

Marco Albino Bento Amaral

**POLUIÇÃO DOS SOLOS POR
METAIS PESADOS NA ZONA
URBANA DE PONTA DELGADA:
IMPLICAÇÕES NA SAÚDE PÚBLICA**

**Dissertação para a obtenção do grau de Mestre
em Ciências Biomédicas**



UNIVERSIDADE DOS AÇORES

Departamento de Biologia

PONTA DELGADA

2012

Marco Albino Bento Amaral

**POLUIÇÃO DOS SOLOS POR
METAIS PESADOS NA ZONA
URBANA DE PONTA DELGADA:
IMPLICAÇÕES NA SAÚDE PÚBLICA**

**Dissertação para a obtenção do grau de Mestre
em Ciências Biomédicas**

Trabalho desenvolvido sob orientação científica do Doutor José Virgílio
Cruz e da Doutora Regina Cunha



UNIVERSIDADE DOS AÇORES

Departamento de Biologia

PONTA DELGADA

2012

“All substances are poisonous, there are none which is not a poison; the right dose is what differentiates a poison from a remedy”

(Paracelsus, 1538)

ÍNDICE

ÍNDICE	I
ÍNDICE DE FIGURAS	IV
ÍNDICE DE TABELAS	VI
AGRADECIMENTOS	VIII
RESUMO	X
ABSTRACT	XI
1. INTRODUÇÃO	1
2. ENQUADRAMENTO DA ÁREA EM ESTUDO	4
2.1. LOCALIZAÇÃO GEOGRÁFICA	4
2.2. ENQUADRAMENTO GEOLÓGICO	5
2.3. GEOMORFOLOGIA	8
2.4. REDE HIDROGRÁFICA	8
2.5. PEDODOGIA	9
2.5.1. Andossolos	10
2.5.2. Solos Delgados Alofânicos sobre Manto Lávico	12
2.5.3. Solos na área em estudo	12
2.6. CLASSIFICAÇÃO CLIMÁTICA	14
2.6.1. Caracterização climática da ilha de São Miguel e da área em estudo	14
2.6.1.1. Temperatura	16
2.6.1.2. Precipitação	17
2.6.1.3. Humidade relativa do ar	19
3. METAIS PESADOS NOS SOLOS	20
3.1. FONTES DOS METAIS PESADOS	21
3.1.1. Fontes Naturais	21
3.1.1.1. Material Parental do Solo	22
3.1.1.2. Intemperismo	23
3.1.1.3. Actividade Vulcânica	24
3.1.2. Fontes Antropogénicas	24

3.1.2.1. Fertilizantes e pesticidas na agricultura	-25
3.1.2.2. Resíduos Animais	-25
3.1.2.3. Resíduos Sólidos Urbanos	26
3.1.2.4. Lamas de depuração	28
3.1.2.5. Tráfego rodoviário	28
3.1.2.6. Deposição atmosférica	-31
3.1.2.7. Actividade Industrial	-31
3.2. PRINCIPAIS FACTORES QUE INTERVÊM NA FIXAÇÃO/MOBILIDADE DOS METAIS PESADOS NOS SOLOS	32
3.2.1 pH	33
3.2.2 Matéria Orgânica (MO)	34
3.2.3 Análise Granulométrica	-34
3.2.4 Outros factores que controlam a mobilidade ou retenção dos metais pesados	36
3.3. METAIS PESADOS: COBALTO, CRÓMIO, COBRE, NÍQUEL, CHUMBO, E ZINCO	37
3.3.1. Cobalto (Co)	37
3.3.2. Crómio (Cr)	-37
3.3.3. Cobre (Cu)	-38
3.3.4. Níquel (Ni)	40
3.3.5. Chumbo (Pb)	41
3.3.6. Zinco (Zn)	-42
4. METAIS PESADOS E SAÚDE PÚBLICA	44
4.1. VIAS DE EXPOSIÇÃO, ABSORÇÃO, BIODISTRIBUIÇÃO, METABOLISMO E DESTOXIFICAÇÃO	45
4.1.1. Dose - resposta	-45
4.1.2. Vias de exposição	-46
4.1.2.1. Trato gastrointestinal (ingestão)	47
4.1.2.2. Trato respiratório (inalação)	48
4.1.2.3. Pele (absorção cutânea)	49
4.1.3. Toxicocinética (ADME) e Biodisponibilidade	-49
4.1.4. Toxinas e carcinogénese: o papel dos materiais terrestres	54
5. REGULAMENTAÇÃO SOBRE TEORES DE METAIS PESADOS EM SOLOS	55

6. AMOSTRAGEM E TÉCNICAS DE ANÁLISE	59
6.1. RECOLHA DAS AMOSTRAS DE SOLO	59
6.2. pH	61
6.3. MATÉRIA ORGÂNICA (MO)	61
6.4. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA	61
6.5. ANÁLISE QUÍMICA	62
7. RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
7.1. FACTORES QUE INTERVÊM NA FIXAÇÃO/MOBILIDADE DOS METAIS PESADOS NOS SOLOS	63
7.1.1. pH	64
7.1.2. Matéria Orgânica (MO)	65
7.1.3. Análise granulométrica	65
7.2. METAIS PESADOS ESTUDADOS	66
7.2.1. Cobalto (Co)	68
7.2.2. Crómio (Cr)	71
7.2.3. Cobre (Cu)	74
7.2.4. Níquel (Ni)	77
7.2.5. Chumbo (Pb)	81
7.2.6. Zinco (Zn)	85
7.2.7. Correlações entre concentrações dos metais pesados	89
8. CONCLUSÕES	91
9. BIBLIOGRAFIA	95

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Localização geográfica do arquipélago dos Açores (Ferreira, 2000) - - - - -	4
Figura 2.2 - Distribuição da ocupação do solo da ilha de São Miguel (Carta de ocupação do solo da RAA, 2007) - - - - -	5
Figura 2.3 - Localização geográfica do Sistema Vulcânico dos Picos, na ilha de São Miguel. Coordenadas do Sistema de referência UTM, zona 26N (Ferreira, 2000) - - - - -	5
Figura 2.4 - Complexos vulcânicos da ilha de São Miguel (adaptado de Forjaz, 1984) - - - - -	6
Figura 2.5 - Distribuição e tipologia dos centros eruptivos na região dos Picos (Ferreira, 2000) - - - - -	7
Figura 2.6 - Unidades geomorfológicas da ilha de São Miguel de acordo com Zbyszewski (1961) - - - - -	8
Figura 2.7 – Mapa de densidade de drenagem da ilha de São Miguel (Borges, 1995) - - - - -	9
Figura 2.8 – Mapa pedológico da ilha de S. Miguel (adaptado de Ricardo <i>et al.</i> , 1977) - - - - -	10
Figura 2.9 - Temperatura média mensal observada nas E.M. da Fajã de Cima (período entre 1951/69) e de Ponta Delgada (período entre 1931/1960; dados de Bettencourt, 1979) - - - - -	17
Figura 2.10 – Mapa de isoietas anuais na ilha de São Miguel (adaptado de Rodrigues, 1995) - - - - -	18
Figura 2.11 – Distribuição da precipitação média anual observada no período 1957/58 a 1986/87 nas E.M. de Ponta Delgada e Fajã de Cima (dados de Coutinho, 1990) - - - - -	18
Figura 2.12 – Precipitação média mensal observada nas E.M. de Ponta Delgada (período entre 1931/1960) e E.M. da Fajã de Cima (período entre 1951/1969; dados de Bettencourt (1979)) - - - - -	19
Figura 6.1 - Recolha de amostra de solo - - - - -	59
Figura 6.2 - Localização das amostras de solos na cidade de Ponta Delgada - - - - -	60
Figura 7.1 - Diagrama de caixa das concentrações dos metais pesados nos solos da zona urbana de Ponta Delgada, incluindo os <i>outliers</i> , mediana e os valores extremos (mínimo e máximo) de cada metal pesado - - - - -	68
Figura 7.2. - Distribuição espacial das amostras colhidas na zona urbana de Ponta Delgada e as respectivas concentrações de Co (ppm) - - - - -	70
Figura 7.3 - Distribuição espacial das amostras colhidas na zona urbana de Ponta Delgada e as respectivas concentrações de Cr (ppm) - - - - -	73

Figura 7.4 - Distribuição espacial das amostras colhidas na zona urbana de Ponta Delgada e as respectivas concentrações de Cu (ppm) - - - - -	76
Figura 7.5 - Distribuição espacial das amostras colhidas na zona urbana de Ponta Delgada e as respectivas concentrações de Ni (ppm) - - - - -	80
Figura 7.6 - Distribuição espacial das amostras colhidas na zona urbana de Ponta Delgada e as respectivas concentrações de Pb (ppm) - - - - -	83
Figura 7.7 - Distribuição espacial das amostras colhidas na zona urbana de Ponta Delgada e as respectivas concentrações de Zn (ppm) - - - - -	87
Figura 7.8 – Relação entre as concentrações em metais pesados nos locais estudados (a recta de regressão linear está representada em todas as projecções) - - - - -	89

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Localização das estações meteorológicas situadas na proximidade da área em estudo (coordenadas geográficas e altitude) - - - - -	15
Tabela 3.1 - Concentrações de metais pesados (em ppm) determinadas em amostras de rochas do Sistema Vulcânico da Região dos Picos (Ferreira, 2000) - - - - -	23
Tabela 3.2 - Concentração de elementos em traço em amostras de lixiviados do vazadouro das Murtas (São Miguel), comparados com os valores típicos de aterros sanitários (Bell, 1998) e com a mediana da água subterrânea a nível global (Langmuir, 1997) - - - - -	27
Tabela 3.3 - Fontes de alguns constituintes antropogénicos no escoamento urbano das estradas (Roseiro, 2002) - - - - -	29
Tabela 3.4 - Mobilidade nos solos dos principais metais pesados (Roseiro, 2002) - - - - -	33
Tabela 3.5 - Escala de Wentworth (Carvalho, 2006) - - - - -	35
Tabela 4.1 - Metais pesados, suas fontes potenciais (com ênfase nos materiais geológicos) e efeitos na saúde associados com as suas principais fontes de exposição (Plumlee e Ziegler, 2005) - - - - -	44
Tabela 4.2 - Mecanismos bioquímicos que influenciam a absorção, transporte, armazenamento, metabolismo, excreção e toxicidade de potenciais toxinas no corpo (Plumlee e Ziegler, 2005) - - - - -	51
Tabela 5.1 - Valores limite de alguns metais (Jornal Oficial das Comunidades Europeias nº 181/16 de 4 de Julho de 1986 <i>in</i> Roseiro, 2002) - - - - -	55
Tabela 5.2 - Concentrações alvo para metais, definidas pelo Departamento Ambiental do Reino Unido para locais contaminados e sujeitos a reaproveitamento para um uso específico (Silva, 2003) - - - - -	56
Tabela 5.3 - Limite de concentração de metais pesados nos solos (mg/kg de matéria seca), onde se irão aplicar lamas de depuração para Portugal (Decreto-Lei 446/91, Portaria nº 176/96) - - - - -	56
Tabela 5.4 - Valores de referência estabelecidos em alguns países para áreas residenciais (Cachada, 2007) - - - - -	57
Tabela 5.5 - Níveis de referência de metais pesados (mg/kg) para a protecção da saúde humana em Madrid (Garcia-Guinea <i>et al.</i> , 2010) - - - - -	57
Tabela 5.6 - Directrizes da qualidade do solo para a protecção do ambiente e saúde humana no Canadá. Concentração dos metais pesados (mg/kg peso seco; CCME, 2006) - - - - -	58

Tabela 7.1 - Dados referentes aos factores estudados que intervêm na fixação/mobilidade dos metais pesados nos solos - - - - -	-63
Tabela 7.2 - Valores estatísticos referentes ao pH das amostras dos solos da zona urbana de Ponta Delgada - - - - -	-64
Tabela 7.3 - Valores estatísticos referentes à matéria orgânica (%) das amostras de solos da zona urbana de Ponta Delgada - - - - -	-65
Tabela 7.4 - Análise Granulométrica na área em estudo - - - - -	-66
Tabela 7.5 - Localização (coordenadas UTM) e concentração (em ppm) dos metais pesados nas amostras da zona urbana de Ponta Delgada - - - - -	67
Tabela 7.6 - Valores estatísticos referentes às concentrações de Co na zona urbana de Ponta Delgada - - - - -	-69
Tabela 7.7 - Valores estatísticos referentes às concentrações de Cr na zona urbana de Ponta Delgada - - - - -	-72
Tabela 7.8 - Valores estatísticos referentes às concentrações de Cu na zona urbana de Ponta Delgada - - - - -	-75
Tabela 7.9 - Valores estatísticos referentes às concentrações de Ni na zona urbana de Ponta Delgada - - - - -	-78
Tabela 7.10 - Valores estatísticos referentes às concentrações de Pb na zona urbana de Ponta Delgada - - - - -	-82
Tabela 7.11 - Valores estatísticos referentes às concentrações de Zn na zona urbana de Ponta Delgada - - - - -	-86
Tabela 7.12 - Coeficientes de correlação (r) entre as concentrações de todos os metais estudados - - - - -	-90

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todas as pessoas que de alguma forma me ajudaram à realização e conclusão deste trabalho, em especial às que enumero em seguida:

Ao meu orientador, Professor Auxiliar com Agregação José Virgílio Cruz do Departamento de Geociências e CVARG da Universidade dos Açores, gostaria de agradecer pela sua orientação, sugestão do tema, disponibilização das amostras para este estudo e ainda pelo envidar de esforços para que as amostras fossem enviadas para análise no *Activation Laboratories* (Canadá) e por outras sugestões que me indicou ao longo da realização deste trabalho. Também gostaria de o agradecer pela disponibilização de diversos livros e demais bibliografia que me entregou e ainda pela disponibilidade e simpatia com que sempre me recebeu.

À minha co-orientadora, Professora Auxiliar Regina Tristão da Cunha do Departamento de Biologia e CIBIO da Universidade dos Açores, gostaria de agradecer pela sua orientação, sugestão do tema, incentivo à sua realização, pela simpatia e disponibilidade em me receber sempre que assim o solicitei, pela bibliografia dada e por outras sugestões que me indicou para a realização deste trabalho.

Ao Mestre João Fontiela, do Departamento de Geociências da Universidade dos Açores pela elaboração dos mapas de distribuição espacial das concentrações dos metais pesados na zona em estudo.

A todos os que colaboraram na recolha, determinação do pH, matéria orgânica e análise granulométrica das amostras do solo, e aos técnicos do *Activation Laboratories* (Canadá), que participaram na análise química dos metais pesados presentes nas amostras de solo, gostaria de agradecer pelo tratamento e indicação dos valores obtidos para cada uma das amostras.

Por fim, gostaria de expressar o meu enorme agradecimento aos meus pais, irmão e namorada pelo amor, carinho, incentivo e motivação que sempre me deram. Gostaria ainda de agradecer aos meus pais pelo grande esforço e sacrifício que fizeram para que eu prosseguisse os meus estudos e obtivesse sucesso académico. Ao meu irmão Paulo, pela ajuda na introdução de

certos dados e informação que constaram deste trabalho. À Maria, minha namorada, gostaria de agradecer em especial pelo apoio e motivação que sempre me deu, pela sua paciência e compreensão comigo, por estar sempre do meu lado quando precisei, pela ajuda nas traduções e pela sua pronta disponibilidade em me ajudar no que fosse preciso.

Resumo

A descarga de metais pesados no ambiente contribui para a contaminação dos solos urbanos, quer a partir de fontes naturais (material parental, alteração das rochas, vulcanismo, etc.), quer de fontes antropogénicas (uso de pesticidas e fertilizantes na agricultura, efluentes domésticos e industriais, tráfego rodoviário, deposição atmosférica, etc.). Este estudo visou a avaliação da poluição por metais pesados dos solos na zona urbana de Ponta Delgada, localizada no extremo sudoeste da ilha de São Miguel, nos Açores. Nesta área em estudo, enquadrada no Sistema Vulcânico dos Picos, predominam os Andossolos Saturados Normais ou Pouco Espessos e um clima mesotérmico húmido, com estações secas no Verão. Foram recolhidas 40 amostras de solos em diferentes locais desta zona urbana, e determinado o pH, o conteúdo em matéria orgânica, a distribuição granulométrica, e as concentrações dos metais pesados (Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) por ICP/MS. O pH revelou-se em média neutro (7,03), o que sugere uma boa retenção de metais pesados no solo como o Cu, Pb e Zn, o teor em matéria orgânica foi em média baixo (1,62%), o que impossibilitará uma maior retenção de metais como o Co, Pb e Ni, e a análise granulométrica revelou predominância de elementos grosseiros, como areias (53,45%) e fenoclastos ou ruditos (41,77%). Sugere-se que Co, Cr e Ni deverão ter sido lixiviados durante a pedogénese, uma vez que apresentaram medianas inferiores às registadas na rocha-mãe, ao contrário do Pb e Zn, que terão origem antrópica. A distribuição espacial destes metais pesados evidenciou concentrações superiores de Pb e Zn na zona mais urbana de Ponta Delgada, nomeadamente junto à rede viária, o que é sustentado pela correlação ($r=0.802$) entre as concentrações de Pb e Zn nos locais amostrados. Relativamente aos níveis de referência estabelecidos em solos urbanos e de protecção da saúde humana, verificou-se que apenas os níveis de Co não oferecem perigo para a Saúde Pública. Para o Cr, Cu, Ni, Pb e Zn alguns locais apresentaram concentrações acima dos valores referência, podendo em caso de exposição crónica, por ingestão, inalação ou absorção cutânea, causar efeitos deletérios na saúde humana. Para estes metais, sugere-se a descontaminação dos solos, ou então a implementação de medidas preventivas que reduzam as fontes emissoras destes metais pesados.

Palavras-chave: poluição dos solos; metais pesados; saúde pública; Açores.

Abstract

The release of heavy metals into the environment contribute to the contamination of urban soils, from both natural sources (parent material, weathering, volcanism, etc), and anthropogenic sources (use of pesticides and fertilizers in agriculture, domestic and industrial emissions, traffic road, atmospheric deposition, etc). This study aimed to evaluate the heavy metal pollution of soils in the urban area of Ponta Delgada, located in the extreme southwest of the island of São Miguel in the Azores Arquipelago. In the study area, framed by the Volcanic System of Picos, Andosols Saturated Normal or Thick dominate, and climate is humid mesothermal, with dry seasons in summer. Fourty soil samples were collected at different locations of this urban area, and therefore analyzed for pH, particle size, organic matter content, and concentrations of heavy metals (Co, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn) by ICP/MS. Our findings reveal that pH was average neutral (7.03), which enables retention of heavy metals such as Cu, Pb and Zn, the organic matter content was on average low (1.62%), precluding a greater retention of metals such as Co, Pb and Ni, and particle size analysis revealed, predominantly, coarse elements such as sand (53.45%) and fenoclastos or ruditos (41.77%). Data also suggest that Co, Ni and Cr should have been leached during pedogenesis contrarily to Pb and Zn that should reflect mainly an anthropogenic origin. The spatial distribution of these heavy metals distinguished higher concentrations of Pb and Zn in the main urban area of Ponta Delgada, particularly near the highway, and urban streets, as shown by the correlation ($r = 0.802$) between Pb and Zn at the sampled locations. For established baseline levels in urban soils and human health protection, it was found that only Co levels no offer danger to public health. At several locations, values of Cr, Cu, Ni, Pb and Zn were above the reference levels, which may have in case of chronic exposure by ingestion, inhalation or skin absorption deleterious effects on human health. For these heavy metals it is suggested decontamination of soils, or the implementation of prevention measures to reduce their sources.

Key-words: soil pollution; heavy metals; public health; Azores.

1. INTRODUÇÃO

Os solos como parte integrante do ecossistema funcionam como uma interface entre a hidrosfera, atmosfera, biosfera e litosfera (Cachada, 2007). O solo actua como um filtro, tendo a capacidade de depurar grande parte dos poluentes nele depositados. No entanto, essa capacidade é limitada, podendo ocorrer alteração da qualidade do solo em virtude do efeito cumulativo da deposição de poluentes atmosféricos e resíduos sólidos urbanos, industriais e radioactivos, da rejeição de efluentes e da aplicação de fertilizantes e outros produtos agrícolas (Lourenço & Landim, 2005).

A intensificação da agricultura, da urbanização e da industrialização tem vindo a contribuir para a contaminação e a erosão local e difusa dos solos. Pressões sobre estes, associados a factores naturais como o clima, têm um impacto significativo sobre as suas propriedades químicas, físicas e biológicas. Essas mudanças podem alterar certas propriedades, como o pH, a condutividade eléctrica, o teor de matéria orgânica ou a capacidade de troca catiónica, alterando as funções do solo, de acordo com a disponibilidade dos contaminantes (Cachada, 2007).

A compactação, a erosão, a acidificação, a salinização e a solidificação, são as principais causas da degradação dos solos. Isso tem levado a uma crescente acumulação de elementos tóxicos nos solos e ao esgotamento dos nutrientes neles presentes. A variabilidade espacial natural dos contaminantes torna difícil a distinção de quais os factores naturais ou antrópicos que causam as alterações dos solos (Cachada, 2007). Assim, torna-se muito importante que se desenvolvam e implemente-se políticas que visem a protecção dos solos, através de uma gestão sustentável deste recurso natural.

Um importante foco de consumo de recursos e de emissões poluentes são as áreas urbanas. Os solos urbanos recebem uma carga de contaminantes maior que os recebidos em zonas circundantes, devido à concentração de actividades antrópicas. São exemplos de fontes de contaminação urbana a deposição atmosférica, a indústria, o tráfego rodoviário e a manipulação de pesticidas e fertilizantes (Cachada, 2007). Estudos de solos urbanos realizados em várias cidades de todo o mundo reflectem as diferenças ao nível de factores como a população, os usos domésticos e as actividades industriais (Madrid *et al.*, 2002).

O termo “metais pesados” é geralmente usado para os elementos metálicos com o número atómico superior a 20 (número atómico do cálcio). A taxa de emissão dos metais pesados na atmosfera é baixa, devido à sua baixa volatilidade mas, com o advento da mineração e fundição de metais, bem como da queima de combustíveis fósseis no século XX,

a taxa de emissão destes metais aumentou drasticamente. Por outro lado, a química analítica dos materiais geológicos pouco mudou até ao advento do uso de espectrometria de massa / plasma indutivamente acoplado (ICP / MS), ocorrido no final de 1990, permitindo a quantificação dos metais pesados nos solos (Callender, 2005).

Quanto à saúde pública, os metais pesados para afectarem a saúde interagem com o corpo através de interfaces-chave, como o trato respiratório, trato gastrointestinal, pele e olhos. Estes materiais interagem quimicamente com os fluidos do corpo, como os do pulmão, os gastrointestinais, a saliva, o plasma ou o sangue. Uma grande variedade de elementos encontrados em materiais geológicos pode assim, ser associada a problemas de saúde específicos (Plumlee & Ziegler, 2005).

Neste contexto, a presença de altos níveis de metais pesados pode induzir doenças crónicas. O enriquecimento de metais aumenta os riscos directos ou indirectos para os seres humanos, uma vez que produz efeitos tóxicos, manifestados por doenças neurológicas, hepáticas, cancerígenas ou distúrbios renais (Garcia-Guinea *et al.*, 2009). Problemas de saúde como intoxicação por chumbo (Pb) e carcinogénese por crómio e níquel são relatados por Plumlee & Ziegler (2005).

O objectivo da presente dissertação corresponde à avaliação dos solos na zona urbana de Ponta Delgada e suas eventuais implicações na saúde pública, estudando a presença de metais pesados, como o Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn. A escolha desta zona urbana como o foco deste estudo prendeu-se com o facto de ser a cidade de maior dimensão da Região Autónoma dos Açores, concentrando uma grande variedade de actividades económicas, o que leva a um influxo diário enorme de população ao centro da cidade, o que se reflecte no tráfego rodoviário, e ainda pelo facto de estudos a esse nível na região serem escassos, e os poucos que existem não focarem as implicações na saúde pública.

Deste modo, e após a introdução ao tema no presente capítulo 1, no capítulo 2 procede-se ao enquadramento da área em estudo, indicando-se a sua localização geográfica, o seu enquadramento geológico, geomorfológico e da rede hidrográfica, e ainda a caracterização pedológica dos seus solos e classificação climática desta zona.

Os capítulos 3, 4 e 5 são de revisão bibliográfica sobre temas relacionados com a presença de metais pesados nos solos. Assim sendo, o capítulo 3 consiste numa revisão sobre a presença dos metais pesados nos solos, indicando-se e caracterizando as suas principais fontes naturais (vulcanismo, erosão, intemperismo) e fontes antropogénicas (uso de pesticidas e fertilizantes na agricultura, efluentes domésticos e industriais, tráfego rodoviário, deposição atmosférica, etc), os seus principais factores de fixação/mobilidade (pH, MO, textura e

outros), e ainda a apresentação individual de cada um dos metais pesados aqui estudados (Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn). O capítulo 4 baseia-se na apresentação de quais as possíveis implicações na saúde pública de níveis elevados de metais pesados, através da identificação de fontes potenciais, vias de exposição e dos potenciais efeitos deletérios na saúde humana, que daí decorrem. Já o capítulo 5 apresenta a regulamentação sobre os teores de metais pesados em solos de áreas urbanas.

Após a revisão bibliográfica dos assuntos anteriormente referidos, o capítulo 6 indica a metodologia que foi necessária realizar para a determinação dos níveis de metais pesados nos solos da área em estudo, através da descrição das técnicas de amostragem, análises físicas (pH, matéria orgânica (MO) e granulometria) e químicas (análise dos teores de metais pesados por espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplada (ICP / MS) no *Activation Laboratories* (Canadá)),

O capítulo 7 resume-se à apresentação e análise dos resultados obtidos através da representação da distribuição espacial dos teores dos metais pesados em mapas, análise estatística (médias, mínimos, máximos, medianas, quartis, desvios-padrão, variâncias e coeficientes de correlações) dos teores encontrados de metais pesados e dos valores dos principais factores de fixação/mobilidade (pH, MO, análise granulométrica), com discussão das possíveis causas dos teores encontrados, analisando-os segundo valores de referência e indicando quais as possíveis implicações na saúde pública que estes teores poderão ter na área em estudo.

Por fim, no capítulo 8 apresentam-se as principais conclusões deste estudo relativas às concentrações de metais pesados encontradas, sugerindo-se algumas recomendações de minimização do seu impacto e de estudos futuros. No capítulo 9 refere-se a bibliografia usada para a realização desta dissertação.

Este estudo mostra-se portanto, de grande pertinência nos dias que correm, onde as fontes de contaminação dos solos são cada vez mais significativas, para que as entidades governamentais locais tomem atitudes que visem proteger a saúde pública.

2. ENQUADRAMENTO DA ÁREA EM ESTUDO

2.1. LOCALIZAÇÃO GEOGRÁFICA

O arquipélago dos Açores com uma população residente de 246 746 (Instituto Nacional de Estatística, 2011) fica situado no Oceano Atlântico e compreende nove ilhas vulcânicas distribuídas por três grupos geográficos (Fig. 2.1). A ilha de São Miguel é a de maiores dimensões, com uma área aproximada de 757 km² (Ricardo *et al.*, 1977), e localiza-se no designado grupo oriental, entre as latitudes 25°09' e 25°52'N e as longitudes 37°43' e 37°55' W (Ferreira, 2000).

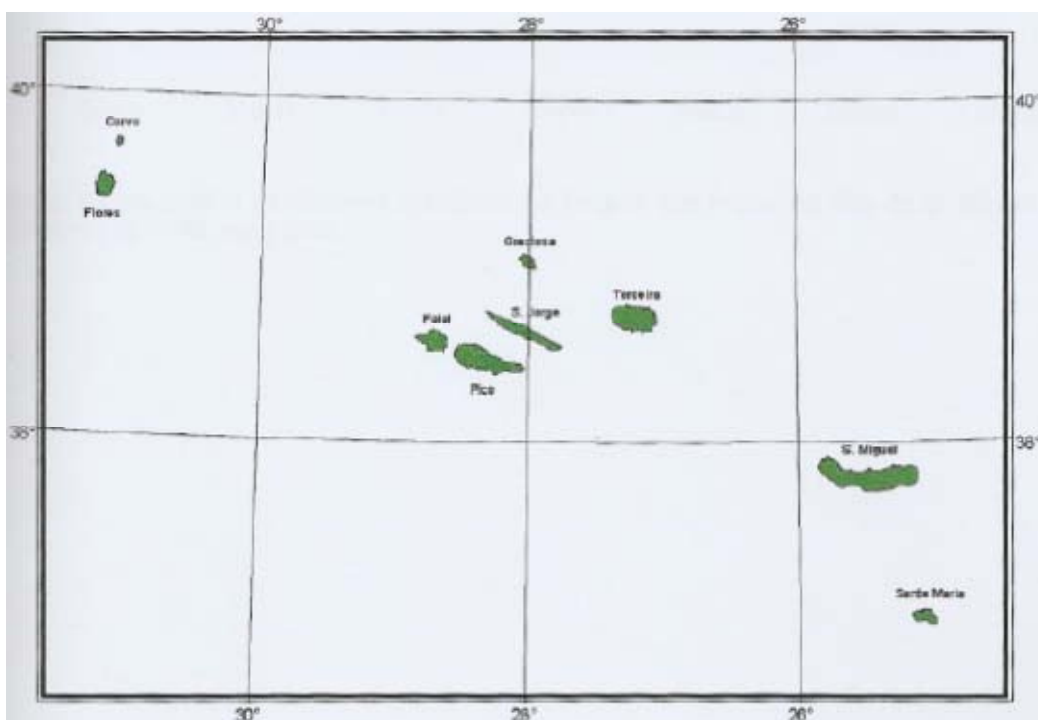


Fig. 2.1 - Localização geográfica do arquipélago dos Açores (Ferreira, 2000).

O grande centro populacional dos Açores com uma população residente de 68 809 (Instituto Nacional de Estatística, 2011) é o concelho de Ponta Delgada, com uma área total de 231,89 km², localizado no extremo sudoeste da ilha de São Miguel. A distribuição da ocupação do solo na ilha de São Miguel revela uma mancha maior de ocupação urbana sobre a cidade de Ponta Delgada (Fig. 2.2). A escolha desta zona, como área de estudo, prendeu-se com o facto de esta ser a cidade de maior dimensão e mais urbanizada da Região Autónoma dos Açores, concentrando uma grande variedade de actividades económicas, levando a um influxo diário enorme da população ao centro da cidade, o que se reflecte no tráfego rodoviário.

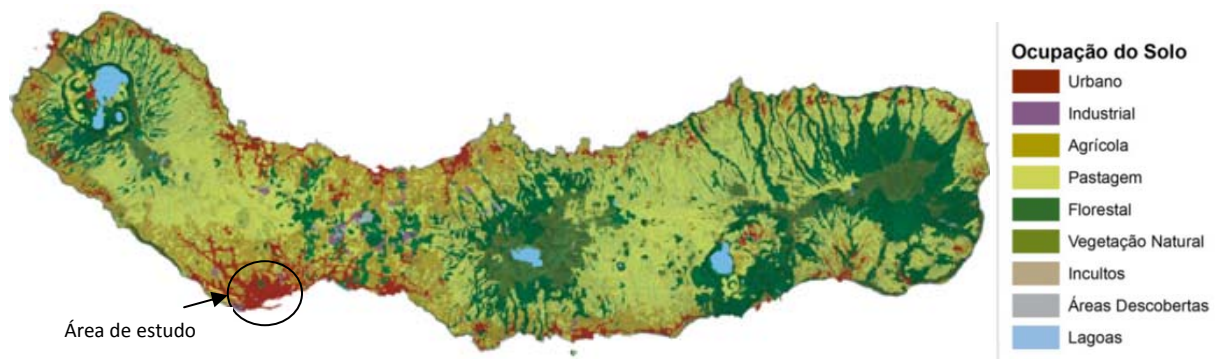


Fig. 2.2 - Distribuição da ocupação do solo da ilha de São Miguel (Secretaria Regional do Ambiente e do Mar, 2007).

