecessem por causa de uma descarga de radioactividade, a ocorrência assumiria proporções completamente distintas.

A exposição aguda a doses elevadas de radiação pode causar a morte dos organismos aquáticos num espaço de tempo mais ou menos curto, enquanto que a exposição crónica a doses baixas se irá reflectir, de forma mais acentuada,

na sua capacidade reprodutora. Entre os efeitos sub-letais provocados pela radiação, principalmente se a exposição for aguda mas envolvendo doses relativamente baixas, assinalam-se as deficiências genéticas.

Sabendo já que o Homem se encontra no topo de muitas cadeias alimentares aquáticas, e sabendo também que os organismos têm tendência para acumular radionuclidos, o problema da contaminação dos cursos de água, mesmo com doses de radioisótopos consideradas baixas, coloca o problema numa outra perspectiva. A absorção e concentração dos radioisótopos nas cadeias tróficas é um processo complexo e que depende de numerosos factores, nomeadamente:

- **natureza do elemento radioactivo** — os elementos mais importantes são aqueles que apresentam uma meia vida prolongada e aqueles que, devido ao seu comportamento químico muito semelhante a elementos essenciais ao organismo, os podem substituir; a tabela 7.3 enumera os radionuclidos mais perigosos para os organismos, incluindo o Homem
- **factor de concentração*** — não é igual para todas as espécies do mesmo ecossistema
- **natureza dos elementos minerais** presentes no meio sujeito a contaminação — consoante o tipo de elementos minerais presentes num sistema aquático, bem como a riqueza nesses elementos, assim pode variar o grau de contaminação dos organismos já que as características de adsorção e trocas iónicas da matéria particulada em suspensão e dos sedimentos pode agir como forma de aprisionar os radionuclidos
- **organismo** em causa e respectiva idade — as células mais jovens, em processo de divisão activa, são mais sensíveis aos efeitos da radiação que as células mais velhas; por outro lado, organismos jovens absorvem as radiações com mais facilidade e dispõem de mais tempo de vida para proceder à acumulação irreversível destas substâncias

* Chama-se factor de concentração à relação entre o teor de radioisótopos presente no organismo e o teor presente no ambiente

Tabela 7.3 – Radionuclídeos especialmente perigosos para a saúde humana

Radionuclídeo	Partícula emitida	Meia-vida	Comportamento
3H	β	12,3 anos	Comporta-se como o hidrogénio estável; assimilado pelo corpo na água
^{14}C	β	$5,8 \times 10^4$ anos	Comporta-se como o carbono estável
^{32}P	β	14,3 dias	Comporta-se como o fósforo estável; concentra-se nos ossos
^{90}Sr	β	28 anos	Comporta-se de forma semelhante ao cálcio; concentra-se nos ossos
^{129}I	β	$1,7 \times 10^7$ anos	Comporta-se como o iodo estável; localiza-se na tiróide
^{131}I	β	8,05 dias	Comporta-se como o iodo estável; localiza-se na tiróide
^{137}Cs	β	30 anos	Comporta-se de forma semelhante ao potássio; encontra-se nos fluidos do corpo
^{226}Ra	α	$1,6 \times 10^3$ anos	Comporta-se de forma semelhante ao cálcio; concentra-se nos ossos
^{238}U	α	$4,5 \times 10^9$ anos	Assimilação provável por inalação de poeiras; concentra-se nos pulmões e rins
^{239}Pu	α	$2,4 \times 10^4$ anos	Assimilação provável por inalação de poeiras; concentra-se nos pulmões
^{222}Rn	α	3,8 dias	Os núcleos filhos radioactivos são absorvidos por inalação de poeiras e concentram-se nos pulmões

Adaptado: Laws, 1993

Eliminação dos resíduos radioactivos

Os resíduos radioactivos, produzidos no desenvolvimento das actividades com fins pacíficos (estações termonucleares, medicina, investigação), precisam ser armazenados em locais seguros até que, por decaimento, percam a sua actividade e se tornem elementos estáveis.

Há duas categorias principais de resíduos a considerar: os resíduos de alta actividade e os resíduos de baixa actividade. É evidente que o primeiro destes dois tipos de resíduos é o que provoca maior preocupação, não só no que respeita à sua manipulação, como também relativamente ao local e método mais apropriado para o seu armazenamento.

Os resíduos de elevada actividade incluem o fuel irradiado das estações nucleares e os resíduos (sólidos ou líquidos) do reprocessamento do fuel dos reactores. Na categoria de resíduos de baixa actividade incluem-se materiais como vestuário de laboratório, vidros contaminados ou outro tipo de material que tenha sido contaminado com radioisótopos no decorrer, por exemplo, de trabalhos de investigação e análise. Este tipo de resíduos apresenta, de maneira geral, uma meia vida curta e, portanto, não necessita de protecção especial para o seu armazenamento. Alguns países, como os Estados Unidos da América, classificam os elementos transurânicos como uma terceira categoria de resíduos. Elementos transurânicos são todos aqueles que apresentam um número atómico superior a 92.

a) *Resíduos de baixa actividade*

Este tipo de resíduos tem sido eliminado de várias formas tendo sido comum o seu depósito nos oceanos até 1983, época em que a proibição dessa prática foi imposta pela London Dumping Convention. Até essa altura mais de 50 locais nos oceanos Atlântico (Norte) e Pacífico foram sistematicamente utilizados como lugares de eliminação destes materiais (Gibson, 1991). Outra forma de eliminar resíduos de baixa actividade é enterrá-los no solo, a poucos metros de profundidade. Este preceito apresenta o inconveniente de, na eventualidade de se verificarem fugas de material radioactivo, por corrosão dos contentores que abrigam os isótopos, as águas subterrâneas poderem vir a ser contaminadas. A escolha de locais apropriados e a construção cuidadosa de trincheiras para este tipo de armazenamento são de importância capital e ajudam a obter um isolamento efectivo destes materiais durante um período de tempo adequado (note-se que neste caso se deve entender por “período de tempo adequado” algumas centenas de anos).

b) *Resíduos de alta actividade*

Do ponto de vista do isolamento ambiental, os resíduos de alta actividade e os elementos transurânicos apresentam o mesmo tipo de problema. A sua eliminação é muito mais difícil e a intensa radiação emitida por este tipo de resíduos coloca um risco considerável, tanto do ponto de vista da saúde pública como da contaminação do ambiente. Além disto, estes resíduos produzem uma grande quantidade de calor. Como são elementos com uma meia vida longa, é necessário encontrar locais onde eles possam ficar armazenados durante milhares de anos. Estas contingências têm tornado o seu armazenamento um verdadeiro pesadelo para o mundo inteiro, mas especialmente para os países que os produzem. Do ponto de vista científico e de saúde pública, a preocupação principal relaciona-se com a possível contaminação das águas subterrâneas uma vez que, de uma forma ou de outra, todos dependemos dessas reservas de água. Do ponto de vista político a principal preocupação reside no facto de ninguém querer estes resíduos em sua “casa”.

Analisemos as várias soluções possíveis:

- A construção de armazéns específicos para este fim, tal como se constroem armazéns para outros propósitos, poderia ser uma solução. Como vantagens pode-se contar a facilidade de monitorização de fugas e a possibilidade de actuar com rapidez, caso isso se verificasse. No entanto, a história da humanidade tem mostrado a fragilidade das nossas instituições sociais e políticas e o extremismo de muitas das nossas atitudes. Uma bomba cuidadosamente colocada ou um incêndio ateadado num local apropriado seria o suficiente para causar uma catástrofe irremediável.
- Carregar foguetões com resíduos radioactivos e lançá-los para o espaço poderia, também, ser uma solução ao nosso alcance. As vantagens desta solução seriam a eliminação, pode dizer-se que permanente, dos resíduos, uma vez que fora da esfera de acção do planeta Terra eles não voltariam a constituir uma ameaça ambiental. Porém, é preciso contar com as falhas da nossa própria tecnologia e prever acidentes — uma avaria mecânica e a conseqüente queda do foguetão, durante a sua trajetória, poderia de novo, causar um desastre irremediável.
- O armazenamento dos resíduos de elevada actividade no leito marinho, a grandes profundidades, é uma solução ainda a ser considerada por alguns países. Na verdade, esta solução, embora tecnicamente difícil, é possível e apresenta como vantagens, o facto de não contaminar as águas subterrâneas além de os sedimentos do fundo marinho poderem formar uma barreira efectiva contra a migração ascendente dos radioisótopos. Como desvantagens pode-se apontar o facto de ser

extremamente difícil recuperar algum contentor que por acaso se danifique durante o soterramento. É de admitir também qualquer erro, mesmo pequeno ou acidente com as respectivas consequências de provocar um grave problema internacional, enquanto que acidentes no armazenamento de resíduos em terra constituem, presumivelmente, contaminações mais localizadas.