2.2. ENQUADRAMENTO GEOLÓGICO

A área em estudo está enquadrada no Sistema Vulcânico da Região dos Picos, situada na metade ocidental da ilha de São Miguel (Açores; Fig. 2.3), entre as latitudes 37°42'N e 37°51'N e as longitudes 25°32'W e 25°46'W (Ferreira, 2000).

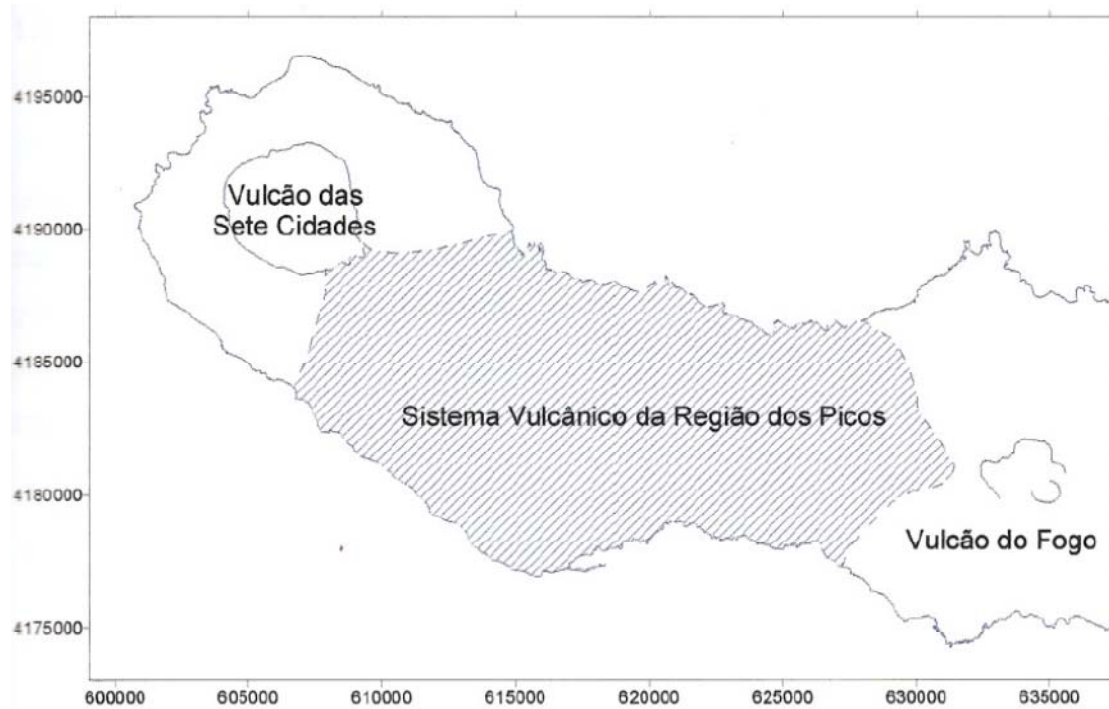


Fig. 2.3 - Localização geográfica do Sistema Vulcânico dos Picos, na ilha de São Miguel. Coordenadas do Sistema de referência UTM, zona 26N (Ferreira, 2000).

Os Açores localizam-se nas proximidades da junção tripla entre as placas Americana, a Oeste, e as placas Africana e Euroasiática, a Este. O enquadramento geodinâmico do arquipélago é complexo, e ainda controverso relativamente ao terceiro ramo da junção tripla, o que se traduz pela intensa actividade sismovulcânica observada nas ilhas.

A geologia da ilha de São Miguel é dominada pelos três vulcões centrais activos das Furnas, do Fogo e das Sete Cidades. Por ordem cronológica decrescente, foram individualizadas nesta ilha as seguintes unidades vulcanoestratigráficas: Complexo Vulcânico do Nordeste, Complexo Vulcânico da Povoação, Complexo Vulcânico das Furnas, Complexo Vulcânico das Sete Cidades, Complexo Vulcânico do Fogo e Complexo Vulcânico dos Picos (Fig. 2.4; Forjaz, 1984). Desde a descoberta de São Miguel várias erupções vulcânicas subaéreas foram registadas nesta ilha, remontando os primeiros testemunhos destas praticamente com o início do povoamento. A última erupção subaérea teve lugar no ano de 1652, no Complexo Vulcânico dos Picos (Ferreira, 2000).

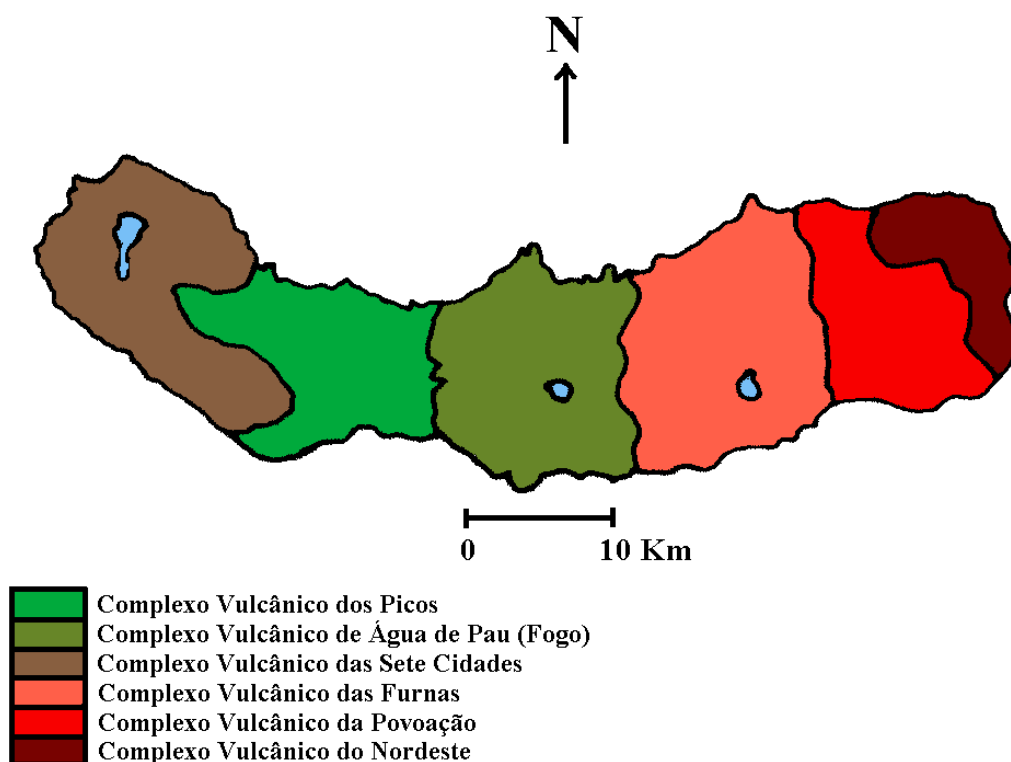


Fig. 2.4 - Complexos vulcânicos da ilha de São Miguel (adaptado de Forjaz, 1984).

A primeira carta geológica de São Miguel, na escala de 1:50000, foi baseada exclusivamente em critérios de natureza petrográfica (Zbyszewsky *et al.*, 1958, 1959). Diferindo parcialmente da delimitação e ordem sequencial do mapa geológico para a ilha de São Miguel apresentado por Forjaz (1984) Moore (1991) apresentou um novo mapa geológico para a ilha de São Miguel, considerando também a existência de seis complexos vulcânicos. Dada a índole do presente trabalho considerou-se desnecessário proceder à análise dos critérios que sustentam cada um dos mapas referidos, optando-se por apresentar uma caracterização sucinta do Complexo Vulcânico dos Picos.

O Complexo Vulcânico dos Picos, com uma área de cerca de 180 km² e uma altitude média da ordem dos 200 m, está compreendido entre os flancos E do vulcão central das Sete Cidades e W do vulcão central do Fogo (Fig. 2.3). O seu vulcanismo é bem evidenciado pela distribuição dos numerosos aparelhos eruptivos instalados em fracturas de direcção predominante NW-SE, e outras de direcção WNW-ESE, sendo materializado por numerosos cones de escórias, com escoadas lávicas associadas, predominantemente de magmas máficos, nomeadamente basanitóides e ankaramíticas, e com morfologia preferencialmente do tipo aa, bem como por cones de tufos basálticos (Fig. 2.5; Ferreira, 2000).

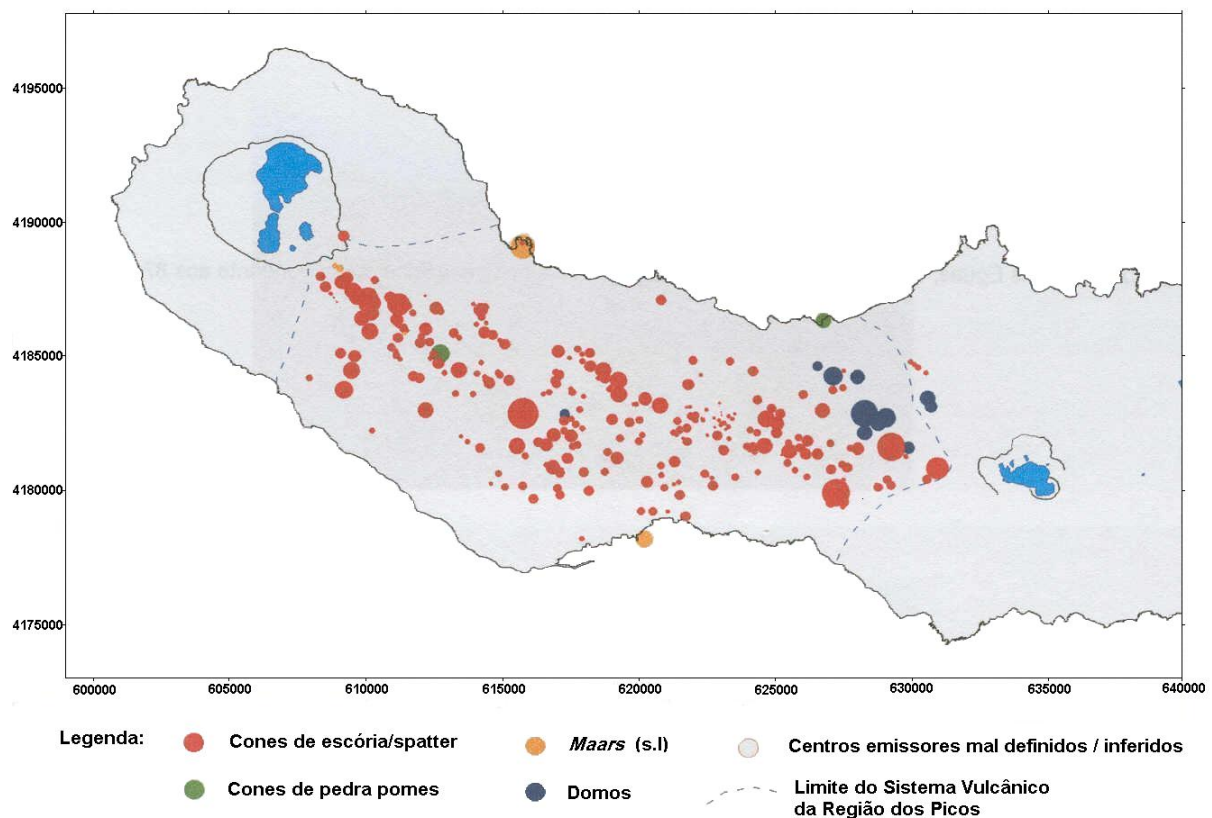


Fig. 2.5 - Distribuição e tipologia dos centros eruptivos na região dos Picos (Ferreira, 2000).

A actividade eruptiva responsável pela edificação deste complexo foi essencialmente efusiva, ou de baixa explosividade, nomeadamente dos tipos, havaiano e estromboliano, e marcada igualmente pela ocorrência de vulcanismo fissural. O aspecto muito fresco das formações é notório, o que se coaduna com o facto da maior parte dos cones e escoadas deste complexo serem de idade holocénica (Moore, 1990). Para além dos produtos oriundos dos próprios aparelhos vulcânicos que integram este complexo, há ainda a destacar a existência de um capeamento pomítico, mais ou menos esparso, proveniente de importantes erupções ocorridas nos vulcões centrais das Sete Cidades e do Fogo.

2.3. GEOMORFOLOGIA

A Região dos Picos corresponde a uma das oito unidades geomorfológicas distinguidas na ilha de São Miguel por Zbyszewsky (1961), contactando a W com a região do Vulcão das Sete Cidades e a E com o Vulcão do Fogo (Fig. 2.6). Esta Região corresponde grosseiramente a uma zona aplanada, denominada por Plataforma de Ponta Delgada por Brito (1955), com cerca de 12 km de comprimento por 8 km de largura máxima, e atinge, na sua zona central, uma altitude máxima aproximada de 200 m.

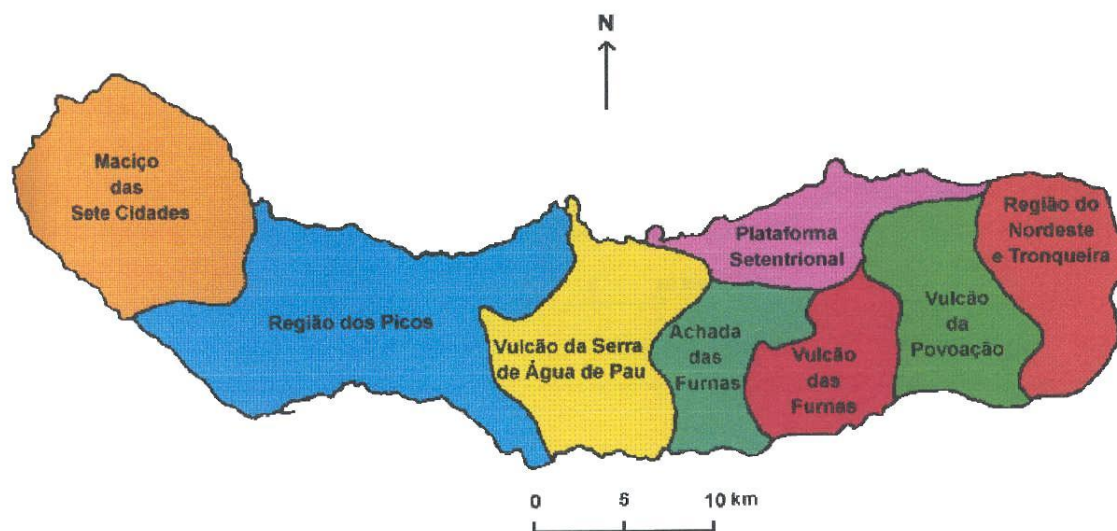


Fig. 2.6 - Unidades geomorfológicas da ilha de São Miguel de acordo com Zbyszewski (1961).

O relevo exibido pelo Complexo Vulcânico dos Picos tem um desenvolvimento simétrico, com duas áreas de morfologia suave, em que o declive médio é da ordem dos 2°, embora aumente nos bordos da unidade, em torno de uma faixa central orientada WNW-ESE. Nesta faixa central o relevo é mais vigoroso, atingindo 874 m a oeste (vértice geodésico do Pico da Éguas), 485 m na zona central (vértice geodésico da Serra Gorda) e 673 m no sector E (Ferreira, 2000). A costa é dominada por arribas baixas, com altura inferior a 50 m, geralmente constituídas por escoadas lávicas (Brito, 1955).

2.4. REDE HIDROGRÁFICA

A drenagem superficial organizada na região dos Picos é praticamente inexistente e quando ocorrem cursos de água, estes são geralmente pouco hierarquizados e com funcionamento torrencial. Nos estudos quantitativos das redes hidrográficas a Densidade de Drenagem (Dd) é o parâmetro morfométrico mais importante, sendo definido como a razão entre o comprimento total das linhas de água e a área onde este é determinado (Horton, 1945).

A Densidade de Drenagem caracteriza indirectamente a capacidade de infiltração de uma bacia na vigência de um clima similar, permitindo classificar qualitativamente a permeabilidade superficial dos terrenos homogéneos (Almeida & Romariz, 1988). Neste contexto, estabelece-se uma relação inversa entre a Dd e a capacidade de infiltração (ou a permeabilidade), que é controlada pelas condições geológicas, como a litologia das rochas e as condicionantes estruturais, e pedológicas. Não obstante, outros factores têm de ser ponderados, uma vez que, na mesma unidade litológica as variações no relevo e no coberto vegetal, bem como na intensidade da influência antrópica, podem explicar heterogeneidades no valor de Dd.

No caso do Complexo dos Picos, e especificamente da zona em estudo, observa-se que a densidade de drenagem é em largas áreas nula, enquadrando-se na classe 1 (0 a 1,3 km⁻¹) definida no mapa daquela variável (Borges, 1995). Neste contexto, podemos deduzir que a infiltração de água nesta zona é elevada comparativamente, por exemplo com os maciços enquadrantes das Sete Cidades, a W, e do Fogo, a E (Fig. 2.7).

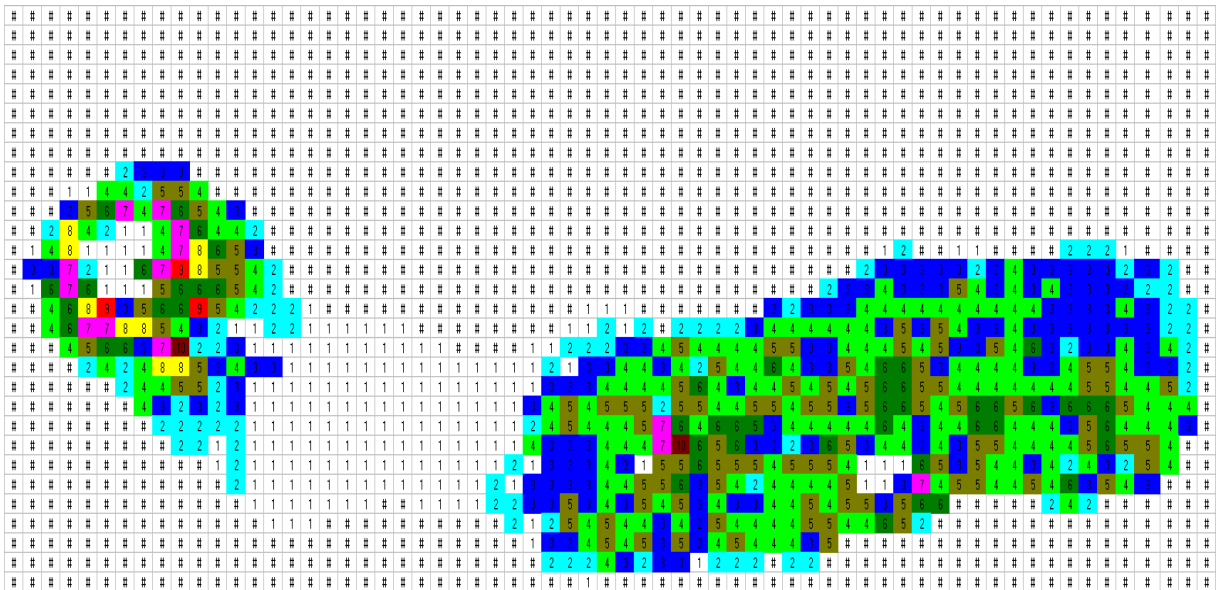


Fig. 2.7 - Mapa de densidade de drenagem da ilha de São Miguel (Borges, 1995).

2.5. PEDODOGIA

Os principais tipos de solos que ocorrem na ilha de São Miguel correspondem às classes seguintes: Litossolos, Solos Litólicos, Regossolos Cascalhentos, Solos Delgados Alofânicos, Andossolos e Solos Pardos Ândicos (Fig. 2.8; Ricardo *et al.*, 1977).

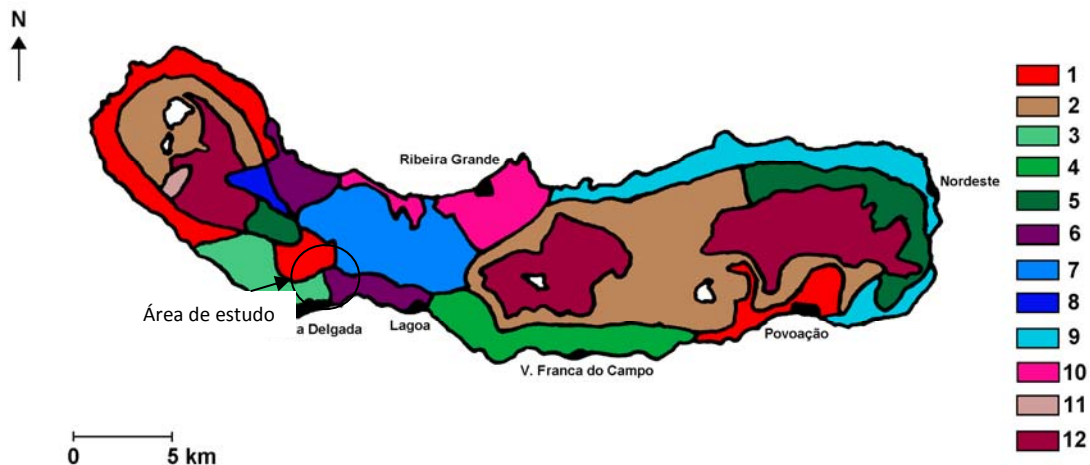


Fig. 2.8 - Mapa pedológico da ilha de S. Miguel (adaptado de Ricardo *et al.*, 1977). Associações de solos cartografadas: 1. Andossolos Saturados Normais; 2. Andossolos Insaturados Normais; 3. Andossolos Saturados Normais e Andossolos Saturados Pouco Espessos; 4. Andossolos Saturados Normais e Regossolos Cascalhentos; 5. Andossolos Insaturados Normais e Andossolos Insaturados Pouco Espessos; 6. Terreno Rochoso, Solos Delgados e Andossolos Saturados Pouco Espessos; 7. Terreno Rochoso, Solos Delgados Alofânicos e Regossolos Cascalhentos; 8. Andossolos Insaturados Normais e Andossolos Ferruginosos; 9. Andossolos Saturados Normais, Andossolos Saturados Pouco Espessos e Solos Pardos Ândicos; 10. Andossolos Saturados Normais, Andossolos Saturados Pouco Espessos e Solos Delgados Alofânicos; 11. Solos Delgados Alofânicos, Andossolos Insaturados Normais e Andossolos Insaturados Pouco Espessos; 12. Solos Delgados Alofânicos e Andossolos Saturados Pouco Espessos.

2.5.1. Andossolos

Estes solos correspondem de longe, aos que são extensamente mais representados na ilha de São Miguel. Os Andossolos, cuja espessura é de pelo menos 40/50 cm, são solos derivados de materiais piroclásticos de composição traquítica, que predominam, ou derivados de materiais piroclásticos de natureza mista. Têm um complexo adsorvente dominado por material amorfo, sendo a quantidade de alofanos presentes na argila superior a 15%, e as fracções correspondentes ao limo, às areias e aos elementos grosseiros de menores dimensões (saibro, cascalho e pedra) constituídas por mais de 60% de material piroclástico de natureza vítrea (Ricardo *et al.*, 1977).

Em relação ao nível taxonómico admitido para as unidades-solo, consideram-se os Andossolos subdivididos em Andossolos Saturados, Andossolos Insaturados e Andossolos Ferruginosos. A divisão feita entre Andossolos Saturados e Andossolos Insaturados deve-se ao grau de saturação em bases, sendo maior do que 40 a 50% nos Andossolos Saturados e menor do que esse valor nos Insaturados. Na área em estudo, os Andossolos identificados como fazendo parte das associações dos solos foram os Andossolos Saturados, que ocorrem

sobretudo sob clima B₁ a B₃ e caracterizam-se por ausência de carácter húmico. Os Andossolos Saturados subdividem-se, por seu lado, devido ao desenvolvimento bastante variável do respectivo perfil, em normais com espessura superior a 80 a 90 cm e pouco espessos com profundidade compreendida entre 40 a 50 e 80 a 90 cm sobre manto lávico basáltico ou até mesmo sobre Solos Pardos Ândicos (Ricardo *et al.*, 1977).

Todos os Andossolos possuem agregação evidente, em geral dos tipos granuloso ou anisoforme nos horizontes A e anisoforme em B, com predomínio das classes fina e média, compactidade normalmente pequena a média, bem como consistência branda (no estado seco) e friável ou mesmo muito friável (no estado húmido) e geralmente têm textura franco-limosa ou franca. A densidade aparente (medida em terra fina) é relativamente baixa nos Andossolos Saturados. Os Andossolos têm porosidade total apreciável, em geral compreendida entre 58% a 70%, tendendo assim os Andossolos Saturados a apresentar uma boa permeabilidade à água e ao ar. Muito embora sejam solos que possuem boa drenagem, o seu poder de retenção para a água é elevado (Ricardo *et al.*, 1977).

A matéria orgânica, no caso dos Andossolos Saturados, apresenta teores da ordem de 1,0 a 7,0% nos horizontes dos solos actuais e nos solos soterrados observam-se teores na ordem de 1,0 a 8,0% num horizonte e iguais ou inferiores a 1,0% noutro. Quanto à capacidade de troca catiónica dos Andossolos de São Miguel é em geral média a alta, embora a proporção de argila seja relativamente pequena. Em parte, isto é consequência do nível favorável de matéria orgânica mas, mais do que isso, deve-se à natureza particular da argila cujas características são fortemente marcadas pela presença de apreciáveis quantidades de alofanos. Em relação à reacção do solo, os Andossolos Saturados têm pH compreendido entre 5.9 e 6.7 no solum actual, tendo os horizontes dos solos soterrados valores de pH também muito próximos a estes (5,7 a 7,1). O pH dos Andossolos Saturados varia então entre moderada acidez a neutros (Ricardo *et al.*, 1977).

Em todos os Andossolos a reserva mineral é grande, caracterizando-se a fracção arenosa e a fracção limosa por composição mineralógica bastante uniforme. Na areia predomina de longe a fracção leve, distinguindo-se elevada proporção de material vítreo e proporção mais reduzida de feldspatos, além de certa quantidade de constituintes não identificados. A fracção limosa tem uma constituição qualitativamente semelhante, mas as fracções leve e pesada encontram-se em quantidades sensivelmente iguais (Ricardo *et al.*, 1977).

2.5.2. Solos Delgados Alofânicos Sobre Manto Lávico

São solos pouco evoluídos, derivados de materiais piroclásticos, assentando a pequena profundidade sobre escoadas lávicas, com ou sem horizontes orgânicos pouco espessos. Com o horizonte A rico em alofanos e derivado de materiais piroclásticos cuja composição é essencialmente traquítica ou de natureza mista, e que incluem geralmente elementos grosseiros da rocha do substrato. Podem apresentar um horizonte C da mesma origem, assentando a profundidade menor do que 40/50 cm (em descontinuidade litológica) sobre escoadas lávicas, que geralmente se encontram mais ou menos fragmentadas em blocos ou em elementos de menores dimensões, deixando entre si grandes fendas que podem parcialmente estar preenchidas por material piroclástico (Ricardo *et al.*, 1977).

Os Solos Delgados Alofânicos têm uma representação bastante pequena em São Miguel, mas ocorrem sob todas as condições climáticas. Geralmente apresentam uma espessura efectiva inferior a 35 cm, podendo ser húmicos ou não húmicos, e possuem grau de saturação em bases muito variável. Além disso, estes solos caracterizam-se, pela existência ou não, no horizonte A (à superfície) ou no horizonte C, de veios ferruginosos geralmente descontínuos e nem sempre bem evidentes. A presença destes indica uma pedogénese incipiente com mobilização de constituintes ferruginosos. Os solos com características húmicas e insaturados encontram-se sempre nos tipos de clima mais húmido e os de natureza ferruginosa só se observam sob clima super-húmido (Ricardo *et al.*, 1977).

2.5.3. Solos na área em estudo

O esboço pedológico da distribuição geográfica dos solos é representado pelo mapa das associações de solos, num total de doze associações existentes em São Miguel, elaborado por Ricardo *et al.* (1977; Fig. 2.8). Este apresenta a contrariedade da escala adoptada ser igual a 1:200000, o que pode acarretar perdas de representatividade, na medida que, a densidade dos pontos de observação é baixa.

Segundo o mapa de Ricardo *et al.* (1977), ocorrem predominantemente na área em estudo as seguintes associações de solos: a) Andossolos Saturados Normais e Andossolos Saturados Pouco Espessos, b) Terreno Rochoso, Solos Delgados e Andossolos Saturados Pouco Espessos e c) Andossolos Saturados Normais (Fig. 2.8).

A cartografia à base de associações implica que haja uma dominância de determinado(s) tipo(s) de solo(s) na respectiva associação. Portanto, com uma representação dessa natureza, cada uma dessas unidades não descreve a totalidade dos solos existentes nas

áreas correspondentes. Logo, os solos considerados podem não representar mais do que 70 a 80% dos solos susceptíveis de ocorrerem nestas áreas assim definidas (Ricardo *et al.*, 1977).

a) Andossolos Saturados Normais e Andossolos Saturados Pouco Espessos

Esta associação é predominantemente formada por Andossolos Saturados Normais e por Andossolos Saturados Pouco Espessos Sobre Manto Lávico, sendo a proporção dos primeiros cerca de seis vezes superior à dos segundos, podendo ainda se observar inclusões de Solos Delgados Alofânicos (Ricardo *et al.*, 1977).

Constitui uma única mancha que se estende por uma superfície de cerca de 29 km², desde um pouco a nascente de Ponta Delgada, pela Região dos Picos mais ou menos até 1,5 km a sudeste da Ponta da Fonte Grande. Encontra-se, nas terras baixas litorais, não ultrapassando a altitude de 300 m (Ricardo *et al.*, 1977).

b) Terreno Rochoso, Solos Delgados Alofânicos e Andossolos Saturados Pouco Espessos

Esta associação ocorre em correspondência com áreas de «biscoito», englobando, além delas, as zonas adjacentes de mantos piroclásticos mais ou menos espessos que estabelecem a ligação entre as diversas manchas de tal formação. Esta associação compreende, em proporções muito próximas (cerca de 25 a 30%), Terreno Rochoso, Solos Delgados Alofânicos e Andossolos Saturados Pouco Espessos Sobre Manto Lávico, incluindo também, proporções mais pequenas (5%) de Litossolos e/ou Solos Litólicos e de Andossolos Saturados Normais, assim como inclusões mínimas de Regossolos Cascalhentos (Ricardo *et al.*, 1977).