- Resta então a solução de armazenar os resíduos radioactivos em terra. Como escolher e decidir sobre os locais mais apropriados para esta operação? Em primeiro lugar é preciso ter presente que os resíduos de alta actividade devem ser armazenados a grandes profundidades. A localização ideal destes repositórios seriam as formações geologicamente estáveis, onde a probabilidade da existência de movimentos da crosta terrestre ou actividade vulcânica fosse nula; onde os movimentos das águas subterrâneas fossem mínimos e onde os sedimentos ou rochas do local apresentassem características de adsorção convenientes, de forma a aprisionar quaisquer nuclídeos que pudessem verter dos contentores. As principais formações geológicas em consideração para este tipo de armazenamento são as minas de sal e os granitos, contudo, formações de basalto, de argila, de xisto argiloso e de diabase estão também a ser consideradas nalguns países.

Antes de soterrar os resíduos no local escolhido eles são sempre acondicionados em contentores resistentes à corrosão. O aço inoxidável e o titânio são os materiais que maiores garantias oferecem. Ainda antes de serem colocados nestes contentores os resíduos nucleares de alta actividade são protegidos por cilindros de vidro, pois este material apresenta propriedades de grande utilidade, nomeadamente uma boa resistência ao calor e às acções químicas e mecânicas. Acondicionados desta forma os resíduos nucleares podem então ser colocados nas formações geológicas escolhidas. Será realista pensar-se que estes contentores nunca entrarão em contacto com a água após o seu armazenamento? Convém recordar, mais uma vez, que a escala de tempo em questão ultrapassa em muito as nossas vidas. Este tipo de escórias precisa de milhares de anos para se tornar inofensivo. Temos, portanto, que admitir a possibilidade de algum dia a água entrar em contacto com estes contentores. Quanto tempo levará até que o invólucro metálico sofra os efeitos da corrosão? Este é um aspecto que irá depender da quantidade de água que entra em contacto com ele, bem como da química da água subterrânea em causa. Uma vez efectivada a corrosão da parte metálica do contentor resta, ainda, a protecção de vidro. A facilidade com que os radionuclídeos poderão escapar-se daí continua a ser um assunto de debate, já que existe a possibilidade de algumas propriedades do vidro poderem ter sido alteradas durante o período de armazenamento, pelos efeitos da radiação. É, pois, lícito questionar a segurança

deste método de eliminação de resíduos, dada a escala de tempo envolvida para o seu decaimento.

A radioactividade e as estações nucleares

Nas estações nucleares para a produção de electricidade, o combustível para movimentar as turbinas do gerador é constituído por elementos radioactivos. Nos reactores, os nuclidos são criados pela fissão nuclear espontânea ou pela activação de neutrões (processos já anteriormente descritos). A menos que haja uma fuga no núcleo do reactor, os poucos nuclidos que se escapam por difusão através do revestimento do combustível, apresentam uma radioactividade suficientemente baixa para poderem ser legalmente libertados para a atmosfera (gases), para o curso de água mais próximo ou mais conveniente (líquidos), ou para serem enterrados no solo, no caso de se apresentarem como resíduos sólidos. Todavia, fugas de combustível radioactivo podem, por vezes, acontecer resultando em situações de gravidade variável. A possibilidade da ocorrência de uma reacção em cadeia incontrolada é também causa de grande preocupação nesta indústria, pois pode originar a libertação de grandes quantidades de radioisótopos. Até hoje, já vários acidentes ocorreram em diversos países, sendo que o mais recente, em Chernobyl, foi considerado o mais grave que alguma vez aconteceu em alguma estação termonuclear. Tal como em muitas outras situações, um conjunto de factores, desde falhas humanas, mau funcionamento do equipamento, falta de conhecimentos técnicos até violação das regras de segurança, pode originar a ocorrência de acidentes catastróficos. Sabendo que os acidentes serão sempre inevitáveis, resta decidir se a utilização deste tipo de energia compensa os riscos que coloca para o ambiente e, conseqüentemente, para todos os organismos vivos, incluindo o Homem.

CHERNOBYL

Poucas serão as pessoas que não reconhecem o nome Chernobyl.

O acidente de Chernobyl foi, sem dúvida, o mais devastador na história das estações termonucleares.

A explosão deu-se no dia 26 de Abril de 1986, por volta da 1h30m da noite. Uma combinação de violação de regras de segurança e de erros humanos provocou a explosão do reactor nº4 da estação nuclear de Chernobyl, na Ucrânia, a cerca de 130 km de Kiev. Como resultado, uma nuvem de poeiras radioactivas foi lançada na atmosfera numa pluma de calor. A União Soviética estima que tenham sido libertados cerca de $3,7 \times 10^{18}$ Bq, como consequência deste acidente. Comparando com outros eventos nucleares, a explosão de Chernobyl lançou para a atmosfera cerca de 400 vezes mais material radioactivo que a bomba atómica de Hiroshima (IAEA, 1997). Cerca de metade desta quantidade foi libertada na forma de gases inertes e o restante na forma de ^{131}I e ^{137}Cs (radionuclídeos particularmente perigosos do ponto de vista da saúde pública). Para os habitantes da área onde o reactor estava instalado, a catástrofe foi, de alguma forma, atenuada pelo facto de ter ocorrido durante a noite, quando as pessoas estavam em casa, por não estar a chover nessa altura e ainda pelo facto de a pluma de radioactividade ter subido bastante alto na atmosfera, cerca de 5 km.

Embora o ^{131}I apresente uma meia vida curta (8 dias), causando problemas ambientais e de saúde a curto prazo, o ^{137}Cs , com uma meia vida de 30 anos, demorará mais tempo a ser eliminado. As primeiras consequências registadas foram o aumento acentuado de cancro da tiróide entre as crianças das zonas afectadas, a maioria contaminada pela ingestão de leite. No final de 1995 tinham já sido diagnosticados cerca de 800 casos em crianças com menos de 15 anos de idade. Com base em projecções epidemiológicas, pode-se esperar um aumento deste tipo de patologia também em adultos que receberam doses elevadas de radiação, talvez na ordem de alguns milhares (IAEA, 1997).

Actualmente, os restos do reactor estão contidos numa estrutura conhecida como “sarcófago”, construída nos meses que se seguiram ao acidente. Os restantes reactores continuam em funcionamento.

8. Águas Subterrâneas

Página intencionalmente em branco

Objectivos de aprendizagem

Após o estudo do oitavo capítulo o leitor deverá estar habilitado a:

- Identificar a terminologia utilizada;
- Diferenciar aquíferos cativos e aquíferos não confinados;
- Compreender o processo de formação dos aquíferos;
- Explicar a importância dos lençóis de água;
- Analisar o movimento das águas subterrâneas;
- Avaliar a importância das zonas de descarga e de recarga;
- Descrever as fontes poluidoras mais comuns dos aquíferos;
- Relacionar características locais específicas com a susceptibilidade de um aquífero à contaminação;
- Comparar as propriedades dos solos e relacioná-las com a susceptibilidade dos aquíferos à contaminação;
- Evidenciar o problema da salinização;
- Caracterizar os diferentes contaminantes que podem atingir os aquíferos;
- Analisar as características dos pesticidas e relacioná-las com o seu potencial de contaminação dos aquíferos;
- Discutir a problemática da restauração de aquíferos contaminados.

Página intencionalmente em branco

Introdução

As águas subterrâneas constituem uma parte integral do sistema hidrológico e são um recurso natural valioso. De uma forma directa ou indirecta, todos dependemos delas. A formação de lençóis de água subterrâneos é um processo geológico que é difícil observar e, por isso mesmo, nem sempre tido em devida consideração. Contudo, a sua existência é um fenómeno comum, directamente relacionado com o ciclo hidrológico. As águas subterrâneas estão distribuídas de forma pouco uniforme mas global, sob a superfície da Terra. Ocorrem não só em áreas de elevada humidade como em regiões de clima desértico, nas profundezas das regiões polares e sob cordilheiras de montanhas. A sua existência deve-se à infiltração das águas superficiais através dos poros das rochas que formam o solo e o subsolo e, em muitas áreas, a quantidade de água que se infiltra iguala, ou excede mesmo, a escorrência superficial.