As áreas de «biscoito», que apresentam um microrrelevo caracterizado por uma sucessão de pequenas depressões e elevações, correspondem predominantemente a Solos Delgados Alofânicos, a Litossolos e/ou Solos Litólicos e a Terreno Rochoso. Os outros dois tipos de solos, também característicos da associação (Andossolos Saturados Pouco Espessos e Andossolos Saturados Normais), concentram-se sobretudo nas zonas adjacentes às manchas típicas de «biscoito» (Ricardo *et al.*, 1977).

A unidade totaliza uma área aproximada de 30 km² e encontra-se representada em duas áreas da «Região dos Picos», uma entre a Ponta do Rosto de Cão e a vila de Lagoa, aonde se insere a área em estudo, e a outra em parte pelo sopé do Maciço vulcânico das Sete Cidades, abrangendo as áreas de São Vicente Ferreira, Capelas e Santo António (Ricardo *et al.*, 1977).

c) Andossolos Saturados Normais

Os Andossolos Saturados Normais são os solos que predominam nesta associação. Além deles encontram-se, como inclusões, sobretudo Andossolos Saturados Pouco Espessos e Regossolos Cascalhentos. Os Andossolos Saturados Pouco Espessos nessa mancha são essencialmente do tipo Andossolos Saturados Pouco Espessos Sobre Manto Lávico. Quanto aos Regossolos Cascalhentos estão sobretudo associados a materiais piroclásticos de origem basáltica (Ricardo *et al.*, 1977).

Esta associação totaliza uma área aproximada de 79 km² e ocorre abaixo da altitude de 300 m, distribuindo-se principalmente por três manchas. Uma delas encontra-se na «Plataforma dos picos» e está associada à área de estudo, numa área mais ou menos limitada por Fajã de cima, Carreira, Charco da Madeira, Serra Gorda, Arribanas, Piedade e Fajã de Baixo (Ricardo *et al.*, 1977).

2.6. CLASSIFICAÇÃO CLIMÁTICA

2.6.1. Caracterização climática da ilha de São Miguel e da área em estudo

O clima dos Açores é muito marcado pelo posicionamento do arquipélago em pleno Oceano Atlântico-Norte. Um dos traços mais característicos do clima do arquipélago é o contraste bem evidente entre uma estação fria e húmida, e outra quente e seca, que resulta da conjugação dos factores dinâmicos, relativos à circulação atmosférica e às condições fisiográficas das ilhas (Ferreira, 1980, 1981a, 1981b).

Desta forma, a caracterização das condições climáticas observadas nos Açores é uma tarefa complexa, em resultado das características intrínsecas dos vários ambientes insulares que o compõem. Isto mesmo foi realçado no primeiro estudo aprofundado sobre o clima do arquipélago, realizado por Agostinho (1938a, 1938b, 1940, 1941, 1942 e 1948), tendo o autor identificado factores locais como a distância ao mar, a altitude, a exposição dos relevos e o tipo de solo e de coberto vegetal. O significado destas influências inerentes a cada ilha foi um tema posteriormente retomado e desenvolvido por outros autores (Bettencourt, 1979; Ferreira, 1980, 1981a, 1981b).

Outra condicionante, que acresce às colocadas pela dinâmica natural do sistema climático, resulta do deficiente funcionamento da rede operacional de recolha de informação climatológica, especialmente por estações meteorológicas (E.M.) e também por postos udométricos (P.U.), salientando-se que, embora seja um problema de magnitude diversa de

ilha para ilha, a incorrecta localização dos postos de observação e o seu escasso número, tornam deficiente a cobertura espacial do terreno.

Assim, de forma a fazer uma melhor caracterização do clima da área de estudo, optou-se por utilizar a informação obtida nas E.M. da Fajã de Cima e de Ponta Delgada. A Tabela 2.1 compila os dados relativos à localização destas estações meteorológicas, nomeadamente as coordenadas geográficas e a sua altitude.

Tabela 2.1 - Localização das estações meteorológicas situadas na proximidade da área em estudo (coordenadas geográficas e altitude).

Designação	Latitude	Longitude	Altitude (m)
Ponta Delgada	37°45''	25°40''	36
Fajã de Cima	37°46''	25°39''	175

Importa, ainda, realçar que, embora desactivada na década de oitenta, a quantidade de informação registada até essa data na E.M. da Fajã de Cima possibilita a quantificação de valores médios estatisticamente robustos, não constituindo, desta forma, um obstáculo à sua utilização.

De acordo com a classificação climática de Thorntwaite (1948), o clima de São Miguel pode ser classificado como sendo, de tipo húmido e super-húmido (Ricardo *et al.*, 1977). A distribuição das faixas com igual classificação faz-se geralmente paralelamente ao litoral. Com o incremento da altitude é sugerida uma passagem gradual a climas sucessivamente mais húmidos, caracterizando-se as áreas a maiores cotas, acima dos 300/400 m, ou a partir dos 200 m na metade E da ilha, pela ocorrência de um clima super-húmido. O clima de tipo B1 ocorre a N de Ponta Delgada. Já a utilização da classificação de Köpen permite concluir que o clima é mesotérmico húmido, com estações secas no verão (Ricardo *et al.*, 1977).

As normais climatológicas como a temperatura, precipitação e humidade relativa do ar da ilha de São Miguel e da área em estudo são a seguir caracterizadas.

2.6.1.1. Temperatura

A distribuição das temperaturas do ar na ilha de São Miguel depende das condicionantes orográficas, tendo Bettencourt (1979) estabelecido um gradiente de variação deste parâmetro climático em função da altitude igual a $-0,6^{\circ}\text{C}/100\text{ m}$. A temperatura média anual do ar varia entre $17,3^{\circ}\text{C}$, em Ponta Delgada, e valores da ordem de 11°C a 12°C nas áreas cuja cota ultrapassa os 800/900 m de altitude. A amplitude térmica anual é baixa, não ultrapassando os 8°C a 9°C , e a oscilação térmica anual também é de pequena magnitude, variando entre $5,5^{\circ}\text{C}$ (E.M. da Fajã de Cima) e $6,9^{\circ}\text{C}$ na E.M. de Ponta Delgada (Ricardo *et al.*, 1977). Acima da cota de 400 m a variação de temperatura é mais acentuada relativamente às zonas situadas a menores altitudes. O mês de Agosto é o que regista temperaturas médias mensais mais elevadas, da ordem de 22°C no litoral e aproximadamente 15°C nas regiões a maior altitude. O mês mais frio é o de Fevereiro, com temperatura média entre 14°C , no litoral, e valores inferiores a 5°C nas zonas de maior altitude (Ricardo *et al.*, 1977).

O aumento brusco da temperatura média do ar verificado entre o fim da Primavera e o início do Verão nas áreas acima dos 400/500 m de altitude, da ordem de 3°C a 4°C , pode ser explicado pela ocorrência de nevoeiros orográficos no resto do ano. Como o número de dias com nevoeiro em Ponta Delgada é de 3,9 dias/ano, com maior frequência em Junho (Bettencourt, 1979), sugere-se que este número será muito superior nas zonas mais altas da ilha.

A distribuição da temperatura média mensal do ar nas E.M. da Fajã de Cima e de Ponta Delgada está patente na Figura 2.9. As variações observadas reflectem o facto da temperatura do ar ser controlada por factores fisiográficos, nomeadamente o relevo, o tipo de solos e a distância ao mar (Bettencourt, 1979). A temperatura média anual na E.M. da Fajã de Cima é igual a 16°C (período 1951/69), sendo que no mês de Agosto ($20,5^{\circ}\text{C}$) se verifica a temperatura média mais elevada, e o mês mais frio é o de Fevereiro ($12,5^{\circ}\text{C}$). Na E.M. de Ponta Delgada os valores registados são mais elevados, observando-se que a temperatura média anual é igual a $17,4^{\circ}\text{C}$, com o mês mais quente a ser Agosto (22°C) e o mês mais frio Fevereiro ($14,2^{\circ}\text{C}$).

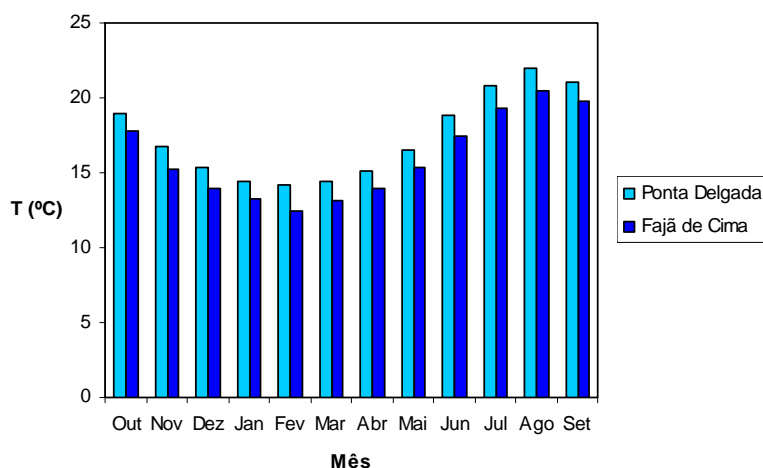


Fig. 2.9 - Temperatura média mensal observada nas E.M. da Fajã de Cima (período entre 1951/69) e de Ponta Delgada (período entre 1931/1960; dados de Bettencourt, 1979).

2.6.1.2. Precipitação

A distribuição da precipitação atmosférica mostra que os valores anuais são mais elevados na metade E da ilha, relativamente ao sector W, bem como são superiores na costa N, em comparação com a costa S, aumentando genericamente com a altitude (Ricardo *et al.*, 1977). Foi proposto inclusivamente por Bettencourt (1979), uma equação de regressão linear, que explica a variação da pluviosidade em função da altitude (h), de acordo com a expressão numérica:

$$y = 2,649h + 1024,4$$

No entanto, foi evidenciado por Rodrigues (1995) que a interpolação de pontos para facilitar o traçado das isoietas implicava utilizar expressões matemáticas mais complexas que tomassem em linha de conta os efeitos decorrentes da distância ao mar, do declive regional, do factor de afundamento e da altitude de maior obstrução ao avanço das massas de ar vindas de SW (Fig. 2.10).

Da análise da Figura 2.10, respeitante ao mapa de isoietas, imediatamente se verifica que existem duas faixas com pluviosidade superior a 1700 mm/ano⁻¹, nomeadamente na região cimeira das Sete Cidades e na faixa que une o vulcão do Fogo à Serra da Tronqueira, para E. Quantitativamente, pode ser salientado que nas zonas referidas, os valores máximos podem atingir os 3000 mm.ano⁻¹, verificando-se, igualmente, que nas regiões a altitudes superiores a 600/700 m os valores de precipitação anual serão sempre superiores a 2500 mm.ano⁻¹ (Ricardo *et al.*, 1977). A partir desta figura, pode-se também depreender que na área em estudo a pluviosidade não ultrapassa os 1400 mm.ano⁻¹.

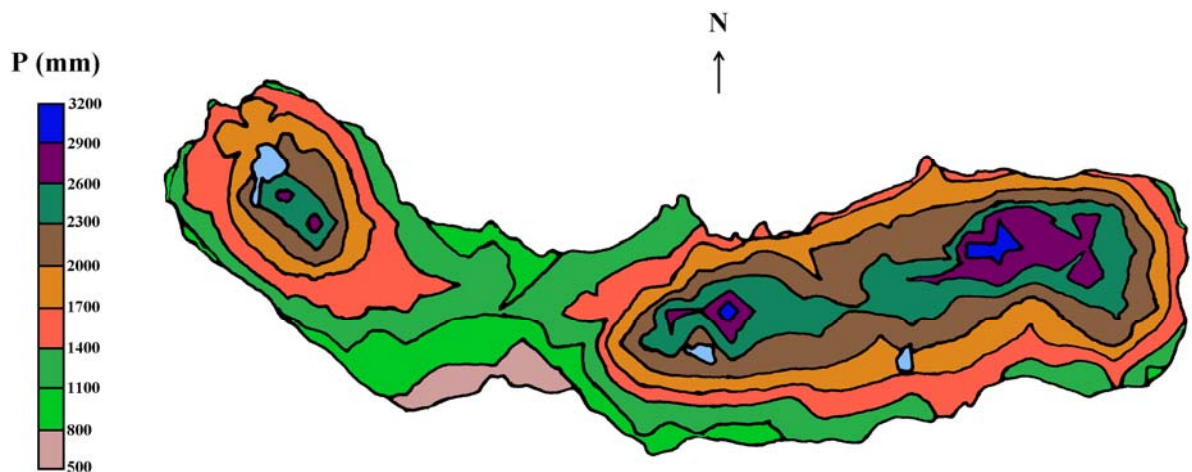


Fig. 2.10 - Mapa de isoietas anuais na ilha de São Miguel (adaptado de Rodrigues, 1995).

A precipitação média anual registada nas E.M. da Fajã de Cima e de Ponta Delgada no período de 1957/58 a 1986/87 está patente na Figura 2.11, correspondendo a uma janela de observação de trinta anos como recomendado pela O.M.M.. A interpretação do gráfico referido permite concluir imediatamente que a anos menos húmidos se sucedem anos mais pluviosos, e vice-versa, num padrão semelhante em ambos os postos de registo.

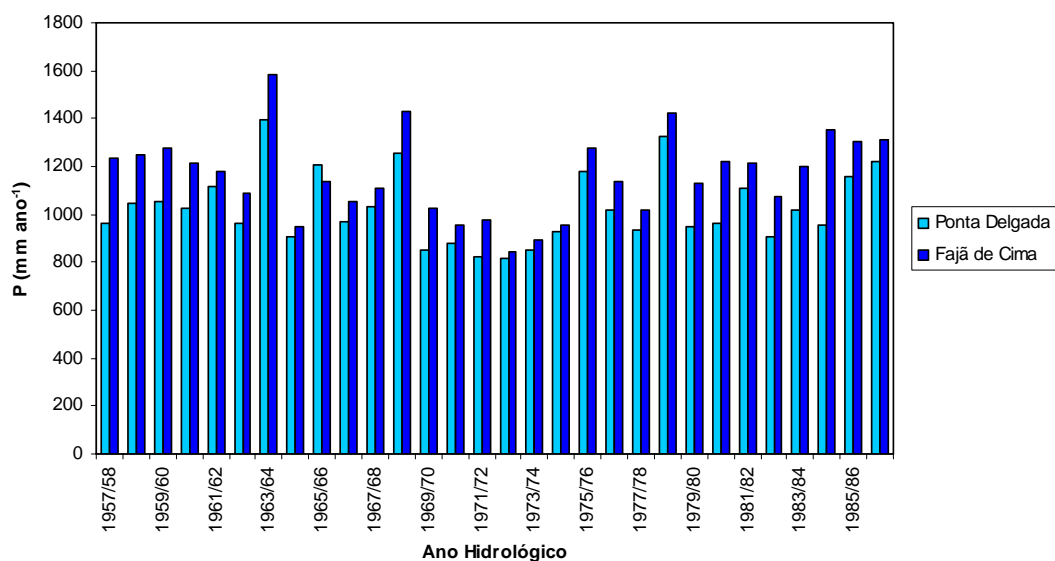


Fig. 2.11 - Distribuição da precipitação média anual observada no período 1957/58 a 1986/87 nas E.M. de Ponta Delgada e Fajã de Cima (dados de Coutinho, 1990).

O valor médio anual de pluviosidade na E.M. da Fajã de Cima, no período indicado, é igual a 1163,3 mm, enquanto na E.M. de Ponta Delgada é igual a 1027,4 mm. Esta diferença de valores, pouco significativa por sinal, demonstra o efeito do aumento da altitude sobre a precipitação. Os coeficientes de variação da pluviosidade anual são semelhantes em ambos os

postos de observação, e são iguais a 14,6% na E.M. da Fajã de Cima e 14,3% na E.M. de Ponta Delgada.

Da observação da Figura 2.12 pode visualizar-se a distribuição mensal da precipitação nas E.M. da Fajã de Cima e de Ponta Delgada. As precipitações médias mensais mais elevadas são registadas em Janeiro, respectivamente iguais a 150,9 mm e 120,1 mm, e as médias mensais mais baixas em Agosto (41,0 mm) e Julho (27,1 mm). No gráfico apresentado observa-se igualmente a separação evidente entre um período do ano mais húmido, de Setembro a Março, e um período do ano mais seco. Com efeito, na estação húmida, a pluviosidade corresponde a cerca de 61,4% do total anual na E.M. da Fajã de Cima e 76,3% na E.M. de Ponta Delgada.

Os coeficientes de variação da precipitação atmosférica mensal nos períodos considerados são bastante elevados, e respectivamente iguais a 41,2% na E.M. da Fajã de Cima e 40,6% na E.M. de Ponta Delgada.

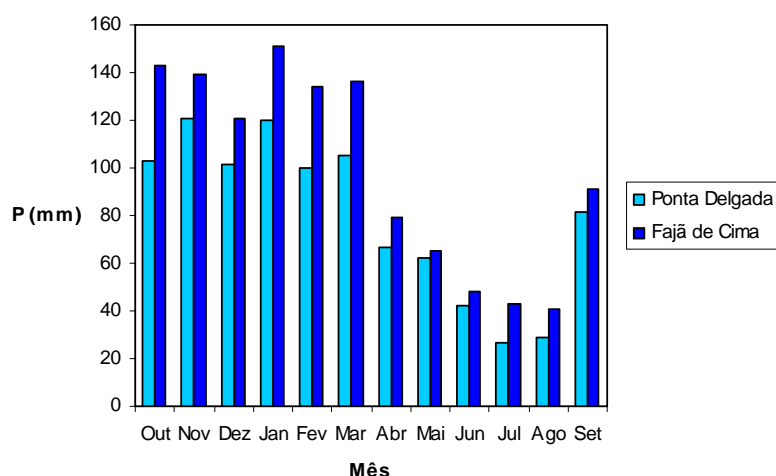


Fig. 2.12 - Precipitação média mensal observada nas E.M. de Ponta Delgada (período entre 1931/1960) e E.M. da Fajã de Cima (período entre 1951/1969); dados de Bettencourt (1979).

2.6.1.3. Humidade relativa do ar

A variação da humidade relativa do ar é função da altitude, observando-se os menores valores, da ordem de 77%-78%, a cotas mais baixas, nomeadamente em Ponta Delgada (35 m), em Santana (65 m), no Nordeste (140 m) e na Fajã de Cima (175 m), enquanto os valores mais elevados (87%-88%) foram registados na E.M. da Chã da Macela (309 m) e da Achada das Furnas (550 m).

A amplitude da variação entre os valores médios mensais é baixa, sendo geralmente inferior a 10%, tendendo a reduzir-se com a altitude. Nos meses de Verão os valores registados são usualmente mais baixos.

3. METAIS PESADOS NOS SOLOS

O aumento da urbanização, e o desenvolvimento industrial, com o consequente aumento no consumo de energia e de matérias-primas, resultou no crescimento expressivo do processo de contaminação do ambiente. O impacto daí resultante, tanto pela exploração dos recursos naturais como pela descarga de resíduos para o ambiente, começou a superar em muitas regiões, a resiliência do ambiente. Desta maneira, existe cada vez mais uma preocupação global com a preservação dos recursos naturais e os possíveis efeitos deletérios que resultam da contaminação do solo, sedimento e água (Oliveira & Marins, 2011).

Os solos formam-se a partir de material rochoso alterado e gradualmente vão aumentando de espessura e diferenciação para formar o perfil de solo, num processo denominado de pedogénese (Silva, 2003). São parte integrante do ecossistema e funcionam como uma interface entre a hidrosfera, atmosfera, biosfera e litosfera (Cachada, 2007). O solo actua como um filtro, tendo a capacidade de depurar grande parte dos poluentes nele depositados, mas essa capacidade é limitada, podendo ocorrer alteração da qualidade do solo em virtude do efeito cumulativo de contaminantes (Lourenço & Landim, 2005).

Os solos estão sujeitos a um processo de contaminação por metais pesados, que são um subconjunto do maior grupo dos elementos que ocorre em baixa concentração na crosta terrestre e, em muitos casos, as emissões destes metais a partir de fontes antropogénicas superam as de fontes naturais (intemperismo, erupções vulcânicas, incêndios florestais; Callender, 2005). Os metais-traço, estão entre os contaminantes ambientais mais comuns e o seu comportamento em diversos compartimentos ambientais, como por exemplo, os solos, merecem destaque, principalmente por serem não biodegradáveis, permanecendo por longos períodos no ambiente, representando uma ameaça potencial à biodiversidade, bem como aos ecossistemas (Oliveira & Marins, 2011).

O destino dos metais pesados presentes no material parental do solo e libertados sob a forma iónica como resultado da alteração química, depende de factores pedológicos (pH, teor em matéria orgânica, potencial redox) e de factores externos (temperatura, precipitação, erosão e práticas de uso do solo). Assim, uns elementos são acumulados na zona superficial do solo enquanto, outros são lixiviados. Adicionalmente, são também adicionados ao solo, metais pesados provenientes de actividades antropogénicas (Silva, 2003).

As actividades antrópicas representam importantes emissões através das actividades industriais, incluindo a mineração, emissão de efluentes domésticos e águas superficiais provenientes de áreas cultivadas com adubos químicos (Oliveira & Marins, 2011). Apesar de

no passado a taxa de emissão de metais pesados na atmosfera ser baixa, devido à sua baixa volatilidade, com o advento da actividade mineira e de fundição de metais, bem como da queima de combustíveis fósseis no século XX, a taxa de emissão destes metais aumentou drasticamente. Por outro lado, a descoberta da espectrometria de massa / plasma indutivamente acoplado (ICP / MS) no final de 1990 permitiu a melhoria nos processos da química analítica dos materiais geológicos, e como tal, possibilitou a quantificação dos níveis de metais pesados presentes nos solos (Callender, 2005).

Um importante foco de consumo de recursos e de emissões poluentes são as áreas urbanas. Como consequência, os solos urbanos recebem uma carga de contaminantes maior que os recebidos em zonas circundantes devido à concentração de actividades antrópicas. São exemplos de fontes de contaminação urbana a deposição atmosférica, a indústria, o tráfego e a manipulação de pesticidas e fertilizantes (Cachada, 2007).

A poluição pode ocorrer em zonas bem localizadas e definidas, como resultado de fontes poluentes pontuais (poluição pontual), ou pode ocorrer em vastas áreas, cuja origem exacta da fonte poluente se torna difícil especificar (poluição difusa). As fontes de poluição difusa resultam de uma grande variedade de actividades antropogénicas sob a superfície do solo e a determinação da sua origem pode ser mais difícil, do que no caso das fontes de poluição pontuais. Uma importante fonte de poluição difusa é causada pelo tráfego rodoviário e pelas estradas, sob o meio circundante (Roseiro, 2002).

A concentração total de metais pesados num solo é o resultado do balanço entre as entradas no solo (material parental, deposição atmosférica, fertilizantes e outros químicos agrícolas, resíduos orgânicos e outros poluentes orgânicos) e as saídas (metais removidos pelas colheitas, por lixiviação e por volatilização; Silva, 2003).

3.1. FONTES DOS METAIS PESADOS

Existem várias fontes para os metais pesados nos solos, quer naturais, quer antropogénicas.

3.1.1. Fontes Naturais

A origem do solo resulta das alterações químicas e físicas sofridas pela rocha e também pelo transporte de material alterado ao longo do tempo. O resultado dessas alterações é um material heterogéneo e estruturado, composto por três fases distintas fundamentais: a sólida (formada por diversos minerais e matéria orgânica), a líquida (solução do solo) e a gasosa (ar do solo). O solo é um material de composição dinâmica, que está permanente

transformação, uma vez que a transformação do solo resulta da acção conjunta do clima e da biosfera sobre a rocha matriz, em função do relevo e do clima. Assim, a composição mineralógica do solo é fruto do intemperismo químico e físico sofrido pela rocha matriz. Solos de diferentes partes do mundo serão tão similares quanto mais semelhantes forem as rochas-mãe que os originaram e o clima destas regiões (Oliveira & Marins, 2011).

A principal fonte natural de metais pesados no ambiente é proveniente do material da crosta que é ressolubilizado, erodido e dissolvido, ou introduzida na atmosfera do planeta pela actividade vulcânica. Estas duas fontes representam 80% de todas as fontes naturais, sendo que os incêndios florestais e as fontes biogénicas correspondem a 10% cada. As partículas mobilizadas pela erosão libertam-se na atmosfera, como poeira através do vento. Além disso, algumas partículas são libertadas pela vegetação. As emissões naturais de alguns dos metais em estudo correspondem a 12.000 (Pb); 45.000 (Zn); 43.000 (Cr); 28.000 (Cu) e 29.000 (Ni) toneladas métricas por ano, respectivamente. Pode-se então concluir que é lançada uma quantidade abundante de metais na atmosfera a partir de fontes naturais (Callender, 2005).

3.1.1.1. Material Parental do Solo

O teor em metais pesados de um solo livre da influência humana é fortemente dependente do existente no material parental do solo, e dos processos de alteração a que esses materiais foram sujeitos (Silva, 2003). Do total dos elementos minerais constituintes da crosta terrestre, 99% incluem apenas 10 elementos principais: O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti e P. Os elementos-traço na sua maioria têm em média concentração abaixo de 100 mg/kg (Oliveira & Marins, 2011).

Os elementos-traço ocorrem como constituintes de minerais primários nas rochas ígneas, metamórficas e sedimentares, sendo por isso excelentes indicadores da variabilidade natural na composição dos solos. Os teores naturais de metais-traço no solo estão relacionados com a matriz mineralógica do solo. Esses elementos participam da estrutura cristalina de diferentes minerais em consequência do seu comportamento geoquímico e da sua partição durante a cristalização dos componentes mineralógicos da rocha (Oliveira & Marins, 2011).

O destino dos iões de metais pesados depende de factores pedológicos como o pH, o teor em matéria orgânica e o potencial redox, assim como de factores externos tais como a temperatura, a precipitação, a erosão e as práticas de uso do solo. Enquanto existe a acumulação de alguns metais na zona superficial do solo, outros são lixiviados. Quanto mais antigo e evoluído for o solo menor será a influência do material parental (Silva, 2003).

A concentração natural desses elementos na crosta terrestre é comumente referida como nível de fundo (*background*), e para alguns elementos este valor, ou gama de valores, é função da natureza do material. Portanto, para a monitorização de áreas potencialmente contaminadas, é necessário o conhecimento dos teores naturais dos metais e da sua variabilidade natural. Todavia, o facto do planeta como um todo já ter sido afectado por actividades humanas em graus diferenciados é uma dificuldade. Assim essas concentrações referem-se a áreas onde o impacto antropogénico é mínimo ou inexistente.

Na Tabela 3.1 apresentam-se as concentrações de metais pesados (em ppm) determinadas em amostras do Sistema Vulcânico da Região dos Picos, por ICP-MS no *Activation Laboratories* (Canadá).

Tabela 3.1 - Concentrações de metais pesados (em ppm) determinadas em amostras de rochas do Sistema Vulcânico da Região dos Picos (Ferreira, 2000).

Metal	Mediana	Média	Mínimo	Máximo
Co	47,0	42,8	0,6	61,0
Cr	321,0	388,1	21,0	1030,0
Cu	54,0	65,1	11,0	231,0
Ni	153,0	150,3	16,0	279,0
Pb	7,0	7,3	5,0	17,0
Zn	106,0	97,2	26,0	146,0

3.1.1.2. Intemperismo

Sob a acção do intemperismo, novas relações de equilíbrio são estabelecidas para os minerais das rochas. Essas novas condições, caracterizadas pela abundância de oxigénio e água, baixas pressões e temperaturas, fazem com que os materiais geológicos (rochas e minerais) estabeleçam novas relações de equilíbrio com o ambiente. Dessa forma, os metais são libertados na solução do solo e redistribuem-se entre os seus constituintes por diferentes evoluções pedogeomorfológicas. Os solos mais jovens e formados *in situ* apresentam, geralmente teores mais elevados de metais-traço que os solos submetidos ao intenso intemperismo tropical e a um longo período de desenvolvimento, com ciclos de erosão e redeposição. Os efeitos directos de remoção pelas plantas, lixiviação, escoamento superficial e erosão são possíveis caminhos da redistribuição de metais no ambiente (Oliveira & Marins, 2011).

3.1.1.3. Actividade Vulcânica

O vulcanismo põe em evidência o comportamento interno dinâmico da Terra, sendo um dos mais poderosos fenómenos geológicos, e com uma grande variedade de processos associados, tais como emissões de lava, desgaseificação difusa dos solos e actividade hidrotermal. A actividade vulcânica é responsável pela libertação de diversos metais, tais como o chumbo (Pb), o cobre (Cu) e o zinco (Zn), entre outros. Algumas das razões porque as regiões vulcânicas são importantes cenários para o estudo dos teores de metais pesados em solos e dos seus efeitos sobre os organismos vivos está relacionado com o facto dos metais pesados serem densamente encontrados em algumas áreas da Terra, e porque os solos actuam como reservatório que retêm efectivamente químicos, afectando a agricultura. Assim, os factores de controlo da bioacessibilidade e concentrações totais de metais pesados em solos são de grande importância para a toxicologia humana e produtividade agrícola (Amaral *et al.*, 2006).

3.1.2. Fontes Antropogénicas

Além da contribuição da matriz mineral, os metais no solo também podem ser derivados de emissões antrópicas. A concentração destes elementos pode ser superior aos valores de fundo, em decorrência dos processos acelerados de desenvolvimento mundial industrial e urbano, com lançamento de quantidades significativas de compostos indesejáveis ao meio ambiente. Esses compostos têm origem, principalmente, nas actividades urbanas, na agricultura, na pecuária e nas alterações dos usos do solo, que em geral são levadas a cabo após a substituição da vegetação nativa (Oliveira & Marins, 2011).

Existe uma infinidade de emissões antrópicas para o meio ambiente, sendo que a principal fonte dos metais pesados no mundo reside na actividade mineira e na fundição. Outras importantes fontes de metais para a atmosfera são a queima de combustíveis fósseis (principalmente o carvão), a incineração de resíduos urbanos, a produção de cimento e a mineração de fosfato. Para o ambiente terrestre e aquático as fontes de metais mais importantes incluem a descarga de lamas provenientes de esgotos, o uso de fertilizantes comerciais e pesticidas, os resíduos animais e as descargas de águas residuais (Callender, 2005).

A rejeição de resíduos industriais e urbanos é uma grande via de entrada de metais no ambiente. Neste caso, a contaminação é pontual havendo uma área de descarga onde a concentração do contaminante é maior, ocorrendo redução gradual desta, à medida que se

afasta do ponto de descarga. Essas fontes são mais facilmente determinadas do que as contaminações difusas, que se propagam por uma extensa área e têm como origem a deposição atmosférica, além de ter como grandes contribuintes as actividades agrícolas e de mineração (Oliveira & Marins, 2011). As fontes de poluição difusas resultam de uma grande variedade de actividades humanas sob a superfície do solo. Exemplos de fontes de poluição difusa são o uso intensivo de fertilizantes e pesticidas na agricultura, as práticas de regadio, as fugas nos sistemas de esgotos, as actividades mineiras, a água da chuva que escoia pela superfície do solo e pelas superfícies pavimentadas urbanas arrastando consigo os poluentes que encontra pelo seu caminho, depositando-os nos cursos de águas superficiais, no solo e indirectamente nas águas subterrâneas (Roseiro, 2002).

3.1.2.1. Fertilizantes e pesticidas na agricultura

A agricultura é uma das mais importantes fontes de metais em solos, como nos casos do Pb e Zn, através da aplicação de pesticidas e fertilizantes, lama de depuração ou água de irrigação (Cachada, 2007). Para suprimir algumas deficiências que os solos possam ter em micronutrientes, como o Zn e o Cu, os agricultores adicionam aos solos fertilizantes que na sua composição, para além dos metais pesados já referidos, podem ter outros, nomeadamente Cr e Pb (Silva, 2003).

3.1.2.2. Resíduos Animais

Os resíduos de origem animal apresentam concentrações de metais pesados muito variáveis. Esta variabilidade está relacionada não só com a espécie animal, mas dentro da mesma espécie com a idade do animal, tipo de ração, condições do estábulo e do tratamento aplicado aos dejectos, sendo que os metais pesados nos dejectos animais provêm das rações e dos complementos alimentares ingeridos. Exemplos disso são os casos em que se adicionam Cu e Co à dieta alimentar para a produção de carne de porco e de leite das vacas: nos casos em que se pretende um crescimento rápido de suínos e aves domésticas, estes são alimentados com dietas que contêm mais de 250 ppm de Cu e 100-200 ppm de Zn e, assim, o estrume produzido por estes animais conterá 10 a 40 vezes mais Cu e 4 a 10 vezes mais Zn do que o normal (Silva, 2003). Assim, podemos prever um enriquecimento antrópico de Cu e Zn oriundos da actividade agropecuária (Oliveira & Marins, 2011).

3.1.2.3. Resíduos Sólidos Urbanos (R.S.U.)

Muitas vezes, os teores em metais pesados nos solos estão relacionados com o destino final de resíduos sólidos urbanos. Assim, o enquadramento geológico e hidrogeológico de uma determinada área constitui a condicionante ambiental mais importante quando se analisa a viabilidade de um determinado local para deposição de resíduos sólidos urbanos (R.S.U.; Tchobanoglous *et al.*, 1993).

O confinamento no solo dos resíduos pode acarretar impactos ambientais graves, especialmente quando realizado desordenadamente, nomeadamente a contaminação de solos e águas subterrâneas, sendo de extrema importância a monitorização ambiental destes solos. Por exemplo, ao contrário do que acontece nos aterros sanitários, em vazadouros não controlados há ausência de sistemas de controlo dos lixiviados resultantes da degradação dos resíduos após o seu confinamento, quer de intercepção, quer de extração (Tchobanoglous *et al.*, 1993).

A degradação dos resíduos após o seu confinamento, processo em que a água tem uma grande importância, é o mecanismo gerador do potencial poluidor que qualquer aterro ou vazadouro, controlado ou não, apresenta. Assim, muitos resíduos são biodegradáveis e são decompostos, por acção bacteriana em meio aquoso, originando a produção de um fluido, denominado por lixiviado ou água lixiviante, que corresponde a uma mistura de compostos e colóides orgânicos com compostos inorgânicos e iões, e de emissões gasosas essencialmente constituídas por metano e dióxido de carbono. A água necessária ao desenvolvimento do processo provém, para além do teor em água dos próprios resíduos, da infiltração da precipitação atmosférica e da água subterrânea, se de qualquer forma o nível freático dos aquíferos intercepta a base do aterro ou vazadouro de resíduos sólidos urbanos.

O processo de decomposição dos resíduos desenvolve-se sucessivamente em condições aeróbicas (presença de oxigénio) e aneróbicas (sem oxigénio livre no meio), podendo ser dividida em 3 fases: aeróbica, acetogénica e metanogénica. Apesar, deste processo ser sequencial, existem condições ambientais que podem impedir a continuação do processo de degradação dos resíduos, como por exemplo, quando o meio é muito ácido a actividade das bactérias anaeróbicas é dificultada, uma vez que estes organismos preferem ambientes neutros (Bennett & Doyle, 1997).

Os principais factores que interagem na formação dos lixiviados e gases nos aterros e vazadouros reúnem quer condicionantes relativas ao modo de gestão de resíduos, quer às condições de índole climática, geológica e hidrogeológica (Bennett & Doyle, 1997). Os lixiviados são fluidos muito mineralizados, com elevadas concentrações quer de compostos

orgânicos, caracterizados pelos parâmetros DBO₅, COT e DQO, quer de elementos maiores como o cálcio, o sódio, o cloreto, o sulfato, o potássio, a amónia, o magnésio, o ferro e o manganês.

A Tabela 3.2 mostra as concentrações de alguns elementos traço, especialmente de iões metálicos pesados, determinadas em duas amostras de lixiviados recolhidas no vazadouro das Murtas (São Miguel; Cruz, 1999), bem como alguns valores típicos em aterros, observando-se concentrações elevadas em elementos como o zinco, o níquel, o cobre e o chumbo. Estes teores quando comparados com a mediana da concentração desses elementos numa água subterrânea típica são muito mais elevados, o que demonstra inequivocamente o potencial poluente da água lixiviante.

Tabela 3.2 - Concentração de elementos em traço em amostras de lixiviados do vazadouro das Murtas (São Miguel; Cruz, 1999), comparados com os valores típicos de aterros sanitários (Bell, 1998) e com a mediana da água subterrânea a nível global (Langmuir, 1997).

Metais pesados (em ppb)	Vazadouro (São Miguel) - Amostra 1	Vazadouro (São Miguel) - Amostra 2	Aterro Recente com valores típicos	Mediana da água subterrânea
Co	36	59	n.d.	0.10
Cr	59	n.d.	n.d.	1.00
Cu	107	n.d.	120	3.00
Ni	114	114	600	1.50
Pb	12	2	8400	3.00
Zn	207	158	2150	20.00

n.d. – não determinado

A percolação dos lixiviados faz com que estes fluidos passem para as formações geológicas subjacentes aos locais de destino final dos R.S.U., quer quando estes são simples vazadouros, quer quando correspondem mesmo a aterros sanitários sem as infra-estruturas adequadas ou deficientemente projectados. Esta circulação constitui um elevado risco de poluição da água subterrânea, embora os solos e as formações geológicas apresentem uma capacidade intrínseca de depuração, que em resultado da sua constituição mineralógica, estrutura e características hidráulicas podem retardar ou mesmo eliminar parcialmente ou na totalidade as substâncias poluentes. Entre os processos de depuração físicos, químicos e biológicos mais importantes referem-se a filtração mecânica, reacções de oxidação-redução e precipitação (muito importantes na depuração de metais), troca iónica, absorção e desorção, diluição e o intercâmbio de gases.

3.1.2.4. Lamas de depuração

As lamas de depuração são o produto residual do tratamento das águas residuais domésticas e industriais, e a sua deposição nos solos, juntamente com a deposição de efluentes municipais é uma prática muito antiga mas que só recentemente tem chamado a atenção do público, devido ao crescente aumento de problemas relacionados com o incremento destes resíduos produzidos por actividades industriais e urbanas (Silva, 2003).

As propriedades benéficas das lamas são limitadas devido ao seu conteúdo em substâncias potencialmente perigosas, como os metais pesados. Apesar de conterem uma grande variedade de metais e outros contaminantes em concentrações variáveis, as de origem industrial apresentam teores mais elevados em metais pesados do que as provenientes de áreas domésticas suburbanas. No entanto, os efluentes de origem doméstica também contêm metais pesados como o Pb, por corrosão de acessórios metálicos, e o Zn derivado de cosméticos e produtos de beleza (Silva, 2003).

Como resultado das concentrações relativamente elevadas de metais pesados nas lamas de depuração, estas são uma fonte importante de metais para os solos em que são aplicadas, sendo que os metais que suscitam maior preocupação são o Zn, o Cu, o Pb e o Ni, porque quando aplicados nos solos em quantidades excessivas podem diminuir a produção agrícola e degradar a qualidade dos alimentos produzidos (Silva, 2003). Em Portugal, existe legislação (Decreto-Lei 446/91, Portaria nº 176/96) relativamente ao limite de concentração de metais pesados nos solos (mg/kg de matéria seca), onde se irão aplicar lamas de depuração, que deverá ser respeitada a fim de não haver contaminação dos solos por este meio.

3.1.2.5. Tráfego rodoviário

Os poluentes resultantes do tráfego rodoviário são produzidos pela combustão e pelo desgaste dos veículos e dos próprios materiais da estrada. As partículas aerossóis ou depositam-se na superfície da estrada ou nas imediações da mesma, assim como em zonas mais distantes, dependendo da velocidade de deposição das partículas e das condições meteorológicas (Roseiro, 2002).

O vento é um vector de dispersão dos poluentes originados pelo tráfego rodoviário, sendo que a maioria das substâncias dispersadas por este, é depositada na vizinhança imediata da estrada, nos primeiros 30 metros após a berma da estrada. Todavia, há substâncias que permanecem na atmosfera por um período de tempo mais longo e que se depositam após percorrerem distâncias maiores. A sua distribuição depende do sentido e velocidade do vento e do tamanho real das partículas, com as partículas de maiores dimensões a serem depositadas

primeiro e perto da fonte, enquanto as partículas menores permanecem em suspensão por um período de tempo mais longo e predominam nos locais mais afastados da estrada. Uma vez que os metais pesados estão associados às fracções de partículas finas, a sua mobilização pode ser considerável (Roseiro, 2002).

O material que é depositado na superfície da estrada pode ser mais tarde transportado para as bermas, através de águas de escorrência, da ressuspensão de poeiras depositadas anteriormente na superfície da estrada, ou da dispersão aquosa, produzida quando os carros circulam por cima das poças de água. As águas de escorrência provenientes de uma estrada resultam de eventos de precipitação e transportam consigo uma elevada carga poluente, podendo escoar directamente para os solos adjacentes à estrada. Os metais pesados constituem uma importante classe de constituintes originados pelo tráfego e podem ser adsorvidos pelas partículas que existem nas águas de escorrência, em quantidades consideráveis. Normalmente a fracção principal de metais está em suspensão, existindo apenas uma pequena fracção sob a forma dissolvida, forma esta que normalmente é mais tóxica (Roseiro, 2002).

A Tabela 3.3 apresenta alguns dos metais pesados estudados gerados no âmbito da poluição rodoviária, de acordo com o respectivo mecanismo gerador.

Tabela 3.3 - Fontes de alguns constituintes antropogénicos no escoamento urbano das estradas (Roseiro, 2002).

	Travões	Pneus	Estrutura do veículo	Combustíveis e óleos
Cr				
Cu				
Pb				
Ni				
Zn				

 Fonte primária
 Fonte secundária

Os principais poluentes provenientes do tráfego rodoviário incluem diversos óxidos e compostos orgânicos voláteis, sendo as substâncias mais importantes, a matéria particulada em suspensão, um grande número de hidrocarbonetos, não consumidos ou parcialmente consumidos, e diversos metais pesados. Relativamente, aos metais pesados aqui estudados verifica-se que, a combustão nos veículos é responsável pela emissão de compostos de Pb, o desgaste dos pneus é uma fonte de Zn, o desgaste dos travões uma fonte de Cu, Pb e Cr, o

desgaste do motor e o derrame de líquidos é uma fonte de Cu, Ni e Cr e o desgaste dos componentes dos veículos é uma fonte de Cr e Zn (Roseiro, 2002).

A principal fonte de Pb era o motor dos veículos, uma vez que o Pb era adicionado à gasolina, sendo que a parcela principal do Pb emitido era libertada sob a forma de compostos particulados inorgânicos. No entanto, desde 1 de Julho de 1999, que o governo português aplicou a Directiva 98/70/CE (aprovada a 13 de Outubro de 1998), transposta para o Decreto-Lei nº 186/99, de 31 de Maio de 1999, relativa à qualidade da gasolina e do gasóleo normal, que obrigou que os Estados-membros proibissem a comercialização de gasolina com Pb nos seus territórios, o mais tardar até 1 de Janeiro de 2000. Após a sua proibição, as emissões de Pb têm sido substancialmente reduzidas em Portugal e noutros países europeus (Roseiro, 2002).

O tipo de material do pavimento usado na construção de uma estrada pode, em alguns casos, ser também fonte de poluição devido ao desgaste a que este se encontra sujeito, consequência directa da circulação rodoviária. O tipo de pavimento mais comum na área em estudo é o asfalto, e já foi demonstrado que as concentrações de Pb e Zn são mais elevadas nesta superfície do que numa superfície de cimento, sendo portanto uma fonte destes metais. Os derrames acidentais de substâncias perigosas para o ambiente circundante, resultante dos acidentes rodoviários e as perdas de óleo e gasolina por parte do normal funcionamento dos veículos contribuem igualmente para a poluição do meio adjacente a uma estrada (Roseiro, 2002).

Os veículos automóveis constituem fontes directas e indirectas de poluentes para as estradas por onde circulam. Como fonte directa, os veículos contribuem com poluentes devido ao seu normal funcionamento e devido ao desgaste das peças de fricção que os constituem. Já a poluição indirecta ou adquirida é produzida pela deposição tardia das partículas sólidas, que geralmente são adquiridas pelo veículo durante as tempestades. É referido na literatura que a maioria das partículas sólidas está relacionada com a poluição indirecta, produzida pelo volume de tráfego, e que menos do que 5% têm origem nos próprios veículos. No caso dos metais, e especialmente aqueles que se encontram associados com partículas sólidas, a intensidade da precipitação influencia a mobilização de sedimentos e determina se uma fracção deste material é arrastado para as bermas, ou se pelo contrário, permanece na superfície da estrada, podendo contribuir de forma significativa para a carga poluente de um episódio de precipitação subsequente. O grau de associação com sólidos varia para os diferentes metais (Roseiro, 2002).

Se um poluente for medido durante um longo período de tempo, as concentrações médias podem ser comparadas com a densidade de tráfego (Roseiro, 2002). Os esforços a nível governamental e pelo sector de produção industrial que se desenvolveram desde 1970, aquando da implementação do *Clean Air Act* pela *Environmental Protection Agency* (EPA), que regulamentou a poluição produzida pelos veículos nos EUA, reduziram efectivamente 70 a 90% as emissões dos veículos. No entanto, o número de veículos e as distâncias percorridas duplicaram, compensando os progressos verificados no controlo das emissões atmosféricas (Roseiro, 2002). Nos Açores só entre 2003 e 2009 verificou-se um aumento significativo do parque automóvel da região. Enquanto, em 2003 havia 97017 veículos, em 2009 esse número aumentou para 116206 veículos (Secretaria Regional do Ambiente e do Mar, 2011).

3.1.2.6. Deposição atmosférica

As principais fontes de poluição atmosférica são o tráfego rodoviário, a poluição industrial local e a poluição transportada por longas distâncias com diferentes origens. A deposição atmosférica pode ocorrer através da precipitação, durante os períodos húmidos, ou nos períodos secos, pela queda de poeiras, sendo que a soma da deposição húmida e seca com a dispersão aquosa resulta no fluxo da deposição total atmosférica. Assim, a deposição húmida consiste na deposição dos poluentes dissolvidos na precipitação, a deposição seca é o processo pelo qual os gases e as partículas se depositam directamente da atmosfera para a superfície do solo e a dispersão aquosa é a deposição de poluentes dissolvidos na água das poças existentes ao longo da estrada, que se dispersam com a circulação dos veículos (Roseiro, 2002).

3.1.2.7. Actividade Industrial

Nas grandes cidades industrializadas mundiais aparecem como principais causas de contaminação, a queima de carvão mineral e petróleo, que são utilizados como fontes de energia para as indústrias, promovendo a libertação de diversos metais (Pb, Cr, Zn, Ni) em forma de vapor ou adsorvidos ao material particulado emitido na atmosfera, bem como efluentes gasosos, líquidos e os resíduos sólidos (Oliveira & Marins, 2011). Os metais pesados, como o Cu e o Zn são também comumente encontrados em solos de áreas onde a extracção de minério e a sua fusão ocorreu (Cachada, 2007).

Existem muitos estudos que demonstram que há enriquecimento de metais pesados em solos localizados perto de instalações industriais. Temos como exemplos, a indústria do aço, principal fonte de Cr e Ni, o fabrico de pilhas de Pb e as fábricas de zincagem de Zn. Outros

usos importantes de metais incluem: tintas pigmentadas (Pb e Zn), cobertura de cabos eléctricos, fabrico de plásticos, vidros e esmaltes (Pb) e pneus e ligas com revestimento de Zn (Cachada, 2007). O Pb é um dos metais pesados de utilização industrial mais variada, presente, sobretudo em baterias (Lourenço e Landim, 2005). Esses metais entram na cadeia alimentar através do abastecimento de água e pelos organismos aquáticos, ou através de produtos agrícolas e animais de pastoreio. Os PTM têm longo tempo de residência nos solos, podendo persistir durante décadas nestes (Cachada, 2007).

3.2. PRINCIPAIS FACTORES QUE INTERVÊM NA FIXAÇÃO/MOBILIDADE DOS METAIS PESADOS NOS SOLOS

O solo é o último e o mais importante reservatório para os metais pesados no ambiente terrestre. Mas o solo tem uma capacidade limitada para absorver estes elementos, e quando se atinge ou ultrapassa esta capacidade as consequências ambientais podem ser negativas, principalmente no que se refere ao aumento da mobilidade dos metais. Nos solos, a especiação química dos metais é predominantemente afectada pela composição da matéria orgânica e pelas superfícies dos minerais, sendo crucial neste processo a sua mobilidade e biodisponibilidade. Um elemento quando introduzido no solo, do ponto vista geoquímico, pode tomar diversas formas, tais como: dissolver-se na solução do solo, fixar-se em locais de troca de constituintes orgânicos e inorgânicos, sofrer oclusão nos minerais do solo, coprecipitar com outros compostos no solo, ou incorporar-se nos materiais biológicos (Silva, 2003).

Os metais pesados podem ser encontrados com diferentes concentrações no solo, devido às suas mobilidades ou à capacidade para ficarem adsorvidos (Tabela 3.4). O transporte dos poluentes que alcançam o solo é orientado por factores que controlam a sua mobilidade, entre eles o pH, o potencial redox, a textura, a estrutura, o teor em argilas, as concentrações de matéria orgânica e de óxidos de Fe, Mn e Al, as relações entre as concentrações de diferentes poluentes, a capacidade de troca catiónica e a presença de fósforo (Roseiro, 2002). A actividade dos metais na solução do solo resulta do equilíbrio do metal com os minerais argilosos, a matéria orgânica, óxidos de Fe, Al e Mn e quelatos solúveis, sendo o pH do solo uma propriedade chave neste equilíbrio (Silva, 2003).

Tabela 3.4 - Mobilidade nos solos dos principais metais pesados (Roseiro, 2002).

Cr	Não é muito móvel e acumula-se no solo
Zn	É relativamente móvel, sobretudo em solos arenosos ácidos
Pb	É relativamente imóvel, o que resulta na sua acumulação no nível mais superficial do solo e não é facilmente lixiviado para as águas subterrâneas
Cu	Acumula-se no solo, mas é relativamente móvel quando comparado com outros metais
Ni	É muito móvel no solo, comparativamente com o Zn

3.2.1. pH

A reacção do solo (pH) é uma indicação da acidez ou basicidade do solo e mede-se em unidades de pH. Os valores de pH dos solos podem variar entre 2 e 10,5, sendo que em regiões húmidas normalmente o pH varia entre 5 e 7 (Silva, 2003).

A reacção do solo é um factor com enorme importância no controlo do comportamento químico dos metais. O pH do solo refere-se à concentração do ião H^+ na solução do solo, a qual está em equilíbrio dinâmico com as superfícies das partículas do solo, cujas cargas são predominantemente negativas. Assim sendo, os iões H^+ são fortemente atraídos pelas superfícies de carga negativa e têm poder de substituir a maioria dos outros catiões. Em geral, a capacidade do solo para reter a maioria dos elementos traço aumenta com o aumento do pH, atingindo o máximo sob condições neutras ou ligeiramente alcalinas, a partir do qual diminuiu novamente. No entanto, alguns estados de valência do Cr são geralmente mais móveis sob condições alcalinas ou em solos calcários (Silva, 2003).

A solubilidade da maioria dos metais aumenta com a crescente acidez. O pH influencia francamente a solubilidade dos catiões de metais pesados fortemente complexados com a matéria orgânica natural dissolvida (Pb e Cu). Para alguns metais pesados, tais como o Pb, a dependência do pH é largamente ofuscada pelas condições associadas com a matéria orgânica do solo. Para além da fixação do Pb no solo o pH também afecta a retenção do Zn e Cu (Roseiro, 2002).

De acordo com a classificação USDA os solos que possuem pH inferior a 6,6 são classificados como ácidos, acima de 7,3 são classificados de alcalinos, e entre estes valores os solos são classificados de neutros. Assim, são considerados solos moderadamente ácidos os que têm $5,6 < pH < 6,0$, solos ligeiramente ácidos os que têm $6,1 < pH < 6,5$, solos ligeiramente alcalinos os que têm $7,4 < pH < 7,8$, e solos moderadamente alcalinos os que têm $7,9 < pH < 8,4$ (Cachada, 2007).

3.2.2. Matéria Orgânica (MO)

A principal característica que distingue o solo do rególito é a presença de organismos vivos, restos orgânicos e húmus. Todos os solos contêm matéria orgânica, embora possam variar consideravelmente no tipo e quantidade presente. A matéria orgânica coloidal do solo tem uma importância fundamental nas propriedades químicas dos solos e pode ser dividida em substâncias “não húmicas”, que compreendem compostos bioquímicos inalterados que se encontram tal como foram sintetizadas pelos organismos vivos, e “húmicas”, que são uma série de polielectrólitos ácidos de peso molecular moderadamente alto, formadas por reacções secundárias de síntese que envolvem microrganismos e têm características que são diferentes de quaisquer componentes nos organismos vivos e têm uma grande variedade de grupos funcionais (Silva, 2003).

A MO dos solos dissocia-se mais ou menos numa proporção linear do pH, tornando-se mais solúvel a pH elevado, à medida que a dissociação aumenta a carga negativa de superfície das moléculas ou das partículas orgânicas individuais. Os solos são muitas vezes responsáveis pela atenuação da migração de metais potencialmente perigosos para as águas superficiais e subterrâneas, uma vez que a matéria orgânica limita a solubilidade de certos catiões metálicos nos solos, pela formação de complexos com eles (Silva, 2003). A matéria orgânica dos solos pode complexar os metais pesados, que adquirem mobilidade como complexos orgânicos solúveis. Os solos com elevada quantidade de húmus, ou outro tipo de matéria orgânica, possuem boa capacidade de troca catiónica (Roseiro, 2002).

O Co, Cu, Ni, Pb, e Zn são alguns dos elementos que exibem grande afinidade pela matéria orgânica do solo, podendo formar complexos relativamente estáveis, solúveis e insolúveis entre os metais e a matéria orgânica dos solos, por ligação dos metais aos grupos funcionais carboxilo e fenólico da matéria orgânica. Os solos que apresentam uma percentagem de MO (peso seco) inferior a 10% podem ser considerados solos minerais (Silva, 2003). Os solos com o teor de MO > 4%, são considerados como tendo alto teor de MO, os solos com 4% <MO> 2% são considerados como tendo teor médio de MO, e os solos com valores inferiores a 2% são considerados como tendo teor baixo de MO (Cachada, 2007).

3.2.3. Análise Granulométrica

Uma propriedade textural fundamental das partículas de rochas sedimentares detríticas é o seu tamanho, sendo também utilizada na subdivisão dos sedimentos clásticos em conglomerados, arenitos e folhelhos. Segundo Suguio (1980) existem pelo menos quatro razões principais porque as análises granulométricas no estudo de sedimentos detríticos são

importantes: a) a granulometria constitui a base para a descrição precisa do sedimento; b) a distribuição granulométrica pode ser característica de sedimentos depositados em determinados ambientes; c) o estudo detalhado da distribuição granulométrica pode fornecer informações sobre os processos físicos actuantes durante a sedimentação; e d) a granulometria pode estar relacionada a outros parâmetros, como a permeabilidade, e modificações desses parâmetros podem ser previstas da variação granulométrica.

Não existe nenhuma escala universalmente aceite para a análise granulométrica. No entanto, uma das escalas mais utilizadas será a que foi proposta por Wentworth (Tabela 3.6), amplamente utilizada depois da introdução da notação “fi” (ϕ) proposta por Krumbein (1938) *in* Suguio (1980).

Tabela 3.5 - Escala de Wentworth (Carvalho, 2006).

largura		Designação		
em milímetros (mm)	>256	bloco	fenoclastos ou ruditos	
	256 - 64	burgau, calhau		
	64 - 8	seixo, cascalho		
	8 - 2	areão, gravilha		
	2 - 1	muito grosseira	areia	
	1 - 0,5	grosseira		
	0,5 - 0,25	média		
	0,25 - 0,125	fina		
	0,125 - 0,063	muito fina		
Em micra (μm)	63 - 31	grosseiro	silte ou limo	pelitos ou lutitos
	31 - 15,5	médio		
	15,6 - 7,8	fino		
	7,8 - 3,9	muito fino		
	3,9 - 2,0	grosseira	argila	
	2,0 - 1,0	média		
	1,0 - 0,5	fina		
	0,5 - 0,25	muito fina		
	0,25 - 0,13	colóides		

A textura do solo tem uma influência significativa na mobilidade dos poluentes, sendo que os solos de textura grosseira permitem uma infiltração rápida. A textura do solo, ou as dimensões das partículas que o constituem podem influenciar a fixação dos metais. Assim, normalmente os solos de textura fina imobilizam mais facilmente os metais pesados do que os

solos de textura mais grosseira. A textura do solo tem um papel importante no transporte de Pb, Ni e Zn (Roseiro, 2002).

A composição do solo constitui um factor muito importante na fixação dos metais. As argilas são extremamente importantes nas reacções de adsorção, devido à sua elevada capacidade de troca catiónica, sendo determinante o tipo de argila presente (Roseiro, 2003). Os minerais das argilas são produtos de alteração das rochas e têm efeitos marcantes nas propriedades físicas e químicas das rochas. A sua contribuição para as propriedades químicas do solo resulta da sua elevada superfície específica e da carga negativa permanente que existe à superfície das partículas (Silva, 2003).

3.2.4. Outros factores que controlam a mobilidade ou retenção dos metais pesados

O potencial redox é uma expressão para as condições de oxigénio no solo. Quando o potencial redox é baixo, a solubilidade dos metais pesados é geralmente elevada, como consequência da reduzida estabilidade dos complexos do metal. O potencial redox é importante para os metais cujos vários estados de oxidação têm diferentes solubilidades, tal como o Cr (Roseiro, 2002).

A capacidade de troca catiónica (CTC) de um solo pode ser definida como a quantidade de catiões necessária para neutralizar as cargas negativas de uma quantidade unitária de solo em determinadas condições, geralmente para um determinado pH, definindo então a capacidade de um solo reter os catiões. A CTC dos solos é bastante dependente da quantidade e tipo de argila, matéria orgânica e óxidos de Fe, Mn e Al, tendo estes componentes diferentes propriedades de troca catiónica. No geral, quanto maior for a CTC dos solos, maior será a capacidade que um solo tem para reter metais sem riscos potenciais para o ambiente (Silva, 2003).

Os óxidos hidratados de Fe, Mn e Al têm uma grande capacidade de adsorção aos metais pesados. O conteúdo de Fe e Al no solo constitui um factor essencial, devido ao facto de muitas reacções de adsorção ocorrerem à superfície dos óxidos e hidróxidos destes dois elementos. Já os hidróxidos de Fe e Mn controlam a fixação de Co, Ni, Cu e Zn nos solos (Roseiro, 2002).

As relações entre concentrações de diferentes poluentes afectam largamente a sua solubilidade, e desse modo a toxicidade dos poluentes individuais, como são exemplos a interacção entre diferentes metais e entre metais pesados e poluentes orgânicos (Roseiro, 2002).

A acumulação de Ni, Cu, e Pb no perfil do solo subjacente a bacias urbanas de retenção/recarga acontece nos primeiros centímetros do solo. Os metais pesados estão presentes nas águas de escorrência urbanas, mas a lixiviação destes elementos para degradar a qualidade das águas subterrâneas subjacentes às bacias de retenção é insignificante. As estradas podem ser uma ameaça maior para as águas intersticiais do que para as águas subterrâneas, devido à imobilização superficial dos poluentes. O risco para a poluição das águas subterrâneas depende fundamentalmente dos aspectos hidrogeológicos e geológicos locais e do tipo de poluentes (Roseiro, 2002).

3.3. METAIS PESADOS: COBALTO, CRÓMIO, COBRE, NÍQUEL, CHUMBO, E ZINCO

3.3.1. Cobalto (Co)

O cobalto de número atômico 27 e massa atômica 58,9 pertence ao grupo dos elementos de transição da Tabela Periódica de Elementos. Apresenta uma cor acinzentada, é muito ferromagnético e tem uma densidade de 8,9 g/cm³. Os estados de oxidação mais comuns do cobalto são o +II e o +III, mas o único que frequentemente é encontrado nos minerais do solo é o +II (Silva, 2003).

O Co total ocorre em maiores concentrações nos solos alcalinos do que em solos ácidos, uma vez que em solos alcalinos os compostos de Co são todos insolúveis, enquanto, em condições ácidas é mais provável que haja a sua dissolução e lixiviação (Silva, 2003).

A concentração de Co nos solos está geralmente muito correlacionada com o teor em Mn, uma vez que quase todo o Co do solo pode estar relacionado com o existente nos minerais de Mn, demonstrando que estes minerais são um importante reservatório de Co no solo. As concentrações de Co variam também muito com as características do material parental que originou o solo (Silva, 2003).

3.3.2. Crómio (Cr)

O crómio com o número atômico 24 e massa atômica 51,996 pertence ao grupo 6 da Tabela Periódica de Elementos. É um metal maleável acinzentado com uma densidade de 7,2 g/cm³, ponto de fusão igual a 1860 °C e ponto de ebulição de 2670 °C. O crómio existe em vários estados de oxidação, mas as formas mais estáveis são o Cr (III) e o Cr (VI; Silva, 2003). O crómio, bem como o Zn são os metais pesados mais abundantes existentes na litosfera, com uma concentração de cerca de 69 µg/g. As grandes emissões deste metal para a

atmosfera provêm das indústrias metalúrgicas ou de produção de ligas de ferro-crómio e emissões menores vêm da combustão do carvão e incineração municipal (Callender, 2005).

O Cr (VI) é considerada a espécie mais tóxica e a mais facilmente mobilizável no solo, sendo que em solos com $\text{pH} > 6$, normalmente predomina a espécie CrO_4^{2-} (Silva, 2003). A principal fonte de Cr (VI) no ambiente é a poluição antropogénica, uma vez que raramente ocorre naturalmente, devido à sua afinidade para reagir com a matéria orgânica (CCME, 1999). Já o Cr (III) é muito menos móvel e adsorve-se mais fortemente às partículas, sendo que a sua solubilidade diminui para $\text{pH} > 4$ e acima de 5,5 ocorre a precipitação completa (Silva, 2003). A forma trivalente do crómio é geralmente considerada como sendo uma das espécies mais termodinamicamente estáveis sob condições redox e ocorre naturalmente (CCME, 1999).