Antes de nos debruçarmos sobre o problema da poluição dos aquíferos convém recordar alguns conceitos importantes:

1. A formação de massas de água subterrâneas é controlada, em grande parte, pela permeabilidade das rochas através das quais a água escorre;
2. A infiltração das águas através dos poros das rochas que atravessa é lenta e deve-se ao efeito da força da gravidade;
3. Existem dois tipos de aquíferos: os **aquíferos confinados, cativos ou artesianos**, e os **aquíferos não confinados**. Os primeiros encontram-se limitados, superior e inferiormente, por formações geológicas impermeáveis e os segundos estão limitados apenas por este tipo de formações na sua parte inferior. Nos aquíferos não confinados a água está à pressão atmosférica, enquanto que nos artesianos a água encontra-se a uma pressão mais elevada;
4. Chama-se lençol de água à parte superior da zona de saturação;
5. As descargas naturais das águas subterrâneas dão-se, geralmente, em ribeiros, lagos e sapais.

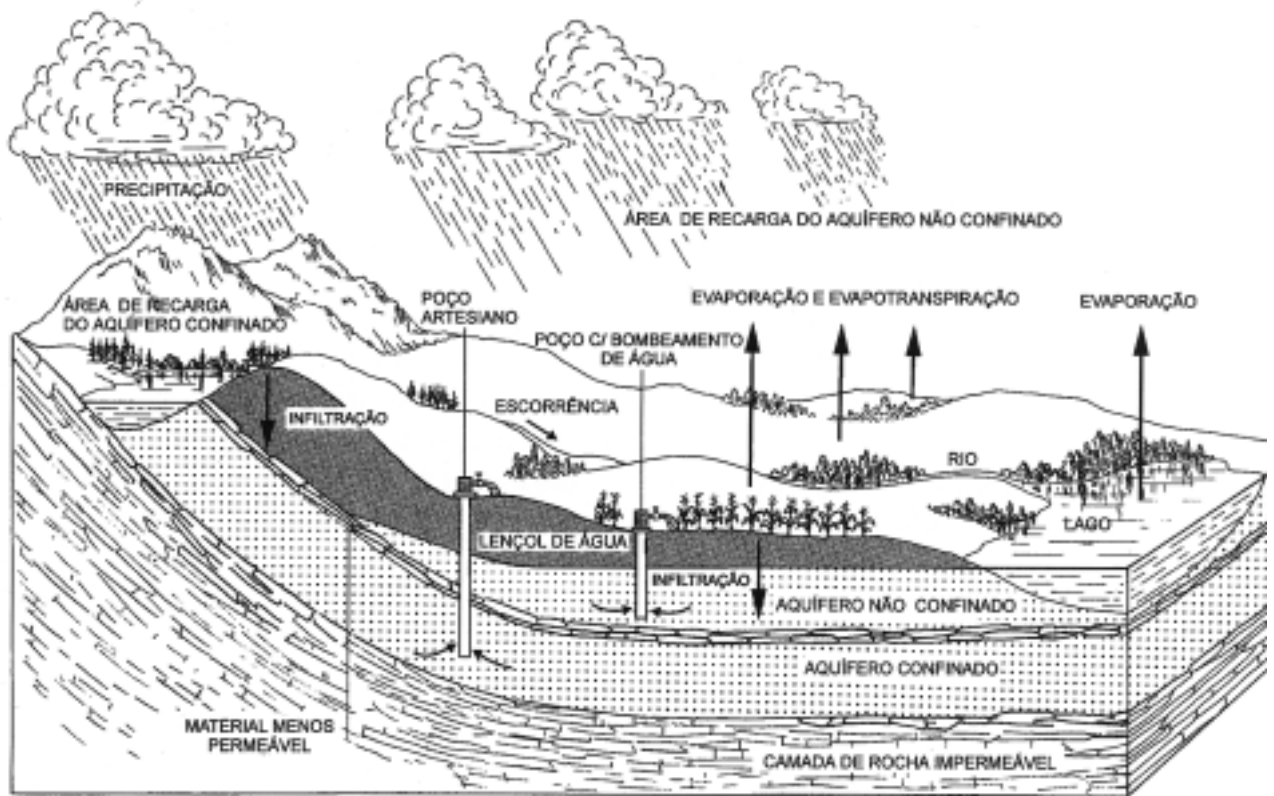


Figura 8.1 – O sistema de águas subterrâneas

Os lençóis de água

Quando a água se infiltra no solo, a força da gravidade obriga-a a continuar o seu movimento descendente através de duas zonas distintas de solo e rochas. Na zona mais superficial, os poros das rochas encontram-se apenas parcialmente saturados de água, a qual forma uma película fina em volta das partículas rochosas, devido à tensão superficial. Esta zona é denominada **zona de aeração**. Abaixo de um certo nível, todos os poros da rocha que está a ser atravessada pela água, ficam completamente preenchidos. É a **zona de saturação**. O lençol de água é a camada superior desta zona de saturação e é um elemento importante no sistema de águas subterrâneas. Um lençol de água pode ser encontrado a profundidades muito variáveis. Em regiões húmidas pode estar a poucos metros abaixo da superfície do solo enquanto que em regiões desérticas pode estar a centenas, ou mesmo milhares de metros sob a superfície.

O aquífero, como um todo, pode ter dimensões muito variáveis, tanto em profundidade como em extensão. A base de um reservatório de água subterrânea não é uma superfície abrupta como um lençol de água. Consoante o tipo de rocha em causa, a sua porosidade e permeabilidade variam e à medida que a profundidade aumenta os poros fecham-se devido às elevadas pressões. Por isso, a base destes reservatórios varia de local para local.

O movimento das águas subterrâneas

As águas subterrâneas não são estáticas. Pelo contrário, elas movimentam-se sendo, também elas, uma parte dinâmica do ciclo hidrológico. O seu movimento, embora constante, é extremamente lento. Numa primeira fase é a força da gravidade que provoca o movimento descendente da água através da zona de aeração, até que encontre a zona de saturação. Uma vez atingida esta zona, os movimentos da água ficam sujeitos à leis da física e, portanto, a água seguirá o caminho conducente a zonas de menor pressão (lagos, pântanos, etc).

Tal como os outros componentes do sistema hidrológico, as águas subterrâneas são um sistema aberto: a água entra no sistema quando se infiltra no solo e atravessa as rochas, movimenta-se através do sistema e, por último, deixa-o ao aflorar à superfície em lagos, ribeiros ou sapais. Estes locais de afloramento das águas subterrâneas designam-se por **zonas de descarga** naturais e fazem a ligação deste sistema com os outros componentes do sistema hidrológico. No entanto, também existem zonas de descarga artificiais que resultam da extracção de águas subterrâneas através de poços, que são apenas escavados quando a profundidade é relativamente pequena, ou de perfurações, em zonas onde o lençol de água se encontra a profundidades consideráveis. Uma vez construída uma zona de descarga artificial a água é bombeada mecanicamente para a superfície. Se uma perfuração atinge um aquífero artesianos a água subirá à superfície por si só (devido à diferença de pressões) desde que a perfuração tenha sido feita abaixo do nível da **zona de recarga**. As nascentes artesianas surgem, também, devido às diferenças de pressão quando uma fractura natural intersecta o substrato rochoso que confina o aquífero.

Embora os lençóis de água não possam ser observados directamente, eles têm sido muito estudados com a ajuda de dados recolhidos em nascentes, poços e afloramentos diversos. Os seus movimentos também têm sido objecto de análise através da utilização de isótopos radioactivos, tintas e outros traçadores.

Um aspecto importante a considerar em relação a todos os aquíferos, é o facto de a sua recarga apenas ocorrer quando a precipitação excede a evapotranspiração na área de recarga. Para que um aquífero possa ser utilizado durante longos períodos de tempo é imprescindível que as extracções efectuadas não excedam as velocidades médias de recarga. A utilização exagerada dos aquíferos pode resultar no esgotamento da reserva ou na sua contaminação com água salgada, que por vezes se encontra subjacente às lentes de água doce. Este último fenómeno verifica-se, em particular, nas zonas costeiras.

Poluição das águas subterrâneas

A água, apesar de ser um dos compostos químicos mais simples que conhecemos, possui características físicas muito particulares. Além de ser fundamental à presença de vida na Terra, a água é tida como solvente universal pois possui a capacidade única de dissolver, virtualmente, qualquer substância.

A protecção das águas subterrâneas é um problema tanto qualitativo como quantitativo. Ou seja, é tão importante proteger os aquíferos da contaminação por poluentes como do uso exagerado e, portanto, do seu esgotamento. Ambas as circunstâncias, contaminação ou uso exagerado, podem levar à sua destruição como recurso natural de água potável.

Durante o seu lento movimento de infiltração no subsolo, a água dissolve alguns componentes minerais, constituintes das rochas que atravessa no seu percurso, dando origem à formação de aquíferos de composição química diversa. Durante todo o tempo em que está aprisionada nas formações geológicas, a maiores ou menores profundidades, a água actua sobre as rochas com que está em contacto directo enriquecendo a sua composição química com os elementos que se vão dissolvendo. É assim que, ao aflorar novamente à superfície, pode dar origem a nascentes sulfurosas, ferrosas, etc.

A contaminação das águas subterrâneas pode ter várias origens e um diferente número de fontes poluidoras (pontuais e não-pontuais*) contribui para a alteração da sua pureza. Naturalmente, os minerais que a água dissolve ao infiltrar-se no subsolo, não são considerados como poluição (ver cap.I), mas as contaminações antropogénicas da atmosfera e do solo contribuem para este efeito. A filtragem natural do solo é tão eficiente que muitas indústrias e municípios procedem à aspersão de águas residuais no solo para que elas sejam filtradas. A contaminação acontece quando esse processo de purificação natural é impedido seja porque a permeabilidade dos solos é inadequada, seja porque o lençol de água é muito superficial, não existindo por isso uma

*Fontes poluidoras pontuais são as que se localizam em áreas de um acre ou menos; fontes poluidoras não-pontuais estão dispersas por áreas de maiores dimensões

camada de solo suficientemente espessa a protegê-lo. Porém, há substâncias que não ficam retidas nas sucessivas camadas de solo que a água atravessa no seu movimento descendente, mesmo quando existem boas condições para tal acontecer. Poluentes como os nitratos, o sal das estradas, a gasolina, o herbicida atrazina, o solvente de limpeza tricloroetileno e o produto de limpeza a seco percloroetileno, não são filtrados pelas partículas do solo. Diversas características químicas contribuem pois, para que estes e outros compostos não fiquem retidos no solo durante o processo de filtragem natural da água.

De entre as mais variadas fontes de poluição de águas subterrâneas podem-se, talvez, destacar as operações mineiras, os tanques sépticos, as lagoas para tratamento de águas residuais, o sal utilizado nas estradas por causa da neve, as lixeiras, os aterros sanitários de construção defeituosa, os esgotos subterrâneos, a injeção de resíduos perigosos no subsolo e o armazenamento de resíduos, mesmo que devidamente acondicionados, no subsolo e ainda as chuvas ácidas. Nos capítulos anteriores apresentou-se uma descrição sumária dos principais tipos de poluentes que afectam as águas superficiais e as consequências directas para os organismos que delas se utilizam, incluindo o Homem. Convém, todavia, ter presente que todos os contaminantes anteriormente descritos podem, com maior ou menor facilidade, atingir as águas subterrâneas.

Ao contrário do que acontece com as águas superficiais, as águas subterrâneas não têm capacidade de auto-purificação pelo que a sua contaminação, uma vez efectuada, pode ser considerada quase permanente, tendo em conta a escala de tempo dos seres humanos. A ausência desta capacidade de auto-purificação deve-se a vários factores inerentes à natureza destas águas. Primeiro, o seu movimento é extremamente lento o que não permite a diluição e a dispersão dos contaminantes que se verifica quando os fluxos são turbulentos. Segundo, o facto de os aquíferos estarem isolados do suprimento de oxigénio atmosférico não permite a existência de grandes populações de bactérias aeróbias que efectuem a decomposição de muitos materiais contaminantes que, de outra forma, poderiam ser degradados; além disto, as populações de bactérias anaeróbias também se apresentam em número reduzido. Em terceiro lugar, a baixa temperatura a que as águas subterrâneas se encontram retardam as reacções de decomposição que possam existir. Por tudo isto, os aquíferos contaminados com substâncias biodegradáveis podem demorar centenas ou mesmo milhares de anos para se libertarem, por si só, desses materiais, enquanto que aquíferos contaminados com substâncias que se degradem lentamente, ou que não sejam degradáveis, podem permanecer contaminados indefinidamente (Miller, 1991).

A detecção e monitorização da poluição das águas subterrâneas é não só difícil como dispendiosa. Para isto é necessário a existência de vários poços

de teste, de onde se possa retirar amostras para análise e controle, e determinar o fluxo e direcção do movimento destas águas. Estas águas movimentam-se muito lentamente (apenas alguns centímetros por dia), razão pela qual se podem passar anos para que a sua poluição, originada em determinado local, apareça num outro ponto. Para além disto, os poluentes que não se dissolvam com facilidade podem viajar por arrastamento próximo do fundo do aquífero, em camadas tão finas, que se torna difícil detectá-los. Se for possível, porém, detectar a contaminação pode-se optar por bombear a água para a superfície, proceder à sua descontaminação e, de novo, devolvê-la ao aquífero. Embora desta forma se possa obter resultados visíveis, os custos são muito elevados e o processo é extremamente demorado, podendo levar décadas até que toda a contaminação seja trazida à superfície. Portanto, evitar a poluição das águas subterrâneas é a única forma efectiva de proteger este recurso natural.

Na maior parte dos casos, aquíferos não-confinados pouco profundos e permeáveis são os mais susceptíveis de serem contaminados. Todavia, a facilidade de contaminação de qualquer aquífero é, em grande parte, determinada por características locais específicas, como por exemplo:

- a distância da fonte poluidora;
- o tempo de residência da água na zona insaturada;
- a presença de argila e de matéria orgânica nos materiais da zona insaturada;
- o potencial de um dado contaminante para ser biodegradado ou decomposto;
- a quantidade de precipitação (o que afecta a velocidade de recarga e o movimento dos contaminantes);
- a evapotranspiração (o que na área de recarga pode diminuir a quantidade de água que se move em direcção ao aquífero).

As propriedades dos solos que afectam o movimento dos contaminantes incluem a textura, a permeabilidade e, como já foi mencionado, o seu conteúdo em matéria orgânica.

A textura do solo é determinada pelas proporções relativas de areia, lodo e argila. A textura afecta o movimento da água através do solo e, portanto, afecta também o movimento dos materiais dissolvidos. Quanto mais grosseiro for o solo mais rápido será o movimento descendente da água e menos eficiente será a adsorção dos produtos dissolvidos. Solos com argila e matéria orgânica na sua composição retêm a água e os materiais dissolvidos durante

um período de tempo mais alargado. Além disso, este tipo de solos apresenta uma maior superfície para adsorção de produtos químicos.

A permeabilidade de um solo é a medida da velocidade a que a água o atravessa, no seu movimento descendente. Se o solo é muito permeável a água movimentar-se-á através dele, muito rapidamente, arrastando consigo os materiais dissolvidos em si mesma.

Finalmente, o conteúdo de matéria orgânica influencia a quantidade de água que o solo consegue reter e a sua capacidade de adsorver substâncias dissolvidas. Aumentando o conteúdo orgânico de um solo, pela aplicação de estrume ou lavrando-o, aumenta-se a sua capacidade de retenção de água e materiais dissolvidos.

Hoje sabe-se que a poluição das águas subterrâneas pode ocorrer de várias formas e a partir de várias fontes, tanto de indução natural como humana. A presença de sólidos dissolvidos e de cloro, em concentrações que excedem os limites máximos recomendáveis, é uma das preocupações mais comuns em relação à qualidade destas águas. Contudo, a presença de agentes patogénicos e de produtos tóxicos constitui também uma ameaça real e pode pôr em perigo a saúde pública.

Salinização

A contaminação dos aquíferos com água salgada pode ocorrer por diversos mecanismos, dos quais vale a pena salientar dois: a sobre-exploração e a utilização de sal em determinadas circunstâncias.

A sobre-exploração destas reservas de água é um mecanismo de fácil compreensão. Subjacente à maioria dos aquíferos de água doce encontra-se uma camada de água salobra, ou mesmo salgada, e geralmente a salinidade aumenta com a profundidade. A sobre-exploração do aquífero pode levar a que essa água de salinidade elevada seja trazida para a superfície do aquífero, contaminando-o. Em zonas costeiras a intrusão salina é um fenómeno de fácil observação, associado à sobre-exploração dos aquíferos.

A utilização de sal para a remoção de neve e gelo das estradas é outra forma de introduzir sal nas reservas de água subterrânea. Quando o sal é retirado das estradas, pela água da chuva ou por lavagem, a sua infiltração no subsolo não é difícil.