A movimentação descendente de Cr (VI) nos solos é superior em solos alcalinos relativamente aos ácidos, indicando assim uma menor adsorção destas espécies de Cr quando o pH é mais alto, enquanto para o Cr (III) a sua adsorção aumenta com o pH do solo (Silva, 2003). A solubilidade do crómio trivalente aumenta com a diminuição do pH do solo (CCME, 1999). Para além do pH, a imobilização do Cr nos solos depende de vários outros factores como o estado de oxidação, minerais de argilas, iões em competição e agentes complexantes. A imobilização do Cr (III) nos solos pode ser explicada pela adsorção à matéria orgânica e óxidos de ferro, já que os ácidos húmicos têm uma forte afinidade para esta espécie (Silva, 2003).

O crómio, quando adicionado ao solo, poderá ter como destinos possíveis: ser oxidado ou reduzido, permanecer em solução, ser adsorvido em minerais e complexos orgânicos de troca ou em óxidos hidratados de Fe e Mn que cobrem partículas do solo, formar quelatos com um ligando orgânico ou precipitar como compostos pouco solúveis ou muito insolúveis. Assim, enquanto a redução do Cr (VI) nos solos pode ser realçada pela presença de matéria orgânica, a oxidação do Cr (III) é considerada provável em solos com $\text{pH} > 5$ e em presença de Mn oxidado, servindo este como receptor de electrões nesta reacção de oxidação (Silva, 2003).

3.3.3. Cobre (Cu)

O cobre com o número atómico 29 e massa atómica 63 pertence ao grupo 11 da Tabela Periódica dos Elementos. Este metal vermelho tem uma densidade de 8.93 g/cm^3 e pontos de fusão e de ebulição de cerca de $1083 \text{ }^\circ\text{C}$ e $2590 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. Na natureza ocorre nos estados de oxidação I e II (Silva, 2003).

O cobre é um metal pesado moderadamente abundante na litosfera, com uma concentração de cerca de 39 µg/g. Os minerais mais comuns de Cu, dos quais o elemento é refinado em metal são a chalcocite (Cu₂S), a covelite (CuS), a chalcopirite (CuFeS₂), malaquite e azurite (compostos de carbono). Actualmente, a queima de combustíveis fósseis e incineração de resíduos são as principais fontes de Cu para a atmosfera e a aplicação de lodo de esgotos, compostos municipais de resíduos de suínos e de aves são as principais fontes antropogénicas de Cu para a superfície terrestre (Callender, 2005). As concentrações de Cu no solo variam consideravelmente com o tipo e alterações do solo, distância das fontes antropogénicas e de minas naturais e composição da rocha e material parental, entre outros factores (CCME, 1999).

O cobre total nos solos está distribuído pelos seis reservatórios seguintes: (1) iões solúveis e complexos orgânicos e inorgânicos na solução do solo; (2) Cu trocável; (3) complexos orgânicos estáveis no húmus; (4) Cu adsorvido a óxidos hidratados de Mn, Fe, e Al; (5) Cu adsorvido em complexos coloidais argila-húmus e (6) Cu integrado na estrutura interna dos minerais primários e secundários do solo (Silva, 2003).

Em ambientes oxidantes, o Cu é mais solúvel em solos que sejam ácidos do que nos alcalinos (Callender, 2005). Existe uma maior capacidade de adsorção de cobre com o aumento de pH, com um máximo de retenção em condições neutras a ligeiramente alcalinas (pH entre 6,7-7,8; CCME, 1999). O ião Cu(H₂O)₆²⁺ é o principal ião presente em solução a pH inferior a 6,9, e a principal espécie em solução para pH superior a 7 é o Cu(OH)₂⁰ (Silva, 2003).

O Cobre é fortemente adsorvido pelas partículas do solo e por conseguinte, tem pouca mobilidade relativa, em relação a outros metais-traço. Em resultado desta mobilidade limitada o cobre tende a acumular-se no solo (CCME, 1999). O cobre tem uma maior afinidade do que a maioria dos outros metais por matéria orgânica (Callender, 2005). Mas, a matéria orgânica por si só não é um bom indicador de capacidade de adsorção do solo, sendo também necessário analisar a capacidade de troca catiónica e as concentrações de óxidos de Fe e Mn (Silva, 2003). No geral, quanto maior for a capacidade de troca catiónica maior será a quantidade de cobre que será adsorvida por um solo. O cobre é especificamente adsorvido por óxidos de Fe, Al e Mn (CCME, 1999). O comportamento de adsorção do Cu em sistemas naturais é fortemente dependente do tipo e concentração de ligandos orgânicos e inorgânicos (Callender, 2005).

3.3.4. Níquel (Ni)

O níquel é um metal de transição do grupo 10 da Tabela Periódica de Elementos e tem número atômico 28 e peso atômico 58,71. O ponto de fusão do níquel metálico é 1453 °C e o seu ponto de ebulição 2732 °C (Silva, 2003). Tem uma ductilidade elevada, boa condutividade eléctrica, resistência e dureza moderada, e pode ser fabricado facilmente pelos procedimentos que são comuns ao aço (Callender, 2005). O Ni pode ocorrer em vários estádios de oxidação (do -I a +IV), mas apenas o Ni (II) é estável na gama dos valores de pH e potencial redox existentes nos solos (Silva, 2003).

A concentração do Ni na litofera é cerca de 55 µg/g (Callender, 2005). O Ni ocorre principalmente em minérios de ferro e magnésio, tais como a olivina e os piroxénios e em minerais ocorre mais frequentemente com enxofre, arsénio ou antimónio (CCME, 1999). As emissões naturais de Ni para a atmosfera são dominadas pelas poeiras transportadas pelo vento, enquanto as fontes antrópicas que representam 65% de todas as fontes de emissões são determinadas pela queima de combustíveis fósseis, incineração de resíduos e produção de metais não ferrosos (Callender, 2005).

Os factores mais importantes que levam á distribuição e persistência do Ni no solo são o pH e a presença de materiais orgânicos, hidróxidos, minerais de argila, catiões e ligandos complexantes (CCME, 1999). A maioria dos compostos de Ni são relativamente solúveis para valores de pH inferiores a 6,5, enquanto o Ni existe predominantemente como hidróxido insolúvel para valores de pH superiores a 6,7. O ião essencial na química do Ni é o Ni^{2+} , aumentando a sua solubilidade com a diminuição do pH. Com base nos modelos termodinâmicos da estabilidade verifica-se que o $NiFe_2O_4$ é a fase sólida que com maior probabilidade precipitará no solo. O pH é o factor determinante na distribuição do Ni entre as fases sólida e em solução, diminuindo a mobilidade do Ni com o aumento do pH. O teor em argila e concentração de óxidos de Fe e Mn presentes no solo são factores de importância secundária. Este metal é um dos elementos de transição com menor capacidade para sofrer adsorção (Silva, 2003).

Dependendo da sua natureza, a matéria orgânica, tanto pode mobilizar como imobilizar os metais. Assim, a matéria orgânica pode fixar o Ni ou então há a possibilidade de este metal formar complexos orgânicos solúveis, aumentando a sua mobilidade. A mobilidade do Ni nos solos diminui com a capacidade de troca catiónica (Silva, 2003).

3.3.5. Chumbo (Pb)

O chumbo, com o número atómico 82, e peso atómico de 207,2 é um membro do grupo 14 da Tabela Periódica de Elementos. É um metal denso ($11,34 \text{ g/cm}^3$), de cor cinzenta, podendo se tornar azulado na presença de ar. Tem um ponto de fusão de $327 \text{ }^\circ\text{C}$ e ponto de ebulição de $1744 \text{ }^\circ\text{C}$, é um fraco condutor de electricidade e muito resistente à corrosão. O seu baixo ponto de fusão e o facto de ser muito maleável e flexível permitiu mesmo que em sociedades primitivas tenha sido fundido e trabalhado (Silva, 2003).

A concentração média de Pb na litosfera é de cerca $14 \text{ } \mu\text{g/g}$ e as fontes mais abundantes do metal são os minerais de galena (PbS), anglesite (PbSO₄) e cerussite (PbCO₃; Callender, 2005). As fontes naturais como vulcões, incêndios florestais e sal do mar são responsáveis pela parte natural das emissões para a atmosfera deste metal (CCME, 1999). As fontes antropogénicas deste metal mais importantes para o ambiente são a combustão de gasolina (actualmente uma fonte secundária, mas durante várias décadas foi um dos principais contribuintes para a poluição por Pb), a fundição de Cu-Zn-Pb, fábricas de baterias, lodo de esgoto, combustão de carvão e incineração de resíduos (Callender, 2005). A produção de chumbo a partir do minério é frequentemente associada com a produção de zinco, com o chumbo e o zinco a serem frequentemente encontrados juntos na natureza (CCME, 1999).

Em condições anaeróbicas, o chumbo não é atacado pela água pura, mas na presença do oxigénio atmosférico torna-se susceptível ao ataque por ácidos, incluindo ácidos mais fracos como o ácido carbónico e mesmo a água. A maioria dos compostos inorgânicos encontra-se no estado de oxidação +II, sendo um nível de oxidação mais estável e em que ocorre mais sais Pb^{2+} naturalmente. Os sais de Pb (II), óxidos de chumbo e sulfureto de chumbo são pouco solúveis em água, com excepção do acetato de chumbo, clorato de chumbo e cloreto de chumbo que são solúveis nos solos e podem ser lixiviados. Os compostos inorgânicos de Pb (IV) são agentes oxidantes fortes mas são instáveis, não sendo muito comuns em ambiente superficial terrestre (Silva, 2003).

O transporte e dispersão do chumbo para o meio ambiente com origem em fontes estacionárias e móveis ocorrem principalmente através da atmosfera, podendo também ocorrer descargas significativas directamente para a água ou para o solo. No solo, o chumbo tende a localizar-se perto do ponto de descarga devido à baixa solubilidade dos compostos de chumbo que se formam em contacto com o solo e com a água. Geralmente, o chumbo acumula-se à superfície do solo, nos primeiros centímetros (2-5 cms), diminuindo em profundidade (Silva, 2003).

Vários factores influenciam o movimento descendente do chumbo no perfil do solo, entre eles, a lixiviação de quelatos complexos com matéria orgânica, transferência de partículas por vermes e outros organismos, movimentação pelas raízes das plantas ou uma combinação de todos estes factores. Adicionalmente aos movimentos verticais também poderão haver horizontais, devido às operações da lavoura, ao vento e às plantas (Silva, 2003).

O pH e a capacidade de troca catiónica são os principais factores envolvidos na imobilização do Pb, sendo que o teor em matéria orgânica e argila são os constituintes determinantes na adsorção do Pb, assim como o papel dos óxidos de Mn, Fe e possivelmente o Al. Há também uma tendência para o aumento de concentração deste metal com a diminuição das partículas, sendo que o chumbo libertado pela meteorização das rochas parece que é em grande parte adsorvido pelo silte e argila (Silva, 2003).

O chumbo sofre hidrólises a baixo pH e desenvolve hidrólises múltiplas para valores de pH habituais nos sistemas ambientais. O PbOH^+ é predominante em solos com pH entre 6 a 10 (Silva, 2003).

3.3.6. Zinco (Zn)

O zinco é um metal de transição com o número atómico 30 e massa atómica 65,39, pertencendo ao grupo 12 da Tabela Periódica de Elementos. O ponto de fusão deste metal é 419,58 °C e o ponto de ebulição é 907 °C, apresentando como cor o azul claro e uma densidade de 7,14 g/cm³ (Silva, 2003).

A concentração média de Zn na litosfera é de aproximadamente 80 µg/g e as fontes mais abundantes de Zn são os minerais spharelite e wurtzite (Callender, 2005). O uso principal do zinco é para a galvanização e o óxido de zinco é importante para o fabrico de pneus e outros produtos de borracha (CCME, 1999) A fundição de metais não ferrosos, a queima de combustíveis fósseis e resíduos municipais e o desgaste da borracha dos pneus são as principais fontes de Zn para a poluição atmosférica (Callender, 2005).

Nos solos o único estado de oxidação do Zn que se encontra é o divalente (II) e tende a reagir fortemente com compostos orgânicos e inorgânicos (CCME, 1999). A concentração do Zn total encontrada nos solos é muito dependente da composição do material parental, da matéria orgânica, da textura e do pH, e tal como se verifica para outros metais a deposição atmosférica tem aumentado a concentração deste metal à superfície do solo (Silva, 2003).

A quantidade total de Zn no solo encontra-se distribuída pelas seguintes formas: (1) iões livres e complexos orgânicos de Zn na solução do solo; (2) Zn adsorvido e trocável na

fracção coloidal do solo (partículas argilosas, compostos húmicos e hidróxidos de Fe e Al e (3) minerais secundários e complexos insolúveis na fase sólida do solo. O equilíbrio entre estas formas depende de factores como o consumo pelas plantas, perdas por lixiviação, entrada de Zn de várias origens, variação do teor de humidade do solo, variações de pH, mineralização da matéria orgânica e variação do potencial redox do solo (Silva, 2003).

O pH é um parâmetro importante na solubilidade do Zn nos solos, aumentando a solubilidade deste com a diminuição do pH no solo (Silva, 2003). Portanto, o zinco é mais móvel especialmente em solos com pH abaixo de 5 (CCME, 1999). A espécie mais importante a pH inferior a 7,7 é o ião Zn^{2+} , enquanto acima deste valor predomina a espécie $ZnOH^+$ (Silva, 2003). A lixiviação do Zn ocorre mais rapidamente em solos ácidos (CCME, 1999). A solubilidade do Zn pode ser explicada por reacções de dissolução-precipitação, mas também por mecanismos de adsorção-desadsorção e complexação (Silva, 2003).

Os minerais argilosos, óxidos hidratados, matéria orgânica e o pH são os factores preponderantes na adsorção do Zn pelas partículas do solo. A fracção de Zn adsorvida é muito superior à existente na solução do solo para valores normais de pH e a desadsorção acontece a valores baixos de pH, sendo 5 o valor crítico. Em relação à matéria orgânica do solo a salientar que, em especial, ácidos fúlvicos e ácidos orgânicos de baixo peso molecular formam complexos solúveis e quelatos com o Zn, provocando um aumento da sua mobilidade (Silva, 2003). Para valores de MO a rondar os 1-3% haverá uma maior retenção de Zn nos solos, enquanto para valores inferiores aos referidos a retenção será baixa (Cachada, 2007).

4. METAIS PESADOS E SAÚDE PÚBLICA

Os materiais geológicos para afectarem a saúde interagem com o corpo através de interfaces-chave como o trato respiratório, trato gastrointestinal, pele e olhos. Estes materiais interagem quimicamente com os fluidos do corpo, tais como os do pulmão, os gastrointestinais, saliva, plasma ou sangue. Uma grande variedade de elementos encontrados em materiais geológicos pode ser, assim, associada a problemas de saúde específicos (Plumlee & Ziegler, 2005).

Os metais são exemplos de elementos que em virtude de exposição excessiva, podem ser considerados tóxicos à saúde humana. Na Tabela 4.1, indicam-se as fontes potenciais e os efeitos na saúde associados com o excesso de exposição aos metais pesados.

Tabela 4.1 - Metais pesados, suas fontes potenciais (com ênfase nos materiais geológicos) e efeitos na saúde associados com as suas principais fontes de exposição (Plumlee & Ziegler, 2005).

Metal pesado	Exemplos de possíveis fontes de materiais geológicos ricos no elemento	Efeitos na saúde associados com as principais fontes de exposição
Cobalto (Co)	Alguns tipos de depósitos de minérios de níquel ou prata; solos e águas afectadas pelas emissões provenientes da fundição, resíduos de mineração e subprodutos; algumas rochas ultramáficas.	<i>Ingestão:</i> cardiomiopatia, hipotireoidismo, policitemia, cancro. <i>Inalação:</i> irritação respiratória, pneumoconiose “metal duro”. <i>Percutânea:</i> dermatite alérgica.
Cobre (Cu)	Depósitos de minério ricos em Cu; solos e águas afectadas pelas emissões provenientes da fundição, resíduos de mineração e subprodutos; algumas rochas (por exemplo os basaltos) localmente enriquecidas em Cu;	<i>Ingestão, inalação:</i> doença de Wilson, inflamação intestinal e hepática, hemólise e hiperglicemia.
Crómio (Cr)	Geralmente enriquecido em rochas ultramáficas e depósitos de minério associados; ocorre muito naturalmente Cr em cromite relativamente insolúvel; Cr solúvel pode ocorrer naturalmente em ambientes evaporativos, como um oligoelemento dentro de outros sais solúveis; Cr antropogénico pode ocorrer em solos, sedimentos e águas afectadas por resíduos industriais e subprodutos (i.e., galvanoplastia, uso de cimento).	<i>Inalação, ingestão, absorção percutânea:</i> irritação e formação de lesões na pele, trato respiratório, e mucosa gástrica e intestinal; dermatite de contacto; edema pulmonar; insuficiência renal aguda; risco a longo prazo para os cancros de pulmão; pneumoconiose de exposição a pó de minério de cromite.

Tabela 4.1 - (continuação).

Zinco (Zn)	Depósitos de minério ricos em zinco; solos e águas afectadas pelas emissões provenientes da fundição, resíduos de mineração e subprodutos; enriquecido em algumas rochas (basaltos).	<i>Ingestão:</i> anemia hipercrónica. <i>Inalação:</i> febre dos fumos metálicos em doses elevadas.
Chumbo (Pb)	Solos e águas afectadas pela gasolina com chumbo, pelas emissões provenientes da fundição, resíduos de mineração e subprodutos; poeiras, solos e resíduos de tintas contendo chumbo; alimentos cultivados em solos ricos em chumbo; solos e poeiras provenientes de rochas naturalmente enriquecidas com chumbo;	<i>Inalação, ingestão:</i> intoxicação aguda de chumbo leva a encefalopatia aguda, insuficiência renal e desconforto gastrointestinal grave; intoxicação crónica leva a problemas no sistema nervoso central, afecta a função neurocomportamental, diminuição do desenvolvimento motor em crianças, doença renal, hipertensão, anemia e outros feitos hematológicos.
Níquel (Ni)	Enriquecido em rochas ultramáficas e depósitos minerais associados; solos, sedimentos e águas afectados por resíduos de mineração, emissões de fundição, usinas de energia, resíduos industriais e subprodutos.	<i>Inalação:</i> bronquite crónica, enfisema, capacidade pulmonar reduzida e cancro dos pulmões. <i>Ingestão:</i> morte (devido a paragem cardíaca), efeitos gastrointestinais (náuseas, cólicas, vómitos, diarreia), efeitos no sangue, fígado e rins; também efeitos neurológicos (cansaço).

4.1. VIAS DE EXPOSIÇÃO, ABSORÇÃO, BIODISTRIBUIÇÃO, METABOLISMO E DESTOXIFICAÇÃO

Os tipos de efeitos para a saúde associados com o nível de exposição a um material geológico potencialmente tóxico depende da dose-resposta (intensidade e duração da exposição), via de exposição (mecanismo pelo qual a exposição ocorre), solubilidade (o grau pelo qual os materiais geológicos são solubilizados nos fluidos corporais) e toxicocinética (como as toxinas são transformadas no corpo, incluindo a absorção, distribuição, metabolismo e eliminação (ADME)). A toxicidade tanto pode ser local, quando acontece próxima ao local de exposição, como sistémica afectando células, tecidos e órgãos longes do local de exposição (Plumlee & Ziegler, 2005).

4.1.1. Dose – resposta

O conceito de dose-resposta indica que quanto maior a quantidade de uma toxina absorvida pelo organismo, maior a resposta toxicológica. No entanto, o que determina a toxicidade é a concentração e a forma da toxina em determinado local do corpo. Existem os elementos não essenciais, como são exemplo o chumbo e o níquel, mas muitos outros

elementos são essenciais (cobalto, cobre, crómio e zinco) para o bom funcionamento dos processos bioquímicos do corpo, mas podem tornar-se tóxicos após exposição intensa por curtos períodos de tempo (toxicidade aguda) ou por exposições moderadamente elevadas durante longos períodos de tempo (toxicidade crónica; Plumlee & Ziegler, 2005). A exposição prolongada a metais pesados como o cobre, o chumbo, níquel e zinco pode causar efeitos deletérios em seres humanos (Hough *et al.*, 2004). O limiar acima do qual um material se torna tóxico é uma função complexa da substância, da via de exposição, da forma química da substância como é absorvida e apresentada no local de acção e, em menor extensão, da estrutura genética do indivíduo exposto (Plumlee & Ziegler, 2005).

4.1.2. Vias de exposição

As vias de exposição primárias para as toxinas são o trato gastrointestinal (por ingestão), as vias respiratórias (por inalação), e a pele (pela absorção percutânea). As vias de exposição levam à absorção de substâncias solúveis através das membranas do corpo (pele, olhos, tratos respiratório ou digestivo), por difusão passiva ou activa, transporte activo ou pinocitose celular/fagocitose. A proporção da substância em contacto com uma membrana que é absorvida depende de vários factores, como a concentração e a forma química da substância e as condições químicas do ambiente nos dois lados da membrana, com a qual a substância está em contacto. Quando o corpo é exposto a substâncias estranhas responde fisiologicamente através da produção de fluidos no local de exposição para ajudar a diluir, solubilizar ou limpar fisicamente as substâncias. No caso de inalação de partículas existe um aumento na quantidade de mucos e outros fluidos produzidos no tracto respiratório, enquanto a ingestão de alimentos ou outras substâncias desencadeia o aumento da produção de ácidos no estômago para manter o pH óptimo para a digestão da comida (Plumlee & Ziegler, 2005).

Diferentes termos foram definidos relativamente à limitação da disponibilidade relativa de toxinas que podem ser libertadas a partir de substâncias administradas nos fluidos corporais. Como tal, a biodisponibilidade é definida pelos toxicologistas como a fracção de uma dose administrada de uma substância que é absorvida por meio de uma via de exposição e atinge a corrente sanguínea, enquanto a bioacessibilidade de uma substância é a fracção que pode ser dissolvida por fluidos corporais e que está disponível para a absorção. Outros dois termos, biodurabilidade e biopersistência, têm sido propostos para caracterizar substâncias que podem persistir no corpo durante muitos anos após a exposição (Plumlee e Ziegler, 2005).

4.1.2.1. Trato gastrointestinal (ingestão)

Geralmente, a maioria dos materiais da terra são ingeridos inadvertidamente. Exemplos dessa ingestão inadvertida são a ingestão de partículas por bebês ou crianças pequenas ou as partículas ingeridas através de géneros alimentícios, tais como vegetais incompletamente limpos (Plumlee & Ziegler, 2005). A ingestão de solo, poeira da casa e da rua através da actividade de levar as mãos ou objectos à boca é reconhecida como uma importante fonte de exposição em crianças menores de cinco anos, especialmente para o desenvolvimento cerebral entre os seis meses e três anos de idade (Matos *et al.*, 2009). A ingestão inadvertida pode ser fonte substancial de alguns nutrientes minerais essenciais, mas em quantidades excessivas, esta pode tornar-se tóxica. Em algumas sociedades, a ingestão de solo (geofagia) é feita propositadamente por razões nutricionais e culturais (Plumlee & Ziegler, 2005).

Após a ingestão, através da mastigação há a transformação das partículas do solo em partículas mais pequenas (com diâmetro inferior a 500 µm). Isso aumenta a área de superfície disponível para a reacção química com a saliva e os sucos digestivos, podendo ajudar a aumentar a bioacessibilidade dos contaminantes associados aos materiais geológicos. O destino das substâncias ingeridas depende da sua composição e distribuição do tamanho da partícula, da sua solubilidade química nos fluidos digestivos, da presença de outros materiais (alimentos) no trato digestivo, e das reacções mediadas biologicamente (com ou sem mediação de micróbios residentes) que podem transformar os materiais do solo e seus produtos de degradação no trato gastrointestinal (Plumlee & Ziegler, 2005).

O órgão aonde ocorre a maior parte da dissolução de substâncias ingeridas é o estômago, enquanto a absorção ocorre preferencialmente no trato intestinal. No entanto, as substâncias que são dissolvidas no estômago não são todas absorvidas através da mucosa do trato intestinal, podendo ocorrer difusão através da parede intestinal para a corrente sanguínea, devido a características ácido-base da toxina. A absorção gastrointestinal, e subsequente utilização e retenção pelo organismo, de oligoelementos essenciais, tais como o cobre e o zinco, pode ser aumentada ou diminuída pela presença ou ausência de oligoelementos e outros produtos químicos na dieta. Por exemplo, a absorção de chumbo aumenta, quando a ingestão dietética de cálcio, ferro e fosfato é baixa. O fitato (fosfato orgânico), que é abundante em dietas ricas em grãos não refinados, quando acompanhado por cálcio dietético, ajuda a suprimir a absorção de elementos potencialmente tóxicos, como o chumbo e também inibe a absorção de zinco (Plumlee & Ziegler, 2005).

4.1.2.2. Trato respiratório (inalação)

Os efeitos sobre a saúde de materiais do solo inalados são uma função do tipo de material inalado (sólido, líquido, gasoso ou agente patogénico), da concentração do material no ar inalado, da composição química do material, da solubilidade e da reactividade do material em fluidos do trato respiratório, e para partículas sólidas, da distribuição de tamanho e da sua forma (Plumlee & Ziegler, 2005).

A forma e o tamanho das partículas sólidas influenciam a profundidade até aonde podem ser transportadas no aparelho respiratório e na medida em que podem ser eliminadas através de vários mecanismos. As partículas maiores inaláveis (5-10 μm) são depositadas no revestimento da mucosa do trato da nasofaringe. Partículas com tamanhos sucessivamente menores são progressivamente depositadas em porções mais profundas do trato respiratório por aprisionamento na camada de revestimento da mucosa das vias aéreas. As partículas com menos de 2 μm de tamanho alcançam os alvéolos, as porções mais profundas dos pulmões, onde ocorre a troca mais activa de oxigénio e dióxido de carbono. Estas partículas muito pequenas ou são aprisionadas nos alvéolos, sendo depuradas por dissolução no líquido que reveste os alvéolos, ou por fagocitose de macrófagos alveolares, ou então são exaladas (Plumlee & Ziegler, 2005).

Partículas de poeira minerogénica, suficientemente pequenas para escapar dos mecanismos de filtragem dos seios paranasais, entram nos pulmões, acabando por ser depositadas nos alvéolos pulmonares. Muitas destas partículas que se depositam nos pulmões parecem não ter qualquer efeito negativo, mas, outras partículas irritam eficazmente o tecido pulmonar, iniciando a formação de células fibroblásticas, o que facilita a formação de colagénio, conduzindo assim a uma variedade de distúrbios pulmonares (Sing & Sing, 2010).

O destino dos gases inalados nas vias respiratórias é uma função da concentração dos gases no ar inalado acoplada com a solubilidade dos gases no líquido do revestimento dos pulmões. Os gases solúveis em água tendem a ser absorvidos em níveis mais elevados do trato respiratório do que os gases menos solúveis. Quanto maior for a concentração do gás, independentemente da solubilidade, maior será a probabilidade de ele escapar à absorção no trato respiratório superior e penetrar nos alvéolos, onde a troca de gás com o sangue é maior (Plumlee & Ziegler, 2005).

Em estudos mais recentes, tem-se chamado a atenção para os possíveis efeitos na saúde de partículas ultrafinas (com menos de 100 nm de diâmetro). Por exemplo, já foi demonstrado que para partículas ultrafinas de níquel metálico numa dada dose, resulta numa maior resposta inflamatória do que com partículas finas. Isto deve-se provavelmente ao

tamanho da partícula extremamente pequeno e da área de superfície elevada correspondente, podendo inibir a fagocitose, aumentar o stress oxidativo e aumentar a inflamação no epitélio do pulmão, permitindo que as partículas ultrafinas se difundam mais rapidamente no interstício pulmonar (Plumlee & Ziegler, 2005).

As partículas do ar são também conhecidas por iniciar a produção natural de diferentes espécies de oxigénio reactivas. Este aumento, pode ser agravado por metais pesados ou outros materiais antropogénicos, aumentando o dano oxidativo do DNA. O aumento dos danos da oxidação pode diminuir a eficiência de metilação do DNA, resultando em hipometilação, ou numa redução geral de metilação do DNA em todo o genoma (Sing & Sing, 2010).

4.1.2.3. Pele (absorção cutânea)

As exposições percutâneas podem ocorrer, tanto pela pele directamente, quer através de lesões na pele. Alguns produtos químicos sob a forma gasosa ou líquida podem ser absorvidos directamente através da pele, assim como materiais que são solúveis na transpiração da pele. As reacções de gases, sólidos e líquidos com a pele podem conduzir a problemas de irritação da pele, que vão desde reacções alérgicas a queimaduras químicas. A exposição através de feridas na pele pode resultar na entrada de toxinas ou partículas tóxicas que são solúveis no plasma sanguíneo, acabando por ser absorvidas pelo sangue muito rapidamente. Como exemplo disto, temos o caso da exposição cutânea ao ácido crómico, utilizado na indústria de galvanização, que pode causar danos nos tecidos, permitindo a absorção rápida de iões de crómio hexavalente e uma potencial intoxicação aguda de crómio (Plumlee & Ziegler, 2005).

4.1.3. Toxicocinética (ADME) e Biodisponibilidade

A toxicocinética é o estudo da dependência do tempo nos processos fisiológicos de uma toxina, da sua resposta e efeito. Os processos fisiológicos, geralmente referidos como ADME são a absorção, distribuição, metabolismo e eliminação/excreção. A forma química de uma potencial substância tóxica, que deriva de um material do solo e é transformada no organismo, influencia fortemente a ADME, bem como a sua biodisponibilidade no sangue, tecidos e órgãos, ditando assim os seus efeitos toxicológicos (Plumlee & Ziegler, 2005).

As crianças são mais vulneráveis à exposição ao chumbo do que os adultos, uma vez que possuem processos cinéticos e de metabolismos diferenciados. Esta vulnerabilidade depende normalmente do estágio de desenvolvimento em que se encontram, existindo períodos críticos de desenvolvimento estrutural e funcional, tanto no estágio pré-natal como

no pós-natal, podendo uma estrutura ou função específica ser mais sensível a ser danificada. Estes podem não ser evidentes até um estágio posterior do desenvolvimento, uma vez que podem sofrer um processo de bioacumulação. Um dos aspectos cinéticos que mais contribuem para o aumento da exposição em crianças é a absorção do chumbo. Os adultos absorvem 5 a 15 % da ingestão de chumbo e usualmente retêm menos do que 5% do que foi absorvido. Já as crianças apresentam uma absorção maior do que os adultos, sendo descritas faixas de 40% a 50% de absorção e 32% de retenção com dietas regulares. O desenvolvimento, a maturação do sistema nervoso e dos mecanismos de destoxificação, a dose, a duração da exposição e o estado nutricional da criança influenciam a toxicidade (Matos *et al.*, 2009).

Algumas substâncias são tóxicas no local de exposição, uma vez que podem reagir quimicamente com os fluidos e tecidos corporais, causando irritação, reacções alérgicas, ou danos nos tecidos e outras substâncias são tóxicas porque não são prontamente eliminadas pelo organismo (Plumlee & Ziegler, 2005). Por exemplo, identificaram-se 3 subgrupos da população (pacientes com doença de Wilson, indivíduos com deficientes níveis de glucose-6-fosfato-desidrogenase e crianças, em particular com menos de 12 meses de idade) que podem ter maior risco de superexposição crónica ao cobre, possivelmente por causa da sua capacidade limitada para excretar metais (CCME, 1999).