Produtos tóxicos

Há uma variedade imensa de produtos tóxicos que podem contaminar as águas subterrâneas. Talvez os que causam maior preocupação, do ponto de vista médico, sejam os compostos orgânicos de baixo peso molecular, pois muitos deles são carcinogénicos. Contudo, metais pesados, pesticidas, nitratos e solventes são igualmente perigosos. Os nitratos, embora relativamente pouco tóxicos em si mesmos, podem ser reduzidos a nitritos, pelas bactérias existentes nos intestinos de bebés recém-nascidos, e causar metahemoglobinemia (síndrome dos bebés azuis), a qual resulta numa carência de oxigénio no sangue. Os nitritos também podem reagir com as aminas no corpo humano e formar N-nitrosaminas, compostos carcinogénicos capazes de induzir tumores em animais de laboratório. Pensa-se que as N-nitrosaminas estejam, de igual modo, relacionadas com o aparecimento de alguns tipos de cancro nas pessoas.

A fonte principal de produtos tóxicos para as águas subterrâneas parece ser a existência de lixeiras, aterros mal construídos ou mal supervisionados e fossas superficiais. As águas residuais e de drenagem de explorações mineiras são um bom veículo de metais para os aquíferos. Além disso, minas de urânio, por exemplo, podem contribuir para a contaminação destes recursos com radioisótopos. Outras formas de contaminação dos aquíferos com materiais radioactivos foram discutidas no capítulo anterior.

Agentes patogénicos

A contaminação dos aquíferos com agentes patogénicos é preocupante, uma vez que a pureza da água fica, de imediato, ameaçada pela sua presença (aliás é o que acontece com o acréscimo de outros produtos tóxicos). A entrada destes agentes nas águas subterrâneas está directamente relacionada com a produção de estrume nas estações de criação de gado e com a eliminação incorrecta das águas residuais municipais. Os mecanismos pelos quais os esgotos podem contaminar os aquíferos incluem rupturas nos colectores (devidas à idade dos mesmos, à qualidade do material, actividade sísmica, etc.), impermeabilização defeituosa das lagoas de tratamento de águas residuais e ainda a utilização de águas residuais com tratamento impróprio para regas de diversos tipos (agricultura, jardins, campos de futebol, etc.).

Fontes de contaminação

Será difícil enumerar todos os contaminantes passíveis de atingir as águas subterrâneas, a partir das mais de 30 fontes genéricas relacionadas com as actividades antropogénicas, mas podemos agrupar as fontes mais comuns em quatro categorias:

- diversos métodos de rejeição / deposição de resíduos;
- armazenamento e manipulação de materiais e resíduos;
- actividades agrícolas;
- intrusão salina (já explicada).

As fontes de contaminação de águas subterrâneas melhor conhecidas, talvez sejam as associadas às práticas de rejeição / deposição de resíduos e ao seu armazenamento e manipulação. As substâncias orgânicas que com maior frequência são detectadas nestas águas, como resultado de métodos impróprios de rejeição de resíduos, são, por ordem decrescente de ocorrência, as seguintes:

- tricloroetileno (TCE)
- clorofórmio
- benzeno
- pentaclorofenol
- tetracloroetileno (PCE)
- creosote
- compostos fenólicos
- 1,1,1-tricloroetano
- tolueno
- xileno

A rejeição de resíduos pode assumir um número variado de formas, das quais valerá a pena mencionar:

- a) os tanque sépticos
- b) os aterros municipais ou industriais

c) os poços para a injeção de resíduos

d) a aplicação directa de resíduos estabilizados no solo.

Estas são formas de rejeição / deposição que estão regulamentadas; todavia, em paralelo existem formas ilegais de eliminar resíduos que são muito usadas. Estas últimas rejeições e os derrames acidentais não são, com certeza, uma forma apropriada de depositar resíduos em qualquer local, mas actos criminosos e acidentes sucedem com mais frequência do que se desejaria sendo eles, de igual modo, um contributo para a contaminação dos aquíferos.

a) **Sistemas sépticos** — tendo em conta o volume, pode-se dizer que estes sistemas são a maior fonte de resíduos lançados no solo. Transportam bactérias, vírus, nitratos, fosfatos, cloro e substâncias orgânicas. Estas últimas incluem solventes orgânicos, como o tricloroetileno, que estão no comércio à nossa disposição como produtos de “limpeza” desses mesmos sistemas. Em todo o mundo, há sem dúvida muitos tanques sépticos a operar de forma imprópria, seja pela sua localização, desenho, construção ou práticas de manutenção. Mesmo quando em boas condições de operacionalidade, eles podem-se encontrar em concentrações demasiado elevadas para uma dada área e as suas descargas muitas vezes ultrapassam a capacidade do solo para assimilar as quantidades de poluentes.

b) **Aterros** — aqui são depositados muitas vezes materiais perigosos, pondo em risco a qualidade das águas subterrâneas que possam estar subjacentes. Resíduos depositados em aterros industriais incluem uma variedade de metais, ácidos, compostos orgânicos voláteis e pesticidas. Com alguma frequência os aterros servem para a rejeição de resíduos municipais e industriais, em conjunto.

c) **Poços de injeção** — são utilizados em várias partes do mundo para a eliminação de resíduos líquidos. Os poços de drenagem, para o escoamento de escorrências urbanas e de irrigação, são uma fonte de sedimentos suspensos, sólidos dissolvidos, bactérias, sódio, cloro, nitratos, fosfatos, chumbo e compostos orgânicos, incluindo pesticidas.

d) **Aplicação de resíduos** — em muitos lugares, resíduos sólidos e líquidos são espalhados ou aspergidos sobre a terra. Estes resíduos deverão ter sofrido um tratamento e estabilização prévios, mas técnicas incorrectas podem comprometer a qualidade das águas subterrâneas.

No que se refere ao armazenamento e manipulação de materiais e resíduos, a contaminação dos aquíferos pode ter lugar pela existência de fugas nos

contentores de armazenamento (sejam eles tanques superficiais ou subterrâneos) assim como por ocasião de acidentes durante o transporte dos materiais a armazenar. Os tanques de armazenamento subterrâneos são usados para guardar petróleo e derivados, ácidos e produtos químicos diversos. Geralmente construídos em aço, apresentam uma boa resistência, mas esta diminui com a idade. São uma fonte significativa de contaminação por benzeno, tolueno e xileno, compostos orgânicos do *diesel* e da gasolina. O armazenamento superficial de muitos materiais, empilhados temporariamente até serem transportados para o seu destino final, contribui muito para a contaminação dos aquíferos, visto que a água da chuva pode ajudar ao lixiviamento de contaminantes que, depois, se podem infiltrar no solo. O armazenamento em contentores superficiais apresenta o mesmo tipo de problemas que em tanques subterrâneos, isto é, a corrosão do contentor.

A agricultura é a actividade humana mais generalizada a afectar a qualidade das águas subterrâneas. A aplicação de fertilizantes e de pesticidas nas culturas pode causar a contaminação dos aquíferos. Os locais de armazenamento de pesticidas, os derrames acidentais e a lavagem do equipamento para a sua aplicação são também formas adicionais de contaminação. A problemática da poluição dos aquíferos com pesticidas é complexa, pois estes compostos apresentam características químicas muito diversas (ver cap.III). O modo como se procede à sua aplicação e a sua persistência ambiental são dois factores determinantes, mas características como a solubilidade, adsorção e volatilização podem ser também de importância crucial.

Pesticidas muito solúveis tendem a ser lixiviados após a sua aplicação e a ser arrastados para os aquíferos, durante o processo de infiltração da água. No entanto, muitos pesticidas que apresentam uma elevada solubilidade, podem não ser lixiviados, se as características do solo onde foram aplicados permitirem a sua adsorção aos constituintes presentes.

Compostos com elevada volatilidade terão tendência para se perder para a atmosfera em vez de serem arrastados para as águas subterrâneas. Todavia, se além de voláteis forem muito solúveis, voltarão a depositar-se com a precipitação (talvez em locais distantes) e podem então infiltrar-se no subsolo.

A persistência ambiental dos pesticidas afecta muito o seu potencial de contaminação dos aquíferos. Quanto mais um composto resistir à degradação, mais tempo ficará sujeito às forças de lixiviamento. Mas a provar que o conjunto de factores que determinam a contaminação das águas subterrâneas é complexo, temos exemplos de pesticidas com elevada persistência, como os hidrocarbonetos clorados, cuja presença nos aquíferos não tem sido detectada. Isto deve-se à sua baixa solubilidade e à sua elevada tendência de adsorção às partículas do solo. Por outro lado, alguns pesticidas de baixa

persistência ambiental, como o aldicarbe, têm sido encontrados nas águas subterrâneas.