Além disso, estas substâncias podem reagir quimicamente lentamente com o corpo, levando a efeitos adversos (Plumlee & Ziegler, 2005). Chumbo e outros metais pesados (por exemplo Cu e Zn) em concentrações elevadas, têm efeitos adversos na saúde humana, causando profundas alterações bioquímicas no corpo e afectando o sistema nervoso central. Por exemplo, existe uma forte correlação entre a tendência de diminuição do nível de hemoglobina no sangue com o aumento das concentrações de Pb em crianças (3-6 anos), o que pode, potencialmente, afectar o metabolismo e desenvolvimento cognitivo das crianças (Saint-Laurent *et al.*, 2010). A toxicidade das substâncias que são logo solúveis nos fluidos corporais, depende da via de exposição, da dose, da forma química da substância e dos processos que transformam quimicamente a substância durante o transporte, absorção e metabolismo (Plumlee & Ziegler, 2005).

Na tabela 4.2 referem-se os principais mecanismos bioquímicos que influenciam a absorção, transporte, armazenamento, metabolismo, excreção e toxicidade de alguns metais pesados e suas formas tóxicas.

Tabela 4.2 - Mecanismos bioquímicos que influenciam a absorção, transporte, armazenamento, metabolismo, excreção e toxicidade de potenciais toxinas no corpo (Plumlee & Ziegler, 2005).

Toxina, formas com toxicidade relativa	Vias de exposição e processos de absorção (toxinas solúveis em fluidos corporais)	Processos bioquímicos de transporte e armazenamento	Mecanismos de destoxificação e excreção	Fonte de toxicidade
<p>Chumbo (Pb): espécies orgânicas de chumbo> espécies inorgânicas de chumbo</p>	<p><i>Inalação:</i> pronta absorção de fumos ricos em chumbo, compostos de chumbo orgânicos voláteis ou partículas solúveis ricas em chumbo.</p> <p><i>Ingestão:</i> absorção influenciada pela forma, tamanho da partícula e absorção de ferro e cálcio. Mais chumbo ingerido absorvido em crianças do que em adultos.</p> <p><i>Percutânea:</i> compostos orgânicos de chumbo prontamente absorvidos.</p>	<p>A maior via de transporte é a ligação com as células vermelhas do sangue, formando complexos com a hemoglobina, compostos intracelulares de baixo peso molecular e proteínas de membrana.</p> <p>Distribui-se pelos ossos, dentes, fígado, pulmões, rins, cérebro e baço.</p> <p>Substituto do cálcio nos ossos, podendo ser remobilizado, a partir dos ossos, em especial durante a gravidez.</p> <p>Atravessa a barreira hematoencefálica e concentra-se na massa cinzenta.</p> <p>Mimetiza o Ca nos processos bioquímicos.</p>	<p>Excreção através dos rins na urina.</p> <p>Possível excreção pela biliar.</p>	<p>Afecta muitos sistemas enzimáticos, incluindo os importantes na síntese do grupo heme, os que mantêm as membranas celulares e os que estão envolvidos no metabolismo de esteróides.</p> <p>Também afecta as concentrações dos neurotransmissores e interfere com os processos bioquímicos que no sistema nervoso central envolvem cálcio.</p> <p>Acumula nas células tubulares renais e interfere com outras funções renais.</p>

Tabela 4.2 – (continuação).

Toxina, formas com toxicidade relativa	Vias de exposição e processos de absorção (toxinas solúveis em fluidos corporais)	Processos bioquímicos de transporte e armazenamento	Mecanismos de destoxificação e excreção	Fonte de toxicidade
Crómio (Cr): Cr (VI)> Cr (III), Cr (II)> Cr ⁰ > Cr ₂ O ₃ (sólido)	<p><i>Inalação:</i> sais hexavalentes prontamente solubilizados e absorvidos; Cr metálico, e muitos dos sais de Cr (III) menos prontamente solubilizados e absorvidos; Cr₂O₃ insolúvel.</p> <p><i>Ingestão:</i> Cr (VI) mais prontamente absorvido do que o Cr (III), mas o Cr (VI) pode ser reduzido para Cr (III) por fluidos gastrointestinais.</p> <p><i>Percutânea:</i> Sais de Cr (VI) podem ser absorvidos através de pele intacta. Irritação da pele e ulceração por compostos de Cr (VI) podem aumentar de forma significativa a absorção.</p>	<p>Cr (VI) pode passar mais facilmente através das membranas celulares do que o Cr (III) num processo em que o cromato entra nas células através de difusão facilitada por intermédio de canais de aniões não específicos.</p> <p>Cr (VI) é facilmente reduzido a Cr (III) no corpo por intermédio de reacções com ácidos orgânicos, aminoácidos e enzimas microsossomais.</p> <p>Cr (III) pode precipitar como óxidos macromoleculares em fluidos corporais.</p>	<p>Excretado principalmente nas fezes e urina e em menor grau nos cabelos e unhas.</p> <p>Cr (III) é conjugado com glutathione no fígado e excretado na biliar.</p>	<p>A toxicidade resulta em grande parte de radicais livres que são formados durante a redução de Cr (VI) a Cr (III).</p> <p>Cr (VI) tem uma maior toxicidade que o Cr (III), devido à sua maior capacidade de atravessar as membranas e de se ligar às proteínas intracelulares.</p> <p>Algumas fibroses e efeitos pulmonares resultam da biodurabilidade da inalação do Cr₂O₃ nos pulmões.</p> <p>Os sais de Cr (VI) podem irritar e causar úlceras na pele e outras membranas.</p>

Tabela 4.2 – (continuação).

Toxina, formas com toxicidade relativa	Vias de exposição e processos de absorção (toxinas solúveis em fluidos corporais)	Processos bioquímicos de transporte e armazenamento	Mecanismos de destoxificação e excreção	Fonte de toxicidade
Zinco (Zn)	<p><i>Ingestão:</i> Zn prontamente absorvido no intestino.</p> <p><i>Inalação:</i> Zn pode ser absorvido através das células epiteliais alveolares.</p>	<p>Zn ligado à albumina no plasma, a partir do qual ele pode ser rapidamente libertado para os tecidos.</p> <p>Principais locais de armazenamento de tecidos incluem o fígado, pâncreas, osso, rim e músculo.</p> <p>Síntese da metalotioneína de zinco é estimulada no fígado facilitando a retenção do zinco pelos hepatócitos.</p> <p>Zinco no osso é relativamente indisponível para uso por outros tecidos.</p>	<p>Excretado nas fezes via biliar e fluidos pancreáticos.</p> <p>A excreção do zinco ocorre lentamente (1/2 vida de 300 dias).</p>	<p>Efeitos gastrointestinais, se for ingerido.</p> <p>Compostos de zinco ligados a alguma dermatite de contacto.</p> <p>Irritação do trato respiratório.</p> <p>Zn ligado a doenças degenerativas do sistema nervoso central; pode contribuir para a formação de placas degenerativas no cérebro dos doentes com Alzheimer.</p>
Níquel (Ni): compostos de Ni solúveis mais tóxicos, compostos de níquel insolúveis mais cancerígenos	<p><i>Ingestão:</i> Algum Ni solúvel rapidamente absorvido; quantidade absorvida diminui se a comida está presente no trato gastrointestinal.</p> <p><i>Inalação:</i> o metal Ni é retido no sistema respiratório durante muitos anos e é lentamente absorvido. Absorção mais rápida de Ni inorgânico solúvel. Pronta absorção do gás carbonilo de Ni.</p> <p><i>Absorção dérmica:</i> Ni absorvido na pele (conduz a reacções inflamatórias locais) mas não absorve através da pele para o sangue.</p>	<p>Ni inorgânico solúvel ligado no plasma a aminoácidos e proteínas de baixo peso molecular.</p> <p>Armazenamento numa grande variedade de locais dos tecidos.</p>	<p>A urina é a maior via de excreção para o Ni absorvido.</p> <p>Ni ingerido não absorvido é excretado nas fezes.</p> <p>Algumas excreções via biliar, suor, saliva, cabelo, unhas, etc.</p>	<p>Aumento do risco de cancro de pulmão, cancro nasal através da exposição por inalação de óxidos e sulfitos de Ni ligeiramente solúveis, e sulfatos e cloretos de Ni solúveis.</p> <p>Ni pode mimetizar ou substituir elementos essenciais (o Ca no centro termoregulador hipotalâmico resultando em hipotermia; o Mg e o Ca nos processos enzimáticos).</p>

4.1.4. Toxinas e carcinogénese: o papel dos materiais terrestres

Carcinogénese é um termo usado para descrever o processo pelo qual um carcinogéneo (agente que causa cancro), induz uma alteração hereditária, com crescimento celular relativamente autónomo, comumente referido, como um neoplasma maligno. Um carcinogéneo induz uma repartição a nível celular, alterando o processo de replicação das células no DNA celular. O processo de carcinogénese não é um evento único, mas uma série de três etapas biológicas denominadas de iniciação, promoção e progressão (Plumlee & Ziegler, 2005).

A iniciação é a alteração inicial, permanente e irreversível no DNA de células individuais, realizada por um carcinogéneo químico. Nem todas as células iniciadas sobrevivem, devido ao processo normal de apoptose (morte celular programada). As células que sobrevivem, continuam com as etapas da carcinogénese. Assim, segue-se a promoção que é a proliferação das células iniciadas, através da indução de alterações na forma das células, das suas taxas de crescimento e de outros parâmetros. Em contraste com a iniciação, a promoção é um processo reversível e envolve múltiplas aplicações de um agente promotor. A progressão é o processo pelo qual uma ou mais proliferações de células iniciadas e promovidas sofrem evolução celular para células biologicamente malignas. Os agentes carcinogénicos podem servir como agentes de iniciação, promoção ou progressão, ou por várias combinações dos três tipos (Plumlee & Ziegler, 2005).

Os elementos que normalmente se encontram no solo, tais como o níquel, chumbo, crómio, cobalto e alguns dos seus derivados, em estados de valência específicos podem ser carcinogénicos. As etapas específicas de carcinogénese em que estes elementos participam são dependentes da forma e do mecanismo de actividade de cada elemento específico, podendo cada um ter um papel em mais do que uma, ou nas três fases (Plumlee & Ziegler, 2005).

O chumbo tem sido classificado como possivelmente cancerígeno para os seres humanos, de acordo com a classificação da Direcção de Saúde Ambiental do Canadá (CCME, 1999). O chumbo pertence ao grupo dos elementos antagónicos de selénio, interagindo com o Se e abolindo o seu efeito anti-cancerígeno. O chumbo com exposição crónica também acelera as taxas de crescimento de tumores (Alatise & Schrauzer, 2010). O crómio hexavalente é classificado como sendo em carcinogénio potente (Callender, 2005).

5. REGULAMENTAÇÃO SOBRE TEORES DE METAIS PESADOS EM SOLOS

A definição de valores-limite de metais pesados para a concentração máxima tolerável em solos, é importante para garantir a manutenção das funções ecológicas de um solo, uma vez que a persistência destes no solo é elevada, substancialmente maior do que em outros reservatórios da biosfera. Por exemplo o chumbo, parece ter uma contaminação virtualmente permanente, pois este metal tem um tempo de residência no solo de 700 a 6000 anos. Já outros metais, apesar de apresentarem tempos de residência também longos, estes são notoriamente mais inferiores do que o relativo ao Pb, uma vez que como no caso do Zn, esse tempo pode variar entre 70 e 3000 anos (Silva, 2003).

Alguns autores afirmam que actualmente é quase impossível estimar o nível base de metais pesados nos solos europeus, visto não existirem ecossistemas que verdadeiramente tenham sido preservados de agressões exteriores (Silva, 2003). A nível europeu, os valores limite para alguns dos metais pesados estudados constam do Jornal Oficial das Comunidades Europeias nº 181/16 de 4 de Julho de 1986 (Roseiro, 2002).

Tabela 5.1 - Valores limite de alguns metais (Jornal Oficial das Comunidades Europeias nº 181/16 de 4 de Julho de 1986 *in* Roseiro, 2002).

Metal pesado	Concentração (mg/kg)
Cr	100-200
Cu	50-140
Pb	50-300
Zn	150-300
Ni	30-75

Na tabela 5.2 apresentam-se as concentrações alvo para metais pesados definidas pelo Departamento Ambiental do Reino Unido para locais contaminados e sujeitos a reaproveitamento para um uso específico. Se os valores de todas as amostras se situarem abaixo das concentrações tabeladas, esse local poderá ser considerado como não contaminado para o referido uso; para solos que apresentem concentrações superiores aos tabelados serão necessárias medidas de descontaminação (Silva, 2003).

Tabela 5.2 - Concentrações alvo para metais, definidas pelo Departamento Ambiental do Reino Unido para locais contaminados e sujeitos a reaproveitamento para um uso específico (Silva, 2003).

Metal	Uso proposto	Concentração (mg/kg)
Cr	Jardins, loteamentos	600
	Parques, campos de jogos, jardins públicos	1000
Pb	Jardins, loteamentos	500
	Parques, campos de jogos, jardins públicos	2000
Cu	Qualquer uso em que cresçam plantas	130
Ni	Qualquer uso em que cresçam plantas	70
Zn	Qualquer uso em que cresçam plantas	300

Em Portugal não existe legislação sobre os teores de metais pesados, com exceção da respeitante ao uso de lamas de depuração, e que se refere aos teores máximos permitidos para as mesmas e para os solos onde se procede à aplicação (Silva, 2003). Na Tabela 5.3 apresentam-se os valores limite para os solos a que se destinam as lamas em Portugal.

Tabela 5.3 – Limite de concentração de metais pesados nos solos (mg/kg de matéria seca), onde se irão aplicar lamas de depuração para Portugal (Decreto-Lei 446/91, Portaria nº 176/96).

Metal	Valores-limite em solos com		
	pH≤5.5	5.5<pH≤7.0	pH>7.0
Cr	50	200	300
Cu	50	100	200
Ni	30	75	110
Pb	50	300	450
Zn	150	300	450

Em países como a Itália e a Suécia têm sido estabelecidos valores de referência específicos para áreas residenciais (Tabela 5.4).

Tabela 5.4 - Valores de referência (em ppm) estabelecidos em alguns países para áreas residenciais (Cachada, 2007).

Metal	Itália	Suécia
Cr	150	120
Pb	100	80
Ni	120	35
Zn	150	350
Cu	120	100
Co	-	-

Na Tabela 5.5 apresentam-se os valores de referência (mg/kg) de metais pesados nos solos, para a protecção da saúde humana em Madrid (Garcia-Guinea *et al.*, 2010).

Tabela 5.5 - Níveis de referência de metais pesados (mg/kg) para a protecção da saúde humana em Madrid (Garcia-Guinea *et al.*, 2010).

	Uso Industrial	Uso Urbano	Outros usos
Cr	2300	230	90
Pb	2700	270	75
Ni	15600	1560	405
Zn	100000	11700	1170
Cu	8000	800	80
Co	1500	150	15

O uso e interpretação dos termos, directrizes, objectivos e normas da qualidade do solo variam entre diferentes agências e países. Para o *Canadian Council of Ministers of the Environment* (CCME) que em 2006 publicou o documento denominado “A Protocol for the Derivation of Environmental and Human Health Soil Quality Guidelines” o solo é um meio complexo heterogéneo que consiste em quantidades variáveis de minerais, matéria orgânica, água e ar, suportando também os mais diversos organismos, como as plantas, bactérias, fungos, protozoários, invertebrados e outra vida animal. Idealmente, o solo com níveis de referência fornece um ecossistema saudável capaz de garantir a sua sustentabilidade para usos actuais e futuros.

No Canadá, as directrizes são estabelecidas de acordo com quatro diferentes categorias de uso de solo (tabela 5.6). Assim, naquele país foram definidas como uma das categorias o uso agrícola, onde a principal actividade é o cultivo ou a produção de gado, e que inclui terras agrícolas que proporcionam habitat para a fauna residente e transitória, bem como para a flora

nativa. Outra das categorias é a definida com residencial/parque, onde a actividade principal é a actividade residencial ou de lazer. As outras categorias são a comercial, não incluindo as zonas onde os alimentos são cultivados, e a categoria industrial, onde a principal actividade envolve a fabricação, a produção, a construção de bens, e em que o acesso público à propriedade é restrito (CCME, 2006).

Tabela 5.6 - Directrizes da qualidade do solo para a protecção do ambiente e saúde humana no Canadá. Concentração dos metais pesados (mg/kg peso seco; CCME, 2006).

	Agrícola	Residencial/Parques	Comercial	Industrial
Cr	64	64	87	87
Co	40	50	300	300
Cu	63	63	91	91
Pb	70	140	260	600
Ni	50	50	50	50
Zn	200	200	360	360

6. AMOSTRAGEM E TÉCNICAS DE ANÁLISE

6.1. RECOLHA DAS AMOSTRAS DE SOLO

Com o objectivo de quantificar a presença e distribuição espacial de diferentes metais pesados nos solos da área urbana da cidade de Ponta Delgada, realizou-se uma amostragem dos mesmos. Em cada local de amostragem escolhido, depois de se retirar o coberto vegetal, recolheu-se uma amostra, diferindo de local para local a respectiva profundidade.

Para evitar contaminação, quer durante a colheita, quer durante o armazenamento, as 40 amostras foram sempre recolhidas manualmente recorrendo à cravação de utensílios de material de plástico, nomeadamente tubos PVC com 60 mm de diâmetro, e armazenadas em sacos de plásticos transparentes bem fechados previamente identificados com o código da amostra, de modo a não haver contacto com poluentes, nem durante, nem depois da colheita (Fig. 6.1).



Fig. 6.1 - Recolha de amostra de solo.

Houve a preocupação de cobrir, de um modo aleatório, a zona urbana da cidade de Ponta Delgada, realizando-se amostras também na periferia dessa zona, como é possível constatar do mapa de localização das colheitas (Fig. 6.2).



Fig. 6.2 - Localização das amostras de solos na cidade de Ponta Delgada.

6.2. pH

O protocolo utilizado na determinação do pH nas amostras de solo consistiu na secagem de 50 gramas de cada amostra numa estufa. Destes 50 gramas pesaram-se cerca de 30 gramas de solo, que foram colocadas num copo de vidro ao qual se juntou cerca de 750 mililitros de água destilada fervida.

O pH do solo foi então medido numa suspensão de solo e água destilada fervida, que se deixou em repouso durante algumas horas, previamente à medição.

De referir, que para cada amostra foram efectuadas 3 medições, sendo o resultado do pH obtido, a média, arredondada às décimas, das três leituras efectuadas.

6.3. MATÉRIA ORGÂNICA (MO)

Para a determinação da quantidade de MO nos solos realizou-se a desagregação de cada amostra em almofariz e levou-se a secar na estufa. Depois de seca, cada amostra foi quarteada até se obterem 50 a 100 gramas se havia predomínio de partículas da dimensão das areias, ou então 20 a 50 gramas se havia predomínio de partículas da dimensão dos siltes e argilas. Cada amostra pesada foi colocada num copo de vidro, adicionando-se cerca de 100 a 200 cm³ de água oxigenada, agitando-se a suspensão. Após a observação do vigor da reacção adicionaram-se mais 250 cm³ de água oxigenada. De forma a controlar a reacção foi-se aplicando álcool com um esguicho de forma a diminuir a tensão superficial desta. Depois deixou-se repousar o líquido sobrenadante até ficar límpido, reduzindo-o, e deitando-se cerca de 100 cm³ de água oxigenada até se observar o resultado, quando não havia já reacção. Voltou-se a colocar cada amostra na estufa e quando esta ficou seca, foi novamente pesada. O teor de matéria orgânica foi dado pela diferença ponderal antes e depois da reacção.

6.4. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

Inicialmente as amostras foram secas e quarteadas, tendo sido depois necessário proceder à pesagem de cada uma das amostras, registando-se o seu peso. De seguida, cada amostra foi colocada numa série de peneiros com crivos de diferentes dimensões (4.000, 2.830, 2.000, 1.410, 1.000, 0.710, 0.500, 0.350, 0.250, 0.177, 0.125, 0.088, 0.062 mm) e um crivo de fundo, e deixada sob agitação durante 14 minutos. Após esse tempo, retiraram-se os peneiros e colocaram-se as amostras em copos identificados segundo a sua granulometria, pesando-as e registando-se o seu peso de modo a calcular-se a frequência (%) obtida para cada crivo, para possibilitar a identificação da percentagem dos elementos presentes no solo

segundo a divisão em fenoclastos ou ruditos (> 2 mm), areias (0.063 - 2 mm), pelitos ou lutitos (< 0.063 mm).

6.5. ANÁLISE QUÍMICA

De forma a analisar quimicamente os teores dos metais pesados presentes nas amostras de solos recorreu-se ao laboratório externo *Activation Laboratories* (Canadá). Neste laboratório as amostras foram sujeitas a secagem, seguida de peneiração, fusão em peróxido de sódio, de forma a solubilizar todos os metais, e análise por espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplada (ICP/MS). A técnica de fusão mais agressiva empregou uma bateria de lítio de fusão metaborato/tetraborato. O grânulo fundido daí resultante é rapidamente digerido numa solução fraca de ácido nítrico. A fusão garante que toda a amostra é dissolvida e é somente com este ataque que os óxidos principais, incluindo SiO_2 , REE e outros elementos de alta resistência de campo são colocados em solução. Este método permitiu analisar os elementos em traço Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn e quantificar as concentrações presentes destes elementos nos solos da área em estudo.

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1. FACTORES QUE INTERVÊM NA FIXAÇÃO/MOBILIDADE DOS METAIS PESADOS NOS SOLOS

Na Tabela 7.1 apresentam-se os dados obtidos de dois factores estudados (pH e MO) para cada uma das 40 amostras recolhidas, que intervêm na fixação/mobilidade dos metais pesados nos solos.

Tabela 7.1 – Valor de pH e de teor em matéria orgânica (MO) nos solos estudados.

Amostra	pH	MO (%)
M1	6,89	0,214
M2	6,93	1,334
M3	7,14	0,103
M4	7,00	0,973
M5	7,67	0,229
M6	7,03	0,440
M7	7,01	0,086
M8	7,51	0,276
M9	6,78	0,981
M11	6,90	2,120
M12	6,98	1,435
M13	7,13	1,465
M14	7,65	2,218
M15	6,73	0,077
M16	7,05	1,546
M17	6,63	1,199
M18	7,20	1,019
M19	7,51	0,899
M20	7,32	1,610
M21	6,98	2,204
M22	5,96	1,493
M23	7,42	0,713
M24	7,32	9,379
M25	6,72	5,682
M26	6,77	7,147
M27	6,75	2,858
M28	7,04	1,102
M29	7,23	0,771
M30	6,90	0,551
M31	7,17	1,450
M32	7,97	0,397
M33	6,75	1,321
M35	6,95	0,670
M36	7,53	0,931
M39	6,91	-
M40	6,77	-
M41	6,98	-
M42	6,60	-
M43	6,82	-
M44	6,68	-

7.1.1. pH

De acordo com a classificação USDA, os solos da área em estudo que possuem pH inferior a 6,6 são classificados como ácidos, com pH superior a 7,3 são classificados como básicos, e entre estes limites são classificados como neutros (Cachada, 2007). Verifica-se que os valores obtidos para a média, 1º e 3º quartil e mediana, classificam estes solos como sendo neutros (Tabela 7.2). No entanto, considerando os valores mínimo e máximo obtidos verifica-se que os solos da zona urbana de Ponta Delgada variam entre solos moderadamente ácidos a moderadamente básicos ($7,9 < \text{pH} < 8,4$), uma vez que o pH destes solos situa-se entre 5,96 e 7,97. De acordo com a Tabela 7.2, verifica-se que apenas uma amostra (M22) é moderadamente ácida ($5,6 < \text{pH} < 6,0$), 32 amostras são consideradas neutras, seis amostras ligeiramente alcalinas ($7,4 < \text{pH} < 7,8$), e apenas uma amostra (M32) é considerada como sendo moderadamente alcalina ($7,9 < \text{pH} < 8,4$).

Tabela 7.2 - Valores estatísticos referentes ao pH das amostras dos solos da zona urbana de Ponta Delgada.

	pH
Média	7,03
Mínimo	5,96
1ºQuartil	6,78
Mediana	6,98
3ºQuartil	7,21
Máximo	7,97
Desvio Padrão	0,36
Variância	0,13

Os valores de pH obtidos sugerem que estes solos possuem boa capacidade para reter a maioria dos elementos traço, uma vez que essa capacidade aumenta com o pH, e é máxima sob condições neutras ou ligeiramente alcalinas (Silva, 2003), condições observadas em 38 das 40 amostras.

O valor obtido de pH na amostra M22, moderadamente ácido, pode ser explicado pelo tipo de solo, uma vez que tal como é referido por Ricardo *et al.* (1977), o tipo de solo mais comum nesta zona são os Andossolos Saturados que têm valores de pH estabelecidos entre $5,7 > \text{pH} < 7,1$. Outra possível explicação pode estar associada a outros factores, como a deposição de aerossóis (Cachada, 2007).

7.1.2. Matéria Orgânica (MO)

Os resultados da determinação do conteúdo em matéria orgânica, mostram que apenas três amostras apresentam teores elevados de MO (MO > 4%), quatro amostras apresentam teores médios de MO (4% < MO < 2%) e as restantes 27 amostras analisadas teores baixos de MO (MO < 2%; Tabela 7.2). Assim, considerando a mediana (1,061), os solos da área em estudo podem ser considerados como tendo um baixo teor de matéria orgânica (Tabela 7.3).

Tabela 7.3 - Valores estatísticos referentes à matéria orgânica (%) das amostras de solos da zona urbana de Ponta Delgada.

	MO
Média	1,615
Mínimo	0,077
1º Quartil	0,581
Mediana	1,061
3º Quartil	1,533
Máximo	9,379
Desvio Padrão	1,999
Variância	3,996

Os solos da zona urbana de Ponta Delgada podem classificar-se como tendo uma percentagem muito baixa a alta de matéria orgânica, uma vez que se verificam valores compreendidos entre 0,077 e 9,379 (tabela 7.1.2.1). Estes solos podem ser considerados como sendo solos minerais, uma vez que apresentam uma percentagem de MO (peso seco) inferior a 10% (Silva, 2003).

Nos solos há formação de complexos entre a MO e os metais pesados, atenuando a migração dos metais pesados para as águas subterrâneas e superficiais (Silva, 2003). Como os solos da área em estudo se caracterizam no geral, pelos baixos teores de MO, haverá maior tendência à migração dos metais pesados para a água, à exceção dos locais em que os teores médios e elevados de MO foram encontrados.

7.1.3. Análise granulométrica

A análise granulométrica das amostras permitiu a separação dos elementos sedimentares detríticos, em fenoclastos ou ruditos (> 2mm), areias (0.063 – 2 mm) e pelitos ou lutitos (< 0.063), de acordo com a escala de Wentworth. Pela análise que foi realizada, verificou-se uma maior presença de elementos grosseiros nas amostras dos solos da área em

estudo, destacando-se a percentagem de areias (53,45%), uma vez que corresponde a mais de metade do total de sedimentos (Tabela 7.4). A percentagem obtida de fenoclastos ou ruditos foi também muito elevada, correspondendo a 41,77% do total dos sedimentos. Já a percentagem obtida para os elementos finos, correspondendo à classe pelitos ou lutitos foi bastante baixa (4,78%), demonstrando que nos solos da área em estudo existe uma reduzida expressão de siltes, limos ou argilas.

Tabela 7.4 - Análise Granulométrica na área em estudo.

Sedimentos detríticos	% média na área em estudo
Fenoclastos ou ruditos	41,77%
Areia	53,45%
Pelitos ou lutitos	4,78%

De acordo com esses resultados obtidos e como existe uma elevada proporção de elementos grosseiros no conteúdo das amostras, podemos sugerir que existirá uma infiltração rápida da água nestes solos (Roseiro, 2002). Como tal, estes solos de textura grosseira não vão imobilizar tão facilmente os metais pesados como acontece em solos de textura fina, onde as argilas são extremamente importantes nas reacções de adsorção devido à sua elevada capacidade de troca catiónica (Roseiro, 2002).

7.2. METAIS PESADOS ESTUDADOS

Na Tabela 7.5 apresenta-se a localização (coordenadas UTM) aonde foram recolhidas as amostras e a concentração dos metais pesados analisados (Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) nas respectivas amostras. Os dados resultantes de análise estatística das concentrações destes metais pesados nas amostras dos solos da zona urbana de Ponta Delgada aparecem representados sob a forma de diagrama de caixa, indicando os valores de *outliers*, mediana e valores extremos para cada um dos metais (Figura 7.1).

Tabela 7.5 - Localização (coordenadas UTM) e concentração (em ppm) dos metais pesados nas amostras da zona urbana de Ponta Delgada.

Amostra	M	P	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
M1	617747	4178338	11,3	90	29	30	32,3	220
M2	617739	4178396	9,2	90	33	30	48,1	220
M3	617712	4178581	11,7	110	34	30	30,1	200
M4	617763	4178271	19,1	160	64	60	119	310
M5	617987	4178264	30,1	160	118	790	69,3	160
M6	617635	4179765	30,4	320	74	110	71,9	220
M7	616879	4179303	13,1	120	46	50	35,6	200
M8	615903	4178371	12,4	90	28	30	17,1	160
M9	615017	4178494	7,1	320	67	20	40,5	190
M11	618410	4179330	15,7	160	53	50	78,5	260
M12	617642	4178833	11,6	100	92	30	136	310
M13	617482	4179149	11,9	120	55	40	84	250
M14	617275	4178067	12,7	80	31	30	21,2	190
M15	616338	4178790	12,7	n.d.	11	n.d.	5,7	180
M16	616288	4178464	9,2	70	33	20	41,4	220
M17	616872	4178694	10,8	90	62	30	86,8	290
M18	616073	4177464	10,6	80	34	20	46,9	230
M19	615985	4177992	13,3	110	73	30	101	380
M20	617773	4178711	9,6	60	29	20	33	200
M21	618819	4179072	15	120	41	50	59	260
M22	619171	4178835	11,2	90	45	30	77,6	310
M23	619390	4178584	17,1	140	66	50	56,5	230
M24	619496	4178653	7,9	40	17	20	18,9	150
M25	619250	4178548	13	130	132	40	50,7	210
M26	618897	4178407	11	60	36	30	15,7	260
M27	618205	4178958	11,3	80	77	30	105	320
M28	616144	4177611	13,1	120	62	40	81,8	250
M29	616628	4178144	12	90	62	30	50,2	240
M30	616667	4178398	7,8	50	21	20	19,3	180
M31	617004	4177755	11,8	90	44	30	75,4	250
M32	616905	4177413	12,2	80	57	30	104	210
M33	616916	4177516	12,9	110	72	50	204	390
M35	617398	4178525	12,1	100	57	30	125	260
M36	617852	4178331	11,8	n.d.	14	n.d.	40,2	210
M39	621215	4180593	20,9	200	105	60	23	200
M40	621937	4179542	5,1	n.d.	12	10	11,6	150
M41	622655	4179320	30,5	130	80	50	10,1	160
M42	619491	4182164	19,4	120	62	40	20,8	100
M43	618575	4181576	20,2	160	58	60	25,6	180
M44	616639	4179940	12,4	110	39	30	80,7	220

n.d. – não detectado (valores abaixo do limite de detecção)

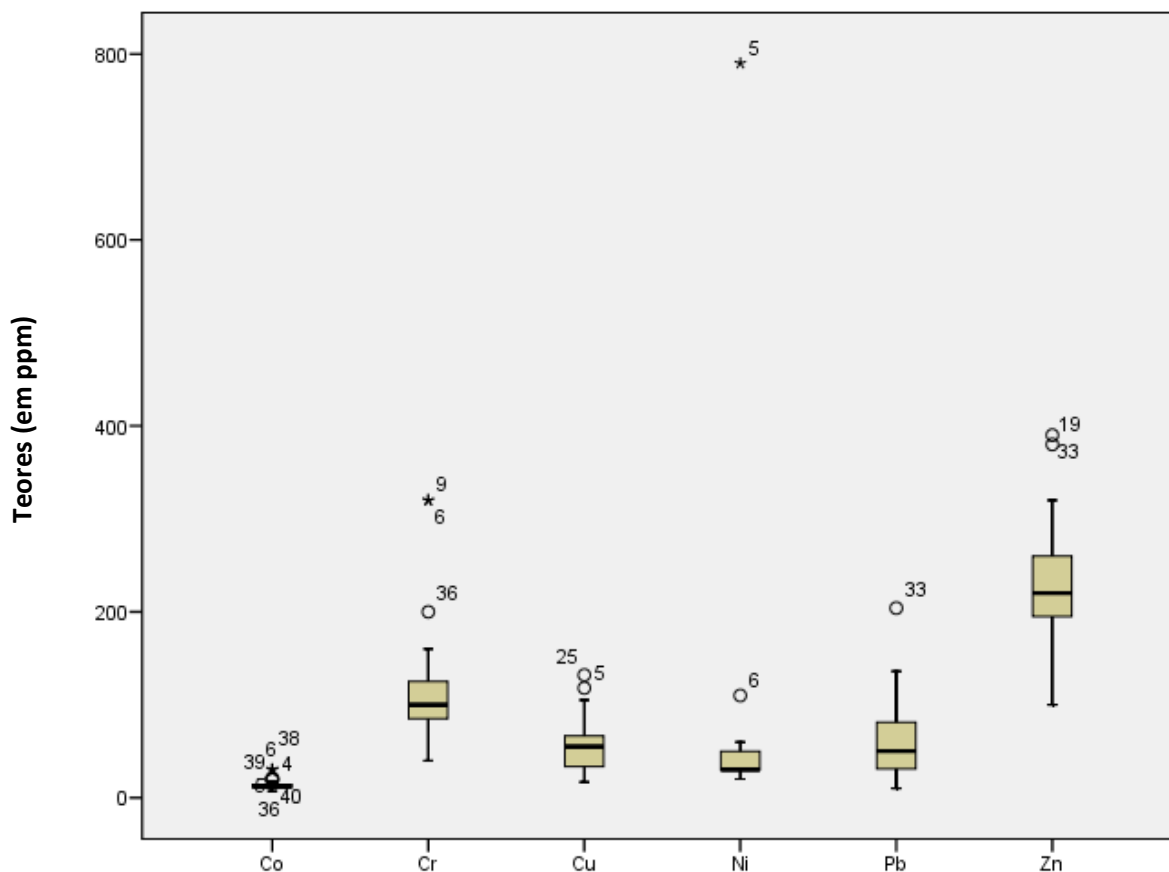


Figura 7.1 - Diagrama de caixa das concentrações dos metais pesados nos solos da zona urbana de Ponta Delgada, incluindo os *outliers*, mediana e os valores extremos (mínimo e máximo) de cada metal pesado.

7.2.1. Cobalto (Co)

O cobalto encontra-se nos minerais do solo frequentemente apenas no estado de oxidação +II (Silva, 2003), e como tal os teores de Co encontrados nos solos da área em estudo deverão encontrar-se nesse estado de oxidação.

Na tabela 7.6 apresentam-se os valores estatísticos referentes às concentrações de Co nos solos da zona urbana de Ponta Delgada. Quando comparamos os valores referidos (mediana = 12,2 ppm) com os medidos em amostras do Sistema Vulcânico da Região dos Picos (mediana = 47 ppm; Ferreira, 2000), facilmente se verifica que os valores obtidos neste estudo são muito inferiores, o que pode ser indicativo da lixiviação do Co durante a pedogénese. A partir destes dados podemos ser levados a concluir que não há contaminação deste metal nestes solos.

Tabela 7.6 - Valores estatísticos referentes às concentrações de Co na zona urbana de Ponta Delgada.

	Concentração de Co (ppm)
Média	13,8
Mínimo	5,1
1ºQuartil	11,2
Mediana	12,2
3ºQuartil	13,7
Máximo	30,5
Desvio Padrão	5,8
Variância	33,9

O Co total ocorre em maiores concentrações nos solos alcalinos, uma vez que nestes solos os compostos de Co são todos insolúveis (Silva, 2003). Como tal, como os solos da área em estudo são predominantemente neutros, não são propícios à fixação do Co. Mesmo na amostra (M32), com valor de pH mais elevado (pH=7,97) e portanto mais alcalina, não se verificou uma maior fixação de Co. O Co é um dos elementos que exibem grande afinidade pela matéria orgânica dos solos, mas os solos da área em estudo apresentam baixo teor de MO, sendo portanto normal que haja concentrações baixas de Co nestes solos. Mesmo em locais onde se registou uma maior percentagem de MO, como é o caso da amostra M24, não se observaram concentrações mais elevadas de Co.

A fim de melhor compreender estes resultados seria importante estudar também os teores em Mn, uma vez que quase todo o Co do solo pode estar relacionado com o existente nos minerais de Mn, demonstrando que estes minerais são um importante reservatório de Co no solo (Silva, 2003). Podemos sugerir, que os teores de Mn nos solos em estudo deverão ser baixos, o que carece de confirmação.

Relativamente à distribuição geográfica do cobalto observa-se um padrão característico (Figura 7.2): as concentrações deste metal são superiores na zona periférica à denominada área urbana de Ponta Delgada, nomeadamente nas amostras M6, M39, M41, M42, M43. Isso pode dever-se a uma maior aproximação de locais aonde a actividade pecuária é predominante, uma vez que o Co é adicionado a dietas alimentares de animais. No entanto existe uma excepção no centro urbano de Ponta Delgada, relativamente à amostra M5.



Fig. 7.2 - Distribuição espacial das amostras colhidas na zona urbana de Ponta Delgada e as respectivas concentrações de Co (ppm).

As concentrações deste metal nas amostras colhidas encontram-se todas abaixo dos níveis de referência do Co (150 mg/kg) para a protecção da saúde humana em Madrid, em solos para uso urbano (Garcia-Guinea *et al.*, 2010). O mesmo acontece em relação às directrizes da qualidade do solo para a protecção do ambiente e saúde humana no Canadá, que referem que as concentrações do Co para áreas residenciais deverão estar abaixo dos 50 mg/kg (CCME, 2006). Assim sendo, em relação às concentrações de Co nestes solos não existe perigo para a Saúde Pública.

7.2.2. Crómio (Cr)

O Cr (VI) e o Cr (III) são as formas mais estáveis do crómio. O Cr (VI) é a espécie mais tóxica e a mais facilmente mobilizável no solo, e a espécie CrO_4^{2-} predomina nos solos com $\text{pH} > 6$ (Silva, 2003). Assim sendo, como todos os locais da área em estudo, à excepção da amostra M22, têm pH superior a 6, esta deverá ser a espécie predominante de Cr nestes solos. Já o Cr (III) é muito menos móvel e adsorve-se mais fortemente às partículas, diminuindo a sua solubilidade para $\text{pH} > 4$ e para valores acima de 5.5 ocorre a sua precipitação completa (Silva, 2003). Deste modo, sugere-se que isto ocorra nos solos em estudo, uma vez que todos têm $\text{pH} > 5.5$.

Na Tabela 7.7 apresentam-se os valores estatísticos referentes às concentrações de Cr na zona urbana de Ponta Delgada. Quando comparamos os valores referidos com os medidos em amostras do Sistema Vulcânico da Região dos Picos (mediana = 321 ppm; Ferreira, 2000), verifica-se que, tal como sucedido para o Co, os valores obtidos neste estudo para o Cr (mediana = 105 ppm) são muito inferiores, o que pode ser indicativo da lixiviação do Cr durante a pedogénese. A partir destes dados somos levados a concluir sobre a ausência de contaminação antrópica deste metal na área em estudo. Não se conseguiu encontrar uma relação directa entre os valores de pH e MO obtidos com os valores das concentrações de Cr em cada um dos locais amostrados.

Não se distingue uma distribuição geográfica preferencial do Crómio, identificando-se apenas a presença de 3 locais (M6, M9 e M39) onde as concentrações de Cr são mais elevadas (Fig. 7.3). A presença destas concentrações mais elevadas nestes locais, podem-se dever ao facto de serem locais (entroncamentos e parque de estacionamento) onde o tráfego rodoviário é intenso e onde se procede à paragem dos veículos, levando ao desgaste de componentes dos veículos (travões, motor e estrutura) que contêm Cr.

Tabela 7.7 - Valores estatísticos referentes às concentrações de Cr na zona urbana de Ponta Delgada.

	Concentração de Cr (ppm)
Média	117,1
Mínimo	40
1ºQuartil	90
Mediana	105
3ºQuartil	127,5
Máximo	320
Desvio Padrão	58,9
Variância	3469,8

Relativamente às concentrações alvo definidas para o Cr (600 mg/kg) em jardins e loteamentos pelo Departamento Ambiental do Reino Unido para locais contaminados, e sujeitos a reaproveitamento para um uso específico, verifica-se que nenhuma das amostras em estudo ultrapassou esse valor.

No entanto, e segundo a regulamentação de diversos países sobre os teores de metais pesados nos solos, levam-nos a tirar outras conclusões. Segundo os valores limite referidos no Jornal Oficial das Comunidades Europeias nº 181/16, de 4 de Julho de 1986 para o Cr (100-200 mg/Kg), verifica-se que as amostras M6 e M9 ultrapassaram estes valores. O mesmo se sucede relativamente aos níveis de referência do Cr (230mg/kg) para a protecção da saúde humana em Madrid, em solos para uso urbano (Garcia-Guinea *et al.*, 2010).

Em Portugal, o limite de concentração de Cr nos solos (mg/kg de matéria seca), onde se irão aplicar lamas de depuração (Decreto-Lei 446/91, Portaria nº 176/96), varia de acordo com o seu pH. Para solos com $5.5 < \text{pH} \leq 7.0$ o limite é de 200 mg/kg e verifica-se que a amostra M9, com $\text{pH} = 6,78$, tem um valor superior a este limite, o mesmo se sucedendo para a amostra M6 ($\text{pH} = 7,03$), desta vez considerando solos com pH superior a 7.0, em que o limite é de 300 mg/kg.

Já em relação às directrizes da qualidade do solo para a protecção do ambiente e saúde humana no Canadá, que referem que as concentrações do Cr para áreas residenciais deverão estar abaixo dos 64 mg/kg (CCME, 2006), verifica-se que os solos da área em estudo apresentam contaminação de Cr em quase todas as amostras, uma vez que apenas nos pontos M15, M20, M24, M26, M30 e M40 os valores estão abaixo do limiar definido. Verifica-se também que este metal se encontra, em alguns locais, com concentrações acima dos limites admissíveis proposto para áreas residenciais em Itália (150 mg/kg) e na Suécia (120 mg/kg).



Fig. 7.3 - Distribuição espacial das amostras colhidas na zona urbana de Ponta Delgada e as respectivas concentrações de Cr (ppm).

Neste contexto, os valores encontrados de Cr nestes solos sugerem algum perigo para a saúde humana, se medidas de descontaminação dos solos não forem efectuadas e se houver exposição humana a estes solos. O crómio é um elemento essencial para o bom funcionamento dos processos bioquímicos do corpo, mas pode tornar-se tóxico após exposição intensa por curtos períodos de tempo (toxicidade aguda), ou por exposições moderadamente elevadas durante longos períodos de tempo (toxicidade crónica). A exposição a Cr (VI) por ingestão pode resultar no seu transporte através de difusão facilitada por canais de anião não específicos e ser facilmente reduzido a Cr (III) nas condições ácidas do estômago. As formas de Cr (VI) que não são rapidamente reduzidas a Cr (III) são distribuídas pelo sangue para os órgãos e tecidos, onde ocorre a contínua redução a Cr (III). Este processo de redução produz toxicidade através da formação de espécies reactivas de oxigénio (ROS) e intermediários reactivos, que podem reagir e causar danos no DNA, levando a cancro e outros efeitos tóxicos (Plumlee & Ziegler, 2005). O Cr (VI) é um carcinogéneo potente (Callender, 2005).

O Cr (VI) pode também ser tóxico, resultante da sua exposição por inalação, produzindo toxicidade nos pulmões, porque é absorvido através das membranas celulares e é então reduzido a Cr (III) no interior das células. A exposição cutânea ao ácido crómico, pode causar danos na pele, permitindo a absorção rápida de iões de crómio hexavalente e levando a uma potencial intoxicação aguda de crómio. Outros exemplos de doenças resultantes da exposição a concentrações elevadas de Cr por inalação, ingestão e absorção percutânea são referidos na Tabela 4.1, e os mecanismos bioquímicos e fontes de toxicidade na Tabela 4.2.

7.2.3. Cobre (Cu)

Na natureza o cobre ocorre nos estados de oxidação I e II (Silva, 2003). A capacidade de adsorção de cobre aumenta com o aumento de pH, com o máximo de retenção a situar-se entre os valores $6.7 < \text{pH} < 7,8$ (CCME, 1999). A maioria dos locais amostrados têm valores de pH dentro destes valores, logo haverá por parte destes solos uma grande capacidade de adsorção de Cu, e em resultado de uma mobilidade limitada o Cu tenderá a acumular-se no solo. O ião $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ é o principal ião presente em solução, a pH inferior a 6.9, e a principal espécie em solução para pH superior a 7 é o $\text{Cu}(\text{OH})_2^0$ (Silva, 2003). De acordo, com os valores de pH dos solos da zona urbana de Ponta Delgada ambas as espécies devem estar presentes na componente solúvel destes solos.

O cobre tem uma maior afinidade do que a maioria dos outros metais por matéria orgânica (Callender, 2005). Mas, a matéria orgânica só é um bom indicador da capacidade de

adsorção do solo se tivermos valores relativos à capacidade de troca catiónica, e das concentrações de óxidos de Fe e Mn (Silva, 2003). Neste estudo esses resultados não foram determinados, impossibilitando essa análise.

Na Tabela 7.8 apresentam-se os valores estatísticos referentes às concentrações de Cu na zona urbana de Ponta Delgada. Quando comparamos os valores referidos com os determinados em amostras do Sistema Vulcânico da Região dos Picos (mediana = 54 ppm; Ferreira, 2000), verifica-se que os valores obtidos neste estudo para o Cu (mediana = 54 ppm) são iguais. A partir destes dados sugere-se a ausência de contaminação antrópica e de lixiviação deste metal durante a pedogénese na área em estudo, dependendo as concentrações deste elemento essencialmente material parental dos solos. Analisando os valores mais altos das concentrações de Cu em comparação com o pH dos respectivos solos, verificou-se que para a amostra M5 o pH é superior a 7, o que nos leva a concluir que o ião encontrado neste local será o $\text{Cu}(\text{OH})_2^0$ na componente solúvel. Já para a amostra M25 verifica-se o inverso, uma vez que o pH é inferior a 6,9 e deverá ser encontrado neste local o ião $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ na fracção solúvel.

Tabela 7.8 - Valores estatísticos referentes às concentrações de Cu na zona urbana de Ponta Delgada.

	Concentração de Cu (ppm)
Média	53,4
Mínimo	11
1ºQuartil	33
Mediana	54
3ºQuartil	66,3
Máximo	132
Desvio Padrão	27,3
Variância	747,7

Não se distingue uma distribuição geográfica preferencial do Cobre, verificando-se apenas a presença de três locais (M5, M25 e M39) em que as concentrações de Cu são mais elevadas (Fig.7.4). Fontes antropogénicas deverão estar na origem da contaminação desses três locais, sugerindo-se uma possível contaminação de Cu por desgaste dos travões e dos motores de veículos que ali circulam, com posterior retenção elevada do Cu nestes solos, devido á sua fraca mobilidade relativa em solos com estes valores de pH.



Fig. 7.4 - Distribuição espacial das amostras colhidas na zona urbana de Ponta Delgada e as respectivas concentrações de Cu (ppm).

Segundo os valores limite referidos no Jornal Oficial das Comunidades Europeias nº 181/16, de 4 de Julho de 1986 para o Cu (50-140 mg/Kg), verifica-se que nenhuma das amostras em estudo ultrapassou esse valor. O mesmo se sucede relativamente aos níveis de referência do Cu (800 mg/kg) para a protecção da saúde humana em Madrid em solos para uso urbano (Garcia-Guinea *et al.*, 2010).

Em relação às concentrações alvo definidas para o Cu pelo Departamento Ambiental do Reino Unido para locais contaminados onde cresçam plantas (130 mg/kg), e sujeitos a reaproveitamento para um uso específico, e às concentrações admissíveis propostas para áreas residenciais em Itália (120 mg/kg), verifica-se que apenas a amostra M25 (132 ppm) ultrapassa os valores referidos.

Em Portugal, o limite de concentração de Cu para solos com $5,5 < \text{pH} \leq 7,0$ onde se irão aplicar lamas de depuração é de 100 mg/kg e verifica-se que as amostras M5, M25 e M39, apresentam valores superiores a este limiar (Decreto-Lei 446/91, Portaria nº 176/96). Verifica-se, também, que este metal se encontra nestes mesmos locais com concentrações acima dos limiares proposto para áreas residenciais na Suécia (100 mg/kg).

Já em relação às directrizes da qualidade do solo para a protecção do ambiente e saúde humana no Canadá, que referem que as concentrações do Cu para áreas residenciais deverão ser inferiores a 63 mg/kg (CCME, 2006), verifica-se que cerca de um quarto dos locais amostrados apresentam contaminação de Cu.

Desta forma, as concentrações de Cu registadas nestes solos poderão causar efeitos deletérios em seres humanos, se medidas de descontaminação dos solos não forem efectuadas, e se houver exposição humana crónica a estes solos. O cobre é outro elemento essencial que em concentrações elevadas poderá produzir toxicidade aos seres humanos. Por exemplo, se houver pacientes com doença de Wilson, indivíduos com deficientes níveis de glucose-6-fosfato-desidrogenase, e crianças, em particular com menos de 12 meses de idade, nesta área de estudo, poderão ter maior risco de superexposição crónica ao cobre, possivelmente devido à sua baixa capacidade para excretar metais (CCME, 1999). O Cu em concentrações elevadas, pode também causar profundas alterações bioquímicas no corpo, e afectar o sistema nervoso central (Saint-Laurent *et al.*, 2010). Outras doenças associadas à exposição por inalação e ingestão de concentrações elevadas são referidas na Tabela 4.1.

7.2.4. Níquel (Ni)

Apenas o Ni (II) é estável na gama de valores de pH e potencial redox existentes nos solos. O pH é o factor determinante na distribuição do Ni entre as fases sólida e em solução,

diminuindo a mobilidade do Ni com o aumento do pH (Silva, 2003). Nos solos em estudo poderá haver uma redução da mobilidade de Ni, uma vez que os solos na sua maioria têm pH superior a 6,7 e para estes valores o Ni ocorre predominantemente como hidróxido insolúvel. Este metal é um dos elementos de transição com menor capacidade para sofrer adsorção às partículas do solo, uma vez que é muito móvel em relação aos outros metais (Silva, 2003).

A matéria orgânica, dependendo da sua natureza, tanto pode mobilizar como imobilizar os metais (Silva, 2003). Como os solos da área em estudo apresentam por norma teores baixos de MO, não haverá muita fixação de Ni, e a possibilidade de formação de complexos orgânicos solúveis para aumentar a sua mobilidade também será reduzida, sendo o último, um dos possíveis factores para a elevada concentração de Ni na amostra M5.

Na Tabela 7.9 apresentam-se os valores estatísticos referentes às concentrações de Ni na zona urbana de Ponta Delgada. Quando comparamos os valores referidos com os medidos em amostras do Sistema Vulcânico da Região dos Picos (mediana = 153 ppm; Ferreira, 2000), verifica-se que, tal como se observou para o Co e Cr, os valores obtidos para o Ni (mediana = 30 ppm) são muito inferiores, o que pode ser indicativo da lixiviação do Ni durante a pedogénese. A partir destes dados somos levados a concluir sobre a ausência de contaminação antropogénica deste metal na área em estudo. Analisando os valores mais altos das concentrações de Ni, e comparando-os com o pH dos respectivos solos, destaca-se a amostra M5 como uma concentração elevadíssima (790 ppm) relativamente às outras amostras, e com um pH=7,67. Como referido anteriormente, a mobilidade do Ni diminui com o aumento do pH, portanto esse poderá ser um dos possíveis factores para encontrarmos uma concentração mais elevada deste elemento neste local.

Tabela 7.9 - Valores estatísticos referentes às concentrações de Ni na zona urbana de Ponta Delgada.

	Concentração de Ni (ppm)
Média	55,9
Mínimo	10
1ºQuartil	30
Mediana	30
3ºQuartil	50
Máximo	790
Desvio Padrão	121,9
Variância	14851,2

Relativamente à distribuição espacial das amostras colhidas na zona urbana de Ponta Delgada, apenas se nota a presença de um ponto (M5) onde a concentração é muito superior às registadas nos restantes locais, não tendo sido possível a determinação da fonte originária desta concentração tão elevada (Fig. 7.5).

Segundo os valores limite referidos no Jornal Oficial das Comunidades Europeias nº 181/16, de 04 de Julho de 1986, para o Ni (30-75 mg/Kg), e as concentrações alvo definidas pelo Departamento Ambiental do Reino Unido para locais contaminados onde cresçam plantas e sujeitos a reaproveitamento para um uso específico (70 mg/kg), verifica-se que apenas as amostras M5 (790 ppm) e M6 (110 ppm) ultrapassam os valores referidos. Relativamente aos níveis de referência do Ni para a protecção da saúde humana em Madrid (1560 mg/kg), em solos para uso urbano (Garcia-Guinea *et al.*, 2010), nenhuma amostra ultrapassou esse valor.

Em Portugal, o limite de concentração de Ni para solos com pH superior a 7,0 onde se irão aplicar lamas de depuração é de 110 mg/kg (Decreto-Lei 446/91, Portaria nº 176/96) e verifica-se que apenas a amostra M5, apresenta valores superiores a este limite. Constatam-se também que este metal apresenta neste local concentrações acima do limiar proposto para áreas residenciais em Itália (120 mg/kg). Na Suécia, cujos valores de referência para áreas residenciais são 35 mg/kg, um terço dos locais amostrados apresenta valores superiores a este limiar, demonstrando uma ligeira contaminação.

Já em relação às directrizes da qualidade do solo para a protecção do ambiente e saúde humana no Canadá, que referem que as concentrações do Ni para áreas residenciais deverão estar abaixo dos 50 mg/kg (CCME, 2006), verifica-se que cinco locais (M4, M5, M6, M39 e M43) apresentam contaminação.



Fig. 7.5 - Distribuição espacial das amostras colhidas na zona urbana de Ponta Delgada e as respectivas concentrações de Ni (ppm).

Relativamente às concentrações de Ni verificou-se que estas são elevadas pontualmente em certos locais, devendo ser tomadas medidas preventivas de descontaminação destes locais, principalmente do local M5, visto apresentar um valor muito elevado quando comparado com os outros, de modo que não cause efeitos deletérios na saúde das pessoas. Os efeitos deletérios na saúde pública, em relação às concentrações elevadas de Ni decorrem principalmente da inalação pelo trato respiratório, de partículas ultrafinas de níquel metálico numa dada dose. Normalmente isto pode resultar numa maior resposta inflamatória, provavelmente porque o tamanho da partícula extremamente pequeno e a área de superfície elevada correspondente, podem alterar diversos mecanismos do organismo como inibir a fagocitose, aumentar o stress oxidativo e aumentar a inflamação no epitélio do pulmão, permitindo que as partículas ultrafinas se difundam mais rapidamente no interstício pulmonar e aumentando o risco de cancro dos pulmões (Plumlee & Ziegler, 2005).

O níquel pode ser carcinogénico, participando em etapas específicas da carcinogénese e podendo ter um papel em mais do que uma, ou nas três fases desta (Plumlee & Ziegler, 2005). Outros exemplos de doenças resultantes da exposição a concentrações elevadas de Ni por inalação, ingestão e absorção percutânea são referidos na Tabela 4.1 e os mecanismos bioquímicos afectados e fontes de toxicidade na tabela 4.2.

7.2.5. Chumbo (Pb)

A maioria dos compostos inorgânicos de Pb encontra-se no estado de oxidação +II. Os sais de Pb (II), óxidos de chumbo e sulfureto de chumbo são pouco solúveis em água não sendo lixiviados, aumento assim a retenção do Pb à superfície dos solos.

O transporte e dispersão do chumbo para o meio ambiente com origem em fontes estacionárias e móveis ocorrem principalmente através de deposição atmosférica, podendo também ocorrer descargas directamente para o solo. No solo, o chumbo tende a concentrar-se perto do ponto de descarga devido à baixa solubilidade dos compostos de chumbo que se formam em contacto com o solo e com a água. Geralmente, o chumbo acumula-se à superfície do solo, nos primeiros centímetros (2-5 cm), diminuindo em profundidade (Silva, 2003). Neste estudo teria sido interessante fazer a comparação das concentrações registadas nos solos à superfície e em profundidade.

A MO e a quantidade de minerais argilosos são os constituintes determinantes na adsorção do Pb, assim como o papel dos óxidos de Mn e Fe. Há também uma tendência para o aumento de concentração deste metal com a diminuição das partículas, sendo que o chumbo libertado pela meteorização das rochas parece que é em grande parte adsorvido pelo silte e

argilas (Silva, 2003). Na área em estudo, como a percentagem de partículas finas é baixa, este factor não parece ter muita importância na retenção do Pb.

Na Tabela 7.10 apresentam-se os valores estatísticos referentes às concentrações de Pb na zona urbana de Ponta Delgada. Quando comparamos os valores referidos com os medidos em amostras do Sistema Vulcânico da Região dos Picos (mediana = 7,0 ppm; Ferreira, 2000), verifica-se que os valores obtidos neste estudo para o Pb (mediana = 49,2 ppm) são muito superiores, o que pode ser indicativo de contaminação antrópica e é uma tendência inversa à observada para os metais observados anteriormente. Não foi encontrada qualquer relação consistente entre os valores mais elevados de Pb e os valores de pH e matéria orgânica.

Tabela 7.10 - Valores estatísticos referentes às concentrações de Pb na zona urbana de Ponta Delgada.

	Concentração de Pb (ppm)
Média	58,8
Mínimo	5,7
1ºQuartil	25
Mediana	49,2
3ºQuartil	81
Máximo	204
Desvio Padrão	41,9
Variância	1753,1

Na figura 7.6 distingue-se uma nítida distribuição geográfica preferencial do Chumbo. As concentrações deste metal são superiores na zona urbana de Ponta Delgada, nomeadamente em áreas onde o tráfego rodoviário é intenso, e onde os veículos circulam há muitos anos, compreendendo o período em que a gasolina ainda continha Pb. São exemplos disso mesmo, as concentrações encontradas nas amostras M4 e M36 colhidas junto à Rua Mãe de Deus, conhecida pelo intenso tráfego rodoviário que ali circula, e ainda as amostras M32 e M33 colhidas junto ao campo de São Francisco.

Segundo os valores limite referidos no Jornal Oficial das Comunidades Europeias nº 181/16, de 4 de Julho de 1986 para o Pb (50-300 mg/Kg), e as concentrações alvo definidas para o Pb (500 mg/kg) em jardins e loteamentos pelo Departamento Ambiental do Reino Unido para locais contaminados e sujeitos a reaproveitamento para um uso específico, verifica-se que nenhuma das amostras em estudo ultrapassou esse valor. O mesmo se conclui relativamente aos níveis de referência do Pb, para a protecção da saúde humana em Madrid (270 mg/kg), em solos para uso urbano (Garcia-Guinea *et al.*, 2010).



Fig. 7.6 - Distribuição espacial das amostras colhidas na zona urbana de Ponta Delgada e as respectivas concentrações de Pb (ppm).

Em Portugal, o limite de concentração de Pb nos solos (mg/kg de matéria seca), onde se irão aplicar lamas de depuração (Decreto-Lei 446/91, Portaria nº 176/96), varia de acordo com o seu pH e analisando-se as concentrações deste metal, também nenhum local ultrapassou os valores limiares estabelecidos.

Por outro lado, verifica-se que este metal pesado apresenta nas amostras M4, M12, M19, M27, M32, M33 e M36 concentrações acima do limite proposto para áreas residenciais em Itália (100 mg/kg). Na Suécia, cujos valores de referência para áreas residenciais são 80 mg/kg, acresce à lista de locais em que as concentrações estão acima das admissíveis para áreas residenciais os pontos M13, M17, M28 e M44.

Já em relação às directrizes da qualidade do solo para a protecção do ambiente e saúde humana no Canadá, que referem que as concentrações do Pb para áreas residenciais deverão estar abaixo dos 140 mg/kg (CCME, 2006), verifica-se que apenas em um local (M33) da área em estudo ocorre contaminação por Pb.

A amostra M33 tem a concentração mais elevada registada na área em estudo e, outros locais também podem se considerar como contaminados, dependendo dos valores de referência que são considerados para análise. Deste modo, sugere-se às autoridades competentes para o facto de ser necessário ponderar implementar medidas preventivas de descontaminação destes locais, principalmente do local M33 (Campo de São Francisco), uma vez que a exposição crónica aos solos destes locais poderá causar efeitos deletérios na saúde destas pessoas. Em outros locais (M4, M32 e M36) onde se regista forte contaminação com origem no tráfego rodoviário, sugere-se também para além da descontaminação dos solos, a limitação do tráfego rodoviário, de modo a reduzir as fontes emissoras de Pb por este meio para estes locais.

Diversos estudos têm sido levados a cabo sobre os efeitos da exposição ao chumbo presente nos solos na saúde dos seres humanos. A exposição ao Pb pode ocorrer pela ingestão inadvertida dos materiais geológicos, como por exemplo de partículas por bebés ou crianças pequenas, ou através da actividade de levar as mãos ou objectos à boca que estiveram em contacto com o solo. Esta actividade é reconhecida por diversos autores como uma fonte importante de exposição de Pb em crianças com idade inferior a cinco anos, especialmente no que diz respeito ao desenvolvimento cerebral entre os seis meses e três anos de idade. Outro meio de ingestão de partículas do solo é através dos géneros alimentícios, como os vegetais não lavados (Plumlee & Ziegler, 2005).

As crianças são tidas como mais vulneráveis à exposição ao chumbo do que os adultos, porque possuem processos cinéticos e metabólicos diferenciados. A exposição pode

não causar logo danos, até um estágio posterior do desenvolvimento, uma vez que o Pb pode sofrer um processo de bioacumulação no organismo. Enquanto os adultos absorvem 5% a 15% da ingestão de chumbo e usualmente retêm menos do que 5% do que foi absorvido, as crianças apresentam uma absorção maior, sendo descritas faixas de 40% a 50% de absorção e 32% de retenção com dietas regulares (Matos *et al.*, 2009). O chumbo em concentrações elevadas pode causar profundas alterações bioquímicas no corpo e afectar o sistema nervoso central. Por exemplo, existe uma forte correlação entre a tendência de diminuição do nível de hemoglobina no sangue com o aumento das concentrações de Pb em crianças (3-6 anos), o que pode, potencialmente, afectar o metabolismo e o desenvolvimento cognitivo das crianças (Saint-Laurent *et al.*, 2010).