O quadro 8.1 resume as interações das propriedades dos solos com o movimento das águas que os atravessam.

Quadro 8.1 – Propriedades dos solos *versus* movimento das águas

Propriedades dos Solos		
Textura (afecta o movimento da água)	Permeabilidade (mede a velocidade do movimento descendente da água)	Conteúdo orgânico (mede o volume de água retida e o potencial do solo para adsorver pesticidas)
Grosseira (areia)	Elevada permeabilidade (fluxo rápido)	Baixo teor orgânico (fluxo rápido e pouca adsorção dos pesticidas)
Fina (lodos, argila)	Baixa permeabilidade (fluxo lento)	Elevado teor orgânico (elevada retenção de água e grande adsorção de partículas)

Embora o quadro anterior possa servir como um guia de fácil interpretação sobre a susceptibilidade de contaminação de um aquífero, é preciso ter sempre em conta que as características locais específicas, já anteriormente mencionadas, também exercem uma forte influência no processo de contaminação.

Medidas correctivas

A poluição dos aquíferos é um problema grave. De facto, é mesmo mais grave que a poluição equivalente em águas superficiais. Isto deve-se a algumas características inerentes às águas subterrâneas, tais como:

- **Imprevisibilidade** — quando um contaminante entra num aquífero é muito difícil prever como, em que direcção e com que velocidade ele se dispersará.

- **Impossibilidade de auto-regeneração** — as águas subterrâneas não estão expostas ao ar e à luz, dois factores que ajudam os processos biológicos de degradação de alguns contaminantes nas águas superficiais.
- **Dificuldade e elevados custos económicos associados com a limpeza** — a restauração de aquíferos contaminados nem sempre é possível e, nos casos mais graves, apenas se consegue conter a contaminação, em vez de a eliminar.

Como já foi referido, a forma mais eficaz de combater a poluição das águas subterrâneas é a prevenção. Na verdade, esta é a única medida realmente efectiva. É preciso, porém, estar preparado para lidar com o problema da poluição dos aquíferos, tenha ela surgido pela ignorância das consequências que arrasta, por acidentes ou por quaisquer outras causas. Restaurar um aquífero até à sua condição anterior nem sempre será possível, mas já existem métodos de contenção da pluma contaminada e métodos para a redução da massa contaminante. Existem, potencialmente, seis métodos à nossa disposição para restaurar a qualidade das águas subterrâneas (Laws, 1993):

- 1) eliminação da fonte poluidora, permitindo que a restauração do aquífero se dê por processos naturais;
- 2) acelerar a velocidade de remoção dos contaminantes pelo uso de poços de extracção, valas e drenos;
- 3) aceleração da velocidade do fluxo do aquífero pela sua recarga com água limpa;
- 4) instalar barreiras impermeáveis para bloquear o alastramento da contaminação;
- 5) indução de reacções químicas ou biológicas a fim de neutralizar ou imobilizar o contaminante;
- 6) escavar e remover a parte contaminada do aquífero.

Será sempre a natureza do aquífero, juntamente com o tipo de poluição presente, que ditará as medidas correctivas a serem aplicadas e determinará se a limpeza das águas é exequível. Sejam quais forem as medidas adoptadas, será sempre melhor prevenir que remediar, isto é, a prevenção da poluição das águas subterrâneas será sempre mais económica e mais efectiva que a sua descontaminação.

Página intencionalmente em branco

Glossário

Página intencionalmente em branco

A

Abiótico – não biológico, portanto, um elemento abiótico é uma característica física ou química de um ecossistema

Absorção – entrada e retenção de um fluido por um sólido, gás, líquido, etc.

Adiabático – que ocorre num sistema sem entrada nem saída de calor

Adsorção – fixação de gás, líquido ou moléculas dissolvidas, numa superfície sólida

Alga – planta unicelular ou pluricelular, que ocorre em água ou em terrenos húmidos, que tem clorofila, mas sem caules, raízes e folhas verdadeiras

Alotropia – propriedade que consiste na variação de algumas propriedades físicas e químicas de certos elementos químicos, caracterizada por ser acompanhada por trocas de calor com o exterior (libertação ou absorção) quando se efectua

Alotrópico – diz-se de cada uma das formas em que o mesmo elemento químico se apresenta por alotropia

Ambiente – combinação de condições externas que influenciam a vida dos organismos individuais. O ambiente externo compreende as componentes abióticas e as inter-relações com as componentes bióticas

Antropogénico – produzido como resultado de actividades humanas

Ataxia – incoordenação patológica dos movimentos do corpo

B

Bactérias – grande grupo de organismos microscópicos unicelulares ou filamentosos, sem clorofila e que se multiplicam rapidamente por simples cisão

Bentos – a comunidade animal e vegetal que habita, fixa ou móvel, no fundo do mar, de lagos ou doutras massas de água

Biodegradável – decomposto facilmente pela actividade bacteriana

Biomassa – peso dos organismos vivos de uma dada área e tempo, expresso em termos de peso vivo ou seco por unidade de área; geralmente exprime-se em g/m^2 mas também é comum exprimir-se em unidades de energia

Biota – conjunto de todos os organismos vivos, vegetais e animais, duma região

Biótico – relacionado com a vida e sistemas vivos; os factores bióticos são influências no ambiente resultantes das actividades de organismos vivos

Bloom – densidade elevada de uma população (ex. algas, *plâncton*, etc.) resultante da alta produtividade causada pelo enriquecimento do *habitat* em nutrientes; este enriquecimento pode ser devido a poluição, mistura ou ressurgência. **Crescimento exuberante, proliferação**

C

Catalizador – substância que acelera a velocidade de uma reacção, sem ser ela própria consumida na reacção

Cianobactéria – bactérias azuis-verdes; organismos procarióticos que usam clorofila na sua fotossíntese e produzem O_2 como produto secundário

Ciclo biogeoquímico – circulação de elementos químicos dentro dos ecossistemas

Combustíveis fósseis – combustível criado pela decomposição e processos geológicos a partir dos cadáveres dos organismos, inclui o carvão, petróleo, gás natural, turfa, etc. (excepto combustíveis nucleares)

Creosote – líquido anti-séptico e cáustico, extraído dos alcatrões por destilação

Crude – petróleo no seu estado natural, antes de ser refinado; **petróleo bruto, rama de petróleo, petróleo não refinado**

D

Depleção – esgotamento, exaustão, esvaziamento, empobrecimento

Diabase – o m. q. dolerito; rocha de composição basáltica

Diatomácea – certos tipos de algas, unicelulares, das quais algumas formam colónias, verdes ou acastanhadas cuja parede celular contém sílica

Disartria – dificuldade na pronúncia e articulação das palavras

Dispneia – dificuldade em respirar

E

Ecossistema – complexo de populações vegetais e animais e os conjuntos particulares de condições físicas em que existem; os organismos de uma área conjuntamente com os aspectos de ambiente funcionalmente relacionados, considerados como uma entidade única

Edema – tumefacção, ou inchaço, causado por fluidos provenientes do sistema circulatório que se acumulam nos tecidos do organismo

Encefalopatia – situação patológica com sinais de irritação encefálica, sem lesões relacionadas

Energia nuclear – energia, especialmente eléctrica ou motriz, gerada por um reactor nuclear; energia libertada pela desintegração dos núcleos dos elementos pesados, ou pela fusão dos núcleos de elementos leves; **energia atómica**

Enfisema – dilatação dos alvéolos pulmonares, cujas paredes, em consequência da distensão, se adelgaçam e podem romper

Enzima – proteína que funciona como catalizador aumentando a reactividade de uma substância específica ou grupo de substâncias

Epifauna – os animais que vivem num depósito marinho ou num animal ou planta aquáticos

Espécie – grupo cujos membros têm semelhança mútua íntima, tendo uma origem comum, reproduzindo-se entre si

Eutrófico – rico em nutrientes dissolvidos

Eutrofização – enriquecimento dum sistema aquático; a deterioração das qualidades de que depende a vida num sistema aquático, causada pelo excessivo enriquecimento de efluentes com altos teores de fósforo, azoto e outras substâncias orgânicas de crescimento; produção de grandes quantidades de matéria orgânica em decomposição por excesso de algas e plantas aquáticas em relação às quantidades que os processos de auto-purificação podem suportar

Evapotranspiração – perda total de água por evaporação que ocorre nos sistemas terrestres através das folhas das plantas e do solo

F

Fisiologia – ciência que estuda as actividades e os processos dos organismos vivos

Fitoplâncton – plâncton constituído por plantas; especialmente algas unicelulares, plantas microscópicas em flutuação livre

Fotossíntese – formação de compostos orgânicos em plantas a partir de dióxido de carbono e água mediante a utilização da energia solar

G

Gás natural – hidrocarbonetos gasosos sob a forma de metano e etano, encontrados na crosta terrestre, associados frequentemente ao petróleo

Gasolina – fracção petroquímica líquida

Glicosúria – presença anormal de glicose na urina

H

Habitat – área física onde um organismo vive

Hectare – 10.000 metros quadrados

Herbicida – composto químico que se utiliza para matar plantas consideradas indesejáveis

Hidrólise – reacção química em que um composto reage com a água para produzir outros compostos

Homeostasia – manutenção das condições próprias de um dado corpo, ou sistema, dentro de limites especificados

Hormona – substância química produzida por uma glândula endócrina e transportada no sangue para um determinado tecido sobre o qual irá exercer uma acção específica

Húmus – massa coloidal castanha ou preta de matéria orgânica do solo parcialmente decomposta

I

Inf fauna – animais que vivem justamente abaixo da superfície do leito do mar; fauna do leito do mar.
V. bentos

Insecticida – composto que mata uma ou mais espécies de insectos

Isótopo – diz-se dos átomos que contêm o mesmo número de protões e de electrões mas que diferem no número de neutrões

L

Larva – estágio imaturo de um animal com aparência e modo de vida diferente da forma adulta

Lêntico – água parada

Lise – desintegração das células

Lixiviação – remoção de solutos do solo por fluxo ou percolação da água

Lótico – água doce corrente, fluvial

M

Macronutriente – nutriente necessário em quantidades relativamente elevadas

Metabolismo – as reacções químicas que têm lugar dentro de um organismo

Metano – gás inflamável, inodoro e incolor, constituinte principal do gás natural de fórmula CH₄ e produzido pelo metabolismo de bactérias anaeróbias metanogénicas

Micronutriente – nutriente necessário em quantidades relativamente pequenas

Microorganismo – organismo de dimensões microscópicas

N

Nefrítico – relativo à nefrite ou aos rins

Neuropatia – perturbação das funções fisiológicas e psíquicas atribuídas a uma afecção do sistema nervoso central

Neurotoxina – toxina que afecta o sistema nervoso

Nutriente – qualquer substância que um organismo absorve a partir do meio que o rodeia porque não a pode produzir, ou não a pode produzir em quantidades suficientes para suprir as suas necessidades

O

Oligotrófico – pobre em nutrientes

P

Parestesia – aberração da sensibilidade caracterizada por certas sensações anormais e alucinações sensoriais

Pelágico – de ou relacionado com o mar aberto; (da vida marinha) que vive ou ocorre nas águas superiores

do mar aberto; (de formações pelágicas) derivado de material, que cai no fundo, proveniente das águas superiores do mar

Pesticida – produto químico utilizado no controle ou destruição de pragas animais ou vegetais; inclui insecticidas, herbicidas, fungicidas, rodenticidas, nematocidas, germicidas, algicidas e biocidas

Petróleo – óleo bruto de cor escura, espesso e inflamável, que ocorre em rochas sedimentares e que consiste principalmente de hidrocarbonetos

Petroquímico – qualquer produto químico derivado do petróleo ou do gás natural

pH – $-\log (1/ [H_3O^+])$; medida de acidez de uma solução

Pirólise – decomposição química pela acção do calor

Plâncton – conjunto de seres aquáticos microscópicos, flutuantes, fracos nadadores, transportados passivamente pelas correntes

Poluente – substância que causa poluição

Poluição – consequências secundárias indesejáveis da actividade humana

Pontes de hidrogénio – ligação fraca entre moléculas, devido à atracção entre um átomo de hidrogénio (baixa electronegatividade) e, mais frequentemente, um átomo de oxigénio, de nitrogénio ou de flúor (elevada electronegatividade)

População – grupo de organismos da mesma espécie que coexistem num dado espaço e num dado momento e entre os quais se podem processar trocas genéticas

Proteinúria – presença anormal de proteínas na urina

Protozoários – grupo de animais unicelulares com pelo menos um núcleo bem definido

R

Recurso natural – materiais utilizados pelo Homem que ocorrem naturalmente, como por exemplo o carvão, ar, solo, etc.

Recurso renovável – recurso natural e, potencialmente, inesgotável

Revolução industrial – a transformação, nos séculos XVIII e XIX, de vários países em nações industrializadas

T

Teratogénese – desenvolvimento embrionário ou fetal anormal

Z

Zona bentónica – a camada do fundo duma massa de água

Zooplâncton – os animais constituintes do plâncton, principalmente pequenos crustáceos e larvas de peixes

Bibliografia

Página intencionalmente em branco

-
- ABBOT, D.C.; HARRISON, R.B.; TATTON, J.O'G. E THOMSON, J.
1965 "Organochlorine Pesticides in the Atmospheric Environment". *Nature*, vol. 208: 1317.
- ANÓNIMO
1971 "Cadmium pollution and Itai-itai disease". *Lancet*, vol.1: 328-383.
- ADAMS, W.J.; BRIX, K.V.; FAIRBROTHER, A. E CARDWELL, R.
1997 "Understanding Selenium in the Aquatic Environment". *SETAC – Europe News*, Setembro 1997, vol.8, nº5: 6-8.
- BARROS, M.C.
1980 *Os Bifenilos Policlorados*. CAN.
- BAEYENS, W.; EBINGHAUS, R. E VASILIEV, O. (eds.)
1996 "Emission Inventories of Atmospheric Mercury from Anthropogenic Sources" in *Global and Regional Mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mass Balances*. NATO ASI Series, vol.21.
- BENNETT, W.N.
1986 "Selenium uptake and transfer in an aquatic food chain and its effects on Fathead Minnow Larvae". *Arch. Env. Contamination and Toxicology*, vol.15: 513-517.
- BERLIN, M.
1986 "Mercury" in *Handbook on the Toxicology of Metals*. Vol.2: 387-445. Eds. Friberg, L.; Nordberg, G.F. e Vouk, V.B. Elsevier/North Holland Biomedical Press.
- BLOOMFIELD, M.M. E STEPHENS, L.J.
1996 *Chemistry and the Living Organisms*. 6th edition, John Wiley & Sons, Inc.
- BROWN, L.S. E LEAN, D.R.S.
1995 "Toxicity of Selected Pesticides to Lake Phytoplankton Measured Using Photosynthetic Inhibition Compared to Maximal Uptake Rates of Phosphate and Ammonium". *Env. Toxicology and Chemistry*, vol. 14: 93-98.
- CAIRNS, J. JR.; BUIKEMA, A.L. JR.; HEATH, A.G. E PARKER, V.C.
1978 "Effects of Temperature on Aquatic Organisms Sensitivity to Selected Chemicals". *Virginia Water Resources Research Center. Bulletin 106*. Blacksburg, Va.

-
- CANTON, S.P. E DERVEER, W.D.
1997 "Selenium toxicity to aquatic life: an argument for sediment-based water quality criteria". *Env. Toxicology and Chemistry*, vol.16: 1255-1259.
- CLARKSON, T.
1998 "Methylmercury: Dose and Population Risks". Conferência *Seafood Safety' 98*. Porto, Portugal.
- CEK
1970 "Mercury in the Environment". *Env. Science and Technology*, vol.4: 890-892.
- CHAPIN, G. E WASSERSTORM, R.
1981 "Agriculture Production and Malaria Resurgence in Central America and India". *Nature*, vol. 293:181-185.
- CLARK, R.B.
1986 *Marine Pollution*. Oxford Science Publications. Clarendon Press, Oxford.
- CLARK, R.C. E MACLEOD, W.D.
1977 "Inputs, transport mechanisms, and observed concentrations of petroleum in the marine environment", in *Effects of Petroleum on Arctic and Subarctic Environments and Organisms*. Ed. Malins, D.C. Academic Press, New York, vol.1.
- CUTTER, G.A. E BRULAND, K.W.
1984 "The marine biogeochemistry of selenium: a re-evaluation". *Limnol. Oceanogr.*, vol. 29: 1179-1192.
- DOERFFER, J.W.
1992 *Oil Spill Response in the Marine Environment*. Pergamon Press, London.
- EDWARDS, C.A.
1973 *Environmental Pollution by Pesticides*. Environmental Science Reserach Series. Plenum Press, London and New York.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY
1980 *Ambient Water Quality Criteria for Lead*. EPA 440 / 5-80-057. Washington, D.C.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY
1986 *Quality Criteria for Water*. EPA 440 / 5-86-001. Washington, D.C.

ERICKSON, J.M.; RAHIRE, M.; ROCHAIX, J-D E METS, L.

- 1985 "Herbicide Resistance and Cross-resistance: Changes at Three Distinct Sites in the Herbicide – Binding Protein". *Science*, vol. 228:204-207.

FRANCIS, B.M.

- 1994 *Toxic Substances in the Environment*. Eds. Schnoor, J.L. e Zehnder, A. John Wiley & Sons, Inc.

FREEDMAN, B.

- 1989 *Environmental Ecology: The Impacts of Pollution and other Stresses on Ecosystem Structure and Function*. Academic Press, U.K.

FROST, D.V.

- 1972 "The two faces of selenium: can selenophobia be cured?". *CRC Critical Review in Toxicology*, vol.1: 467-514.

FROST, D.V. E LISH, P.M.

- 1975 "Selenium in biology". *Annual Review Pharmacol. Toxicol.*, vol.15: 259-284.

GESAMP

- 1984 *Thermal Discharges in the Marine Environment*. Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Rome, 42pp.

GESAMP

- 1985 *Cadmium, lead and tin in the marine environment*. Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution. United Nations Environment Program Regional Seas Report and Studies, n° 56. Geneva, 90pp.

GIBSON, D.

- 1991 "Confronting eternity: The long-lived problem of nuclear waste". *Calypso Log.*, October, pp.14-16.

GLOVER, J.; LEVANDER, O.; PARIZEK, J. E VOUK, V.

- 1979 "Selenium" in *Handbook on the toxicology of metals*, pp: 555-577. Eds. Friberg, L.; Nordberg, G.F. e Vouk, V. Elsevier/North-Holland Biomedical Press. Amsterdam, NY, Oxford.

HAMBLIN, W.K. AND CHRISTIANSEN, E.H.

- 1995 *Earth's Dynamic Systems*. 7th edition, Publisher: Prentice-Hall, Inc.

-
- HODGES, L.
1977 *Environmental Pollution*. 2nd edition. Ed. Holt, Rinehart and Winston
- INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY
1997 *Ten Years After Chernobyl: What do we really know?* 97- 00467 IAEA/PI/A51E.
- KECKES, S. E MIETTINEN, J.M.
1972 "Mercury as a Marine Pollutant" in *Marine Pollution and Sea Life*, pp: 276-289. Ed. Ruivo, M.
- LANGFORD, T.E.
1983 *Electricity Generation and the Ecology of Natural Waters*. Liverpool University Press. Liverpool, 342pp.
- LAWS, E. A.
1993 *Aquatic Pollution. An Introductory Text*. 2nd edition. John Wiley & Sons, Inc., USA.
- LEMLY, A.D.
1985 "Ecological basis for regulating aquatic emissions from the power industry. The case with selenium". *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, vol.5: 465-468.
- LIBES, S. M.
1992 *An Introduction to Marine Biogeochemistry*. John Wiley & Sons, Inc., USA.
- MANAHAN, S.E.
1993 *Fundamentals of Environmental Chemistry*. Lewis Publishers, Boca Raton.
- MARTIN, R.G.
1977 "PCBs — Polychlorinated biphenyls". *Sport Fishing Bulletin*, n° 288:1-3.
- MASON, R.P. E FITZGERALD, W.F.
1990 "Alkylmercury species in the Equatorial Pacific". *Nature*, vol.347: 457-459.
- MCEWEN, F.L. E STEPHENSON, G.R.
1979 *The Use and Significance of Pesticides in the Environment*. Wiley, New York.

MEASURES, C.I. E BURTON, J.D.

- 1978 "Behaviour and speciation of dissolved selenium in estuarine waters".
Nature, vol.273: 293-295.

METCALF, R.L.

- 1981 "Insect Control Technology" in *Encyclopedia of Chemical Technology*,
vol.13. Wiley - Interscience, New York, pp413-485.

MILLER, G.T.

- 1991 *Environmental Science: sustaining the earth*. 3rd edition. Wadsworth
Publishing Company, Belmont, California.

MONN, M.G.; ROSENFELD, M.F. E BLUM, N.A.

- 1979 "A Survey of Capital Costs of Closed-Cycle Cooling Systems for Steam
Electric Power Plants". *Proc. 41st Annu. Mtg. American Power Conference*.
Chicago, IL.

MONTAGUE, K. E MONTAGUE, P.

- 1971 *Mercury*. Sierra Club, San Francisco, 158pp.

NAS

- 1975 *Petroleum in the Marine Environment*. National Academy of Sciences.
Washington, D.C., 107pp.

NRC

- 1985 *Oil in the Sea – Inputs, Fates, and Effects*. National Research Council
Marine Board. National Academy Press, Washington, D.C.

NRC

- 1986 *Pesticide Resistance*. National Research Council. National Research Press,
Washington D.C.

NRIAGU, J.O. E PACYNA, J.M.

- 1988 "Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and
soils by trace metals". *Nature*, vol.333: 134-139.

NRIAGU, J.O.

- 1989 "A Global Assessment of Natural Sources of Atmospheric Trace Metals".
Nature, vol.338: 47-49.

OECD

1989 *Annual Market Report 1989*. International Energy Agency. Paris, 84pp.

OLIVEIRA, C.P E SOUSA, M.T.P.

1998 *Introdução à Química*. Ed. Universidade Aberta, Lisboa, 1999.

OLAUSSON, E. E CATO, I. (Eds.)

1980 *Chemistry and Biogeochemistry of estuaries*. Wiley Interscience.

PACYNA, J.M.

1996 "Emission Inventories of Atmospheric Mercury from Anthropogenic Sources" in *Global and Regional Mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mass Balances*. Eds. Baeyens, W.; Ebinghaus, R. e Vasiliev, O. NATO ASI Series, vol.21.

PETERSON, P.J.

1990 "Chemical etiology of endemic diseases: a global prespective" in *In situ evaluations of biological hazards of environmental pollutants*. pp: 195-201. Ed. Sandhu *et al.*

RUDD, R.L.

1964 *Pesticides and the Living Landscape*. University of Wisconsin Press, Madison, 320pp.

SHAMBERGER, R.J.

1981 "Selenium in the environment". *The Science of the Total Environment*, vol. 17: 59-74.

SMITH, A.N.

1986 *Oil Pollution and Marine Ecology*. Elek Science, London.

SMITH, S.

1992 "Ecological and Health Effects of Chemical Pollution" in *Understanding our Environment: An Introduction to Environmental Chemistry and Pollution*. Ed. Harrison, R.M. The Royal Society of Chemistry.

SMITH, W.E. E SMITH, A.M.

1995 *Minamata*. Holt, Rinehart and Winston. Nova York, 192pp.

SOLOMON, K.R., BAKER, D.B., RICHARDS, R.P., DIXON, K.R., KLAINÉ, S.J., POINT, T.W., KENDALL, R.J., WEISSKOPF, C.P., GIDDINGS, J.M., GISEY, J.P., HALL, L.W. JR. E WILLIAMS, W.M.

1996 "Ecological Risk Assessment of Atrazine in North American Surface Waters". *Env. Toxicology and Chemistry*, vol. 15: 31-76.

SUN, M.

1983 "EPA, utilities grapple with PCB problems". *Science*, vol. 222: 32-33.

TEBBUTT, T.H.Y.

1992 *Principles of Water Quality Control*. Pergamon Press, 4ª edição.

THORLING, E.B.; OVERVAD, K. E GEBOERS, J.

1986 "Selenium status in Europe - Human data. A multicenter study". *Annals Clinical Research*, vol.18: 3-7.

UN

1991 *United Nations Energy Statistics Yearbook*. Department of International Economic and Social Affairs.

WHO

1990 *Methylmercury*. Environmental Health Criteria 101.

WHO

1991 *Inorganic Mercury*. Environmental Health Criteria 118.

WOOD, J.M.

1974 "Biological cycles for toxic elements in the environment". *Science*, vol.183: 1049-1052.

ZÁKOVÁ, Z.

1989 "Phytoplankton of reservoirs in relation to the trophic potential of inflow water". *Arch. Hydrobiol. Beih. Ergebn. Limnol*, vol. 33: 373 – 376.

Composto e maquetizado
na **UNIVERSIDADE ABERTA**

1.^a edição

Lisboa, 1999