O chumbo tem ainda sido classificado como possivelmente cancerígeno para os seres humanos, de acordo com a classificação da Direcção de Saúde Ambiental do Canadá (CCME, 1999), podendo ter um papel relevante em etapas específicas de carcinogénese. Por exemplo, o chumbo pertence ao grupo dos elementos antagónicos de selénio, interagindo com o Se e abolindo o seu efeito anti-cancerígeno, podendo também por exposição crónica acelerar as taxas de crescimento de tumores (Alatise & Schrauzer, 2010). Outros exemplos de doenças resultantes da exposição a concentrações elevadas de Pb por ingestão e inalação são referidos na Tabela 4.1 e os mecanismos bioquímicos afectados e fontes de toxicidade na tabela 4.2.

7.2.6. Zinco (Zn)

Nos solos o único estado de oxidação do Zn que se encontra é o divalente (CCME, 1999). A concentração do Zn total encontrada nos solos é muito dependente da composição do material parental, da matéria orgânica, da textura e do pH, e tal como se verifica para outros metais a deposição atmosférica também na área em estudo tem aumentado a concentração deste metal à superfície do solo, devido ao tráfego rodoviário (Silva, 2003).

O pH é um parâmetro importante na solubilidade do Zn nos solos, inversamente proporcional à solubilidade deste (Silva, 2003). Portanto, o zinco é mais móvel especialmente em solos com pH abaixo de 5 (CCME, 1999), e é mais absorvido às partículas dos solos para valores de pH iguais aos que se registaram nos solos em estudo. A espécie que deverá predominar nos solos em estudo é o ião Zn^{2+} porque é a mais importante em solos com pH inferior a 7,7 (Silva, 2003). Nestes solos existe pouca lixiviação do Zn, uma vez que esta ocorre preferencialmente em solos ácidos (CCME, 1999).

Para além do pH, os minerais argilosos, óxidos hidratados e matéria orgânica são factores preponderantes na adsorção do Zn pelas partículas do solo. Nos solos em estudo, o

teor de matéria orgânica é baixo, impossibilitando em especial que os ácidos fúlvicos e ácidos orgânicos de baixo peso molecular formem complexos solúveis e quelatos com o Zn, e assim não haverá um aumento da mobilidade do Zn, ficando este retido nos solos. Os solos da área em estudo caracterizam-se por uma baixa percentagem de elementos finos, não permitindo uma fixação tão elevada como seria possível se a percentagem destes elementos fosse maior.

Na tabela 7.11 apresentam-se os valores estatísticos referentes às concentrações de Zn na zona urbana de Ponta Delgada. Quando comparamos os valores referidos com os medidos em amostras do Sistema Vulcânico da Região dos Picos (mediana = 106 ppm; Ferreira, 2000), verifica-se que os valores obtidos neste estudo para o Zn (mediana = 220 ppm) são mais elevados, tal como sucedeu para o Pb, podendo ser um indicativo de contaminação antropogénica. Em relação ao pH pode-se deduzir que as concentrações elevadas de Zn se deverão aos valores de pH registados, havendo uma maior adsorção do Zn às partículas do solo. Já relativamente à matéria orgânica, os solos que registaram uma proporção de MO a rondar os 1 a 3%, reterão maior concentração de Zn.

Tabela 7.11 - Valores estatísticos referentes às concentrações de Zn na zona urbana de Ponta Delgada.

	Concentração de Zn (ppm)
Média	227
Mínimo	100
1ºQuartil	187,5
Mediana	220
3ºQuartil	260
Máximo	390
Desvio Padrão	61,7
Variância	3806,2

Na figura 7.7 distingue-se uma nítida distribuição geográfica preferencial do Zinco. As concentrações deste metal são superiores na zona mais urbana de Ponta Delgada, e em especial junto à rede viária que atravessa essa zona, o que é indicativo de contaminação originada pelo tráfego rodoviário, através do desgaste dos pneus e da estrutura dos veículos e do pavimento (asfalto).



Fig. 7.7 - Distribuição espacial das amostras colhidas na zona urbana de Ponta Delgada e as respectivas concentrações de Zn (ppm).

Segundo os valores limite referidos no Jornal Oficial das Comunidades Europeias nº 181/16, de 4 de Julho de 1986 para o Zn (150-300 mg/Kg) e as concentrações alvo definidas para o Zn (300 mg/kg) em locais em que cresçam plantas pelo Departamento Ambiental do Reino Unido para locais contaminados e sujeitos a reaproveitamento para um uso específico, verifica-se que as concentrações das amostras M4, M12, M19, M22, M27 e M33 ultrapassam esses limiares. Em Portugal, o limite de concentração de Pb nos solos (mg/kg de matéria seca) onde se irão aplicar lamas de depuração (Decreto-Lei 446/91, Portaria nº 176/96) varia de acordo com o seu pH, e consideradas as concentrações deste metal em solos com $5.5 < \text{pH} \leq 7.0$, todos os locais referidos anteriormente apresentam concentrações de Zn superiores ao valor referência de 300 ppm, à excepção da amostra M19 que tem $\text{pH} > 7$.

O mesmo não se conclui relativamente aos níveis de referência do Zn, para a protecção da saúde humana em Madrid (11700 mg/kg), em solos para uso urbano, uma vez que nenhum local da área em estudo ultrapassou este valor (Garcia-Guinea *et al.*, 2010).

Por outro lado, segundo valores de referência propostos para áreas residenciais em Itália (150 mg/kg), verifica-se que este metal pesado encontrou-se com concentrações acima das admissíveis na quase totalidade dos locais amostrados, à excepção das amostras M24, M40 e M42. Já na Suécia, cujos valores de referência para áreas residenciais são 350 mg/kg, apenas as amostras M19 e M33 excederam esse valor.

Em relação às directrizes da qualidade do solo para a protecção do ambiente e saúde humana no Canadá, que referem que as concentrações do Zn para áreas residenciais deverão estar abaixo dos 200 mg/kg (CCME, 2006), verifica-se que 25 dos locais amostrados apresentam contaminação.

Relativamente às concentrações de Zn, verificou-se que a amostra M33 tem de novo a concentração mais elevada registada na área em estudo, e que outros locais também são considerados como contaminados, dependendo dos valores de referência que são considerados para análise. Deste modo, sugere-se tal como foi feito para o Pb que as autoridades competentes ponderem implementar medidas de descontaminação destes locais, uma vez que a exposição crónica a estes solos poderá causar efeitos deletérios na saúde das pessoas.

O zinco em concentrações elevadas tem efeitos adversos na saúde humana, causando profundas alterações bioquímicas no corpo e afectando o sistema nervoso central (Saint-Laurent *et al.*, 2010). O zinco está ligado a doenças degenerativas do sistema nervoso central, através da formação de placas degenerativas no cérebro dos doentes com Alzheimer, assim

como a outras doenças resultantes da exposição a concentrações elevadas de Zn por ingestão e inalação referidas nas tabelas 4.1 e 4.2.

7.2.7. Correlações entre concentrações dos metais pesados

Na Tabela 7.12 apresentam-se os coeficientes de correlação entre as concentrações de todos os metais estudados (Figura 7.8).

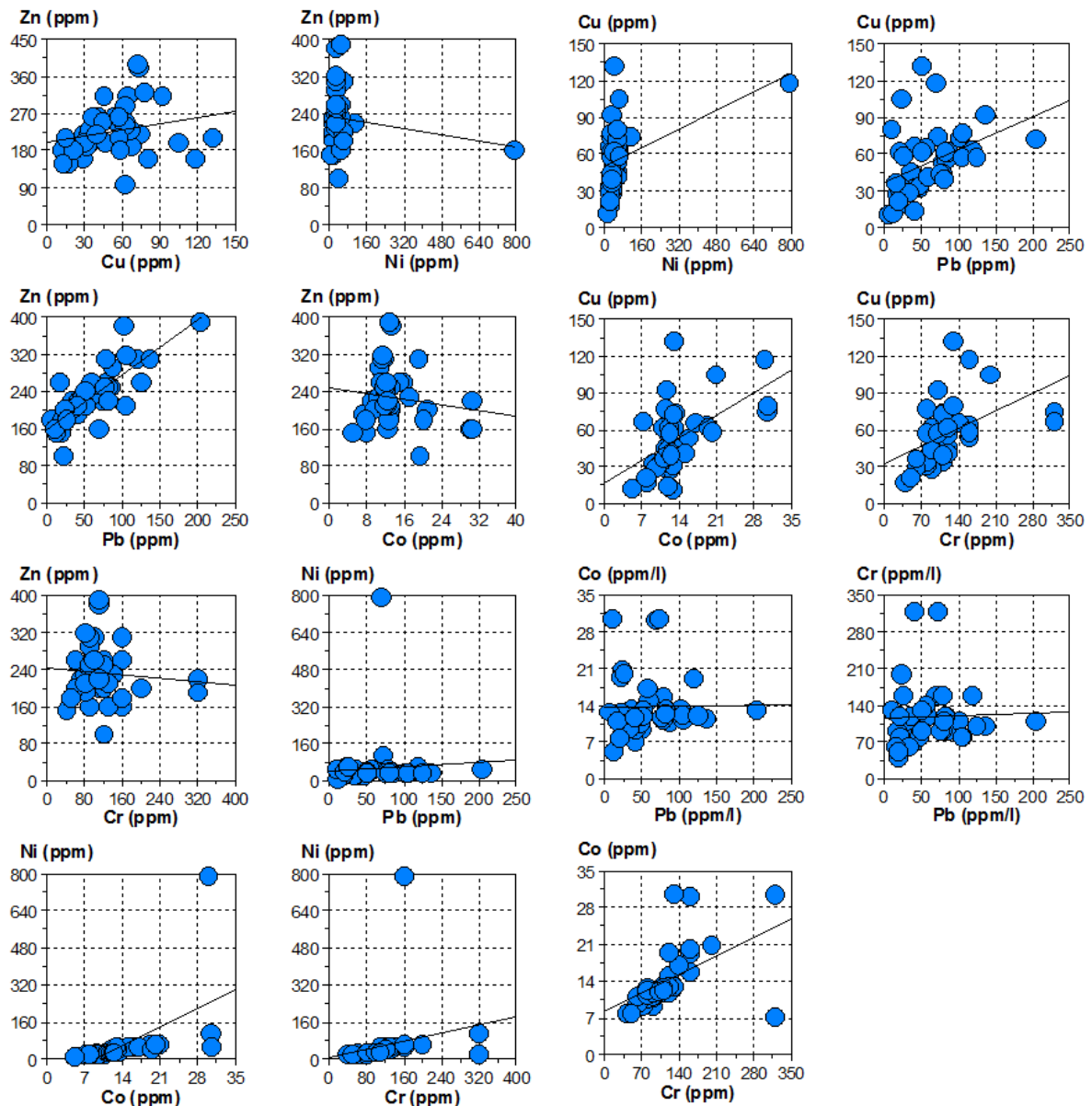


Figura 7.8 – Relação entre as concentrações em metais pesados nos locais estudados (a recta de regressão linear está representada em todas as projecções).

Tabela 7.12 - Coeficientes de correlação (r) entre as concentrações de todos os metais estudados.

Metais	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Co	-	-	-	-	-	-
Cr	0,530	-	-	-	-	-
Cu	0,568	0,479	-	-	-	-
Ni	0,556	0,214	0,447	-	-	-
Pb	0,000	0,055	0,405	0,063	-	-
Zn	0,134	0,063	0,251	0,161	0,802	-

Uma boa correlação é atingida quando r é superior a 0,75 e como se pode constatar da Tabela 7.12 de todos os metais pesados analisados, apenas existe uma boa correlação entre o chumbo e o zinco ($r = 0,802$). Uma justificação clara para esta correlação baseia-se no facto de o tráfego rodoviário ser a principal fonte antropogénica de contaminação por estes elementos nos solos estudados. Através da análise dos mapas de distribuição espacial destes metais pesados verifica-se que os valores mais elevados destes dois metais encontram-se nos mesmos locais. São exemplos disso, principalmente os locais M4, M12 e M33, mas também outros pontos desta área urbana, localizados junto à rede viária onde o tráfego rodoviário é intenso. As concentrações destes metais nos solos como já foi referido anteriormente resultam do desgaste de vários componentes dos veículos. No caso do Pb essas concentrações nos solos derivaram da combustão (quando se utilizava Pb na gasolina) e desgaste dos travões, no do Zn principalmente do desgaste dos pneus, mas também, da estrutura dos veículos e para ambos os casos do desgaste das estradas (asfalto) por onde os veículos circulam.

8. CONCLUSÕES

A análise das concentrações, assim como de factores que limitam ou favorecem a mobilidade, dos metais pesados (Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) permitiu avaliar o grau de contaminação dos solos da zona urbana de Ponta Delgada, identificar possíveis fontes naturais ou antropogénicas, e apresentar as suas eventuais implicações na Saúde Pública.

A análise do pH dos solos da zona urbana de Ponta Delgada, permitiu concluir que estes variam entre solos moderadamente ácidos a moderadamente básicos mas, o pH na maioria dos locais é neutro. Os valores de pH obtidos sugerem que estes solos possuem boa capacidade para reter a maioria dos elementos traço, uma vez que essa capacidade aumenta com o pH, e é máxima sob condições neutras ou ligeiramente alcalinas. Estes solos exibem portanto, uma boa capacidade para reter o Cu, em resultado da sua mobilidade limitada, o Pb, em virtude dos seus sais serem pouco solúveis em contacto com o solo e com a água, e o Zn que é fortemente adsorvido às partículas dos solos para estes valores de pH. No entanto, os solos da área em estudo predominantemente neutros, não são propícios à fixação do Co. O níquel é um dos elementos de transição com menor capacidade de adsorção às partículas do solo, uma vez que é muito móvel relativamente aos outros metais, mas para os valores de pH dos solos em estudo existe predominantemente como hidróxido insolúvel, sofrendo assim uma redução da sua mobilidade.

Os resultados da percentagem de matéria orgânica nos solos permitiram concluir que a maioria dos solos em estudo tem teores baixos de MO, sendo considerados como solos minerais por apresentarem uma percentagem de MO (peso seco) inferior a 10%. Estes baixos teores de MO dizem-nos também que haverá maior tendência à migração dos metais pesados para a água, o que realça o interesse de realizar um futuro estudo para analisar os teores de metais pesados nestas águas. Os solos da área em estudo de acordo com o baixo teor de MO não são propícios à fixação do Co, Ni e Pb. Nos solos em estudo, como o teor de matéria orgânica é baixo, impossibilita, em especial, que ácidos fúlvicos e ácidos orgânicos de baixo peso molecular formem complexos solúveis e quelatos com o Zn, e assim não haverá um aumento da mobilidade do Zn, ficando este retido no solo. Assim, os solos que registaram uma proporção de MO a rondar os 1-3%, reterão maior concentração de Zn.

Pela análise granulométrica que foi realizada, verificou-se uma maior composição de elementos grosseiros (areias e fenoclastos ou ruditos) nos solos da área em estudo, do que elementos finos (siltes ou limos e argilas). Como tal, estes solos de textura grosseira vão permitir uma infiltração rápida da água e não vão imobilizar tão facilmente os metais pesados

como acontece em solos de textura fina, onde as argilas são extremamente importantes nas reacções de adsorção, devido à sua elevada capacidade de troca catiónica.

De modo a auxiliar a análise dos factores, referidos anteriormente deveriam ter sido considerados também factores como a capacidade de troca catiónica e as concentrações de óxidos de Fe, Mn e Al, uma vez que são intervenientes importantes na fixação/mobilidade dos metais pesados nos solos. Por exemplo, em relação ao Co, verifica-se que quase todo o Co do solo pode estar relacionado com o existente nos minerais de Mn. Em relação, ao cobre verifica-se que este tem uma grande afinidade por matéria orgânica mas a MO por si só não é um bom indicador da capacidade de adsorção do solo, dependendo de factores como a capacidade de troca catiónica e das concentrações de óxidos de Fe e Mn. No caso do Pb, os principais factores envolvidos na sua imobilização são o pH e a capacidade de troca catiónica.

A partir dos dados estatísticos, nomeadamente da mediana, verificou-se que o Co, Cr e Ni apresentam concentrações inferiores às registadas na rocha-mãe, o que é indicativo de lixiviação durante a pedogénese. A partir destes dados podemos ser levados a concluir que não há contaminação antrópica deste metal nestes solos. Para o Cu registaram-se concentrações iguais às registadas na rocha-mãe, levando-nos a concluir sobre a ausência de contaminação antrópica e de lixiviação deste metal durante a pedogénese na área em estudo, dependendo as concentrações deste elemento em muito do material parental dos solos. Contrariamente, ao registado para o Co, Cr e Ni, para o Pb e Zn, verificou-se que estes apresentam concentrações superiores às registadas na rocha-mãe, o que é indicativo de contaminação antrópica.

Do estudo da distribuição do Co nos solos distinguiu-se uma nítida distribuição geográfica preferencial deste, com concentrações mais elevadas na zona periférica à denominada zona urbana de Ponta Delgada. Isso pode-se dever a uma maior aproximação de locais, aonde existe pecuária, uma vez que o Co é adicionado a dietas alimentares de animais. Para o Cr, Cu e Ni, a partir do estudo da sua distribuição nos solos não se conseguiu distinguir uma nítida distribuição geográfica preferencial destes, identificando-se apenas a presença de três locais, para o Cr e Cu, e um ponto, no caso do Ni, aonde as concentrações destes são mais elevadas. A presença das concentrações mais elevadas nestes locais de Cr e Cu, sugerem contaminação antrópica, com origem no tráfego rodoviário intenso nestes locais, devido ao desgaste de componentes dos veículos (travões, motor e estrutura) que contêm Cr e Cu. Não se conseguiu determinar a origem da concentração elevada de Ni de um dos locais em análise. Pelo contrário, do estudo da distribuição do Pb e Zn nos solos conseguiu-se distinguir uma nítida distribuição geográfica preferencial destes, com as suas concentrações a serem

superiores na zona mais urbana de Ponta Delgada, nomeadamente em zonas junto à rede viária, onde o tráfego rodoviário é intenso e onde os veículos circulam há muitos anos, compreendendo o período em que a gasolina ainda continha Pb. A origem destas concentrações elevadas de Pb e Zn resultaram principalmente da combustão do Pb e do desgaste dos pneus, no caso do zinco, e ainda do desgaste do pavimento asfaltado que contém Pb e Zn. Conclui-se portanto, que a variabilidade espacial é um bom indicador da qualidade dos solos dessa zona urbana.

A correlação linear entre as concentrações de Pb e Zn ($r = 0,802$), justifica claramente que o tráfego rodoviário é a principal fonte antropogénica de contaminação por estes elementos nos solos estudados. Em relação, às concentrações destes elementos seria interessante num estudo futuro, fazer a comparação entre as concentrações nos solos à superfície, onde por norma deverão existir maiores concentrações de metais pesados, e em profundidade, assim como, comparar valores de acordo com a distância às fontes de origem de contaminação, como por exemplo distância às estradas com tráfego rodoviário.

As concentrações de Co nos solos da zona urbana de Ponta Delgada encontram-se todas abaixo dos níveis de referência em solos urbanos e de protecção para a saúde humana e como tal, o Co é o único dos metais aqui estudados que não oferece perigo para a Saúde Pública. Já relativamente ao Cr, Cu, Ni, Pb e Zn não se pode tirar a mesma conclusão, uma vez que alguns locais dos solos estudados apresentam concentrações destes metais que se encontram acima dos níveis de referência em solos urbanos e de protecção para a saúde humana, variando em número, de acordo com os valores de referência que são analisados. Assim sendo, as concentrações de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn registadas nestes solos poderão causar efeitos deletérios em seres humanos, se medidas de descontaminação dos solos não forem efectuadas e se houver exposição humana crónica ou aguda por ingestão, inalação ou absorção cutânea aos metais pesados presentes estes solos.

Diversos efeitos sobre a saúde resultantes de elevadas concentrações destes metais pesados estão demonstrados. Por exemplo, o Pb, Cu e Zn em concentrações elevadas, podem causar profundas alterações bioquímicas no corpo e afectar o sistema nervoso central, podendo no caso, do Pb, afectar fortemente o desenvolvimento cognitivo de crianças, pela tendência de diminuição do nível de hemoglobina no sangue, e no caso, do zinco, aumentar a formação de placas degenerativas no cérebro dos doentes com Alzheimer. As crianças são tidas como mais vulneráveis à exposição ao chumbo do que os adultos, porque possuem processos cinéticos e metabólicos diferenciados. O Cr, o Ni e o Pb podem ser carcinogénicos. São exemplos disso, a exposição a Cr (VI) por ingestão, através da formação de espécies

reactivas de oxigénio e intermediários reactivos que podem reagir e causar danos no DNA, levando a cancro, a inalação de partículas ultrafinas de Ni e sua difusão mais rápida no interstício pulmonar, aumentando o risco de cancro dos pulmões, e a exposição ao chumbo uma vez que este pertence ao grupo dos elementos antagónicos de selénio, interagindo com o Se e abolindo o seu efeito anti-cancerígeno, e também por exposição crónica pode acelerar as taxas de crescimento de tumores.

Muitos outros exemplos de doenças resultantes da exposição a concentrações elevadas destes metais por ingestão, inalação e absorção percutânea são referidos na bibliografia, sendo portanto, muito importante que as entidades competentes tomem medidas preventivas relativas à contaminação dos solos de Ponta Delgada, sugerindo-se a descontaminação dos solos com elevadas concentrações de determinados metais pesados e ainda a redução das fontes de contaminação, como por exemplo a limitação do tráfego rodoviário em certos locais críticos de contaminação.

Futuramente, sugere-se um estudo para actualização dos valores encontrados das concentrações dos metais pesados, fazendo-se a comparação entre os valores obtidos. Seria igualmente importante introduzir novas variáveis que permitam compreender melhor os valores encontrados, como por exemplo a determinação dos valores da capacidade de troca catiónica e das concentrações de óxidos de Fe, Mn e Al, assim como fazer uma análise estatística das diferenças obtidas nos solos à superfície e em profundidade. Num futuro estudo também deveria ser realizada a extracção selectiva sequencial das amostras, permitindo a determinação da repartição dos metais pesados pelas diversas fases sólidas.

9. BIBLIOGRAFIA

- Agostinho, J. (1938a) - Clima dos Açores (1º parte). *Açoreana*, 2: 35-65.
- Agostinho, J. (1938b) - Clima dos Açores (2º parte). *Açoreana*, 2: 107-118.
- Agostinho, J. (1940) - Clima dos Açores (3º parte). *Açoreana*, 2: 160-173.
- Agostinho, J. (1941) - Clima dos Açores (4º parte). *Açoreana*, 2: 224-267.
- Agostinho, J. (1942) - Clima dos Açores (5º parte). *Açoreana*, 3: 49-73.
- Agostinho, J. (1948) - Clima dos Açores; contribuição para o estudo da sua variação secular. *Açoreana*, 4: 263-266.
- Alatise, O.I. & Schrauzer, G.N. (2010) – Lead Exposure: A Contributing Cause of the Current Breast Cancer Epidemic in Nigerian Women. *Biol Trace Element Res*, 136: 127-139.
- Almeida, C.A.C. & Romariz, C. (1988) – Aspectos quantitativos da drenagem superficial no Algarve (Portugal). *Geolis*, 2: 110-114.
- Amaral, A.F., Cruz, J.V., Cunha, R.T. & Rodrigues, A.S. (2006). Baseline levels of metals in volcanic soils of the Azores (Portugal). *Soil & Sediment Contamination* 15: 123-130.
- Bell, F.G. (1998) – *Environmental Geology. Principles and Practice*. Ed. Blackwell Science, Oxford, 594 pp.
- Bennett, M.R. & Doyle, P. (1997) – *Environmental Geology. Geology and the Human Environment*. Ed. Wiley & Sons, Chichester, 501 pp.
- Bettencourt, M.L. (1979) - *O clima dos Açores como recurso natural, especialmente em agricultura e indústria de turismo*. O Clima de Portugal, 18, INMG, Lisboa, 103 pp.
- Borges, P.A. (1995) – *Contribuição para o conhecimento geológico do litoral sul de São Miguel (Açores)*. Provas de Prog. Carr. Inv., Universidade dos Açores, 168 pp.
- Brito, R.S. (1955) – A ilha de São Miguel. Estudo geográfico. *Centro de Estudos Geográficos*, Lisboa, 214 pp.
- Cachada, A. F. O. (2007). *Geoquímica e Qualidade Ambiental de Solos Urbanos*. Tese de Mestrado em Geoquímica. Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, 155 pp.
- Callender, E. (2005). *Heavy metals in the Environment – Historical trends*. In: Lollar, B.S. (ed.), *Environmental Geochemistry, Treatise on Geochemistry*, Vol. 9, Elsevier-Pergamon, Oxford: 67-105.
- Carvalho, A.M.G. (2006) – *Geologia Sedimentar. Rochas Sedimentares*. Volume III. Editora Âncora, Lisboa, 332 pp.

- CCME, (1999) - *Canadian Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health*. Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME), Winnipeg.
- CCME, (2006) – *Canadian Environmental Quality Guidelines Summary Table*. Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME), Winnipeg.
- Coutinho, R.M. (1990) - *Estudo hidrogeológico do maciço das Sete Cidades*. Dissertação para a obtenção do Grau de Mestre em Geologia Económica e Aplicada pela FCUL. FCUL, Lisboa, 134 pp.
- Cruz, J.V. (1999) – Monitorização e controlo de aterros sanitários. *Relatório Técnico-Científico 28/DGUA/99*, Ponta Delgada, 31 pp.
- Ferreira, D.B. (1980) - Contribution à l'étude des vents et de l'humidité dans les îles centrales de l'archipel des Açores, *Centro de Est. Geográficos*, 2 vol., Lisboa, 329 pp.
- Ferreira, D.B. (1981a) - Les mécanismes des pluies et les types de temps de saison fraîche aux Açores. *Finisterra*, 16: 15-61.
- Ferreira, D.B. (1981b) - Les types de saison chaude aux Açores. *Finisterra*, 16: 231-260.
- Ferreira, T.J.L. (2000) – *Caracterização da actividade vulcânica da ilha de São Miguel (Açores): vulcanismo basáltico recente e grau de desgaseificação. Avaliação de riscos*. Dissertação para a obtenção do grau de Doutor em Geologia, Universidade dos Açores, Ponta Delgada, 248 pp.
- Forjaz, V.H. (1984) – *S.Miguel volcanostratigraphic sketch*. Dep.Geociências, Univ. Açores, Ponta Delgada, 1 pp.
- Garcia-Guinea J., Correcher, V., Recio-Vasquez, L., Crespo-Feo, E., Gonzalez-Martin & R., Tormo, L. (2009). Influence of accumulation of heaps of steel slag on the environment: determination of heavy metals content in the soils. *Anais da Academia Brasileira de Ciências* 82: 267-277.
- Horton, R.E. (1945) – Erosional development of stream and their drainage basins: hydrophysical approach to quantitative morphology. *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 56: 275-370.
- Hough, R.L., Beward, N., Young, S.D., Crout, N.M.J., Tye, A.M., Moir, A.M. & Thornton, I. (2004) – Accessing Potential Risk of Heavy Metal Exposure from Consumption of Home-Produced Vegetables by Urban Populations. *Environmental Health Perspectives*, 112 (2): 215-221.
- Instituto Nacional de Estatística (2011) – *Censos 2011 (Resultados provisórios). Recenseamento geral da população e da habitação*, Portugal, 145 pp.
- Langmuir, D. (1997) – *Aqueous environmental geochemistry*. Ed. Prentice-Hall, New Jersey, 600 pp.

- Lourenço, R. W. & Landim, P. M. B. (2005). Mapeamento de áreas de risco à saúde pública por meio de métodos geoestatísticos. *Cad. Saúde Pública*, Rio de Janeiro, 21: 150-160.
- Madrid, L., Díaz-Barrientos, E. & Madrid, F. (2002). Distribution of heavy metal contents of urban soils in parks of Seville. *Chemosphere*, 49: 1301–1308.
- Mattos, R.C.O.C., Carvalho, M.A.R., Mainenti, H.R.D., Junior, E.C.X., Sarcinelli, P.N., Carvalho, L.B.V., Borges, R.M., Quitério, S.L., Nogueira, S.M., Costa, I.C. & Alves, M.F.M. (2009) – Evaluation of risk factors related to lead exposure in children and adolescents from Rio de Janeiro. *Ciência & Saúde Colectiva*, 14 (6): 2039-2048.
- Moore, R. (1991) - *Geologic map of São Miguel, Azores*. U.S.G.S. Miscellaneous Investigations Series Map I-2007, 1 folha.
- Oliveira, R.C.B. & Marins, R.V. (2011). Dinâmica de Metais-Traço em Solo e Ambiente Sedimentar Estuarino como um Factor Determinante no Aporte desses Contaminantes para o Ambiente Aquático: Revisão. *Revista Virtual de Química*, 112 (2): 88-102.
- Plumlee, G.S. & Ziegler, T.L. (2005). *The medical geochemistry of dusts, soils and other earth materials*. In: Lollar, B.S. (ed.), *Environmental Geochemistry, Treatise on Geochemistry*, Vol. 9, Elsevier-Pergamon, Oxford, 263-310.
- Ricardo, R.P., Madeira, M.A.V., Medina, J.M.B., Marques, M.M. & Shanches Furtado, A.F.A. (1977) – Esboço pedológico da ilha de S.Miguel (Açores). *Anais do Inst. Sup. Agronomia*, 37: 275-385.
- Rodrigues, R.J.R. (1995) – *Hidrologia de ilhas vulcânicas*. Dissertação apresentada a concurso para Investigador Auxiliar, LNEC, Lisboa, 397 pp.
- Roseiro, C.M.D. (2002) – *Poluição causada pelo tráfego rodoviário nos solos e nas águas subterrâneas; um caso de estudo na EN10 – Recta do Cabo*. Dissertação para a obtenção do Grau de Mestre em Geologia Económica e Aplicada pela FCUL. Lisboa, 227 pp.
- Saint-Laurent, D., Hahni, M., Saint-Laurent, J. & Baril, F. (2010) – Comparative Assessment of Soil Contamination by Lead and Heavy Metals in Riparian and Agricultural Areas (Southern Québec, Canada). *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 7: 3100-3114.
- Secretaria Regional do Ambiente e do Mar (2007) - *Carta de ocupação do solo da Região Autónoma dos Açores, na escala 1:50000*. Elaborada no âmbito do projecto “Sinergia e Cooperação na Gestão do Solo da Região Macaronésia” (SUEMAC), aprovado pelo programa comunitário INTERREG III-B (200-2006), Açores – Madeira – Canárias.
- Secretaria Regional do Ambiente e do Mar (2011) – *Relatório do Estado do Ambiente dos Açores 2008-2010. Transportes*. Governo dos Açores, Açores, 6pp.

- Silva, M.C.R. (2003). *Impacto Ambiental da Actividade Agrícola e Industrial na Várzea de Loures: Hidrosfera e Pedosfera*. Dissertação para a obtenção do grau de Doutor em Geologia, na especialidade de Geoquímica. Universidade de Lisboa, Lisboa, 338 pp.
- Sing, D. & Sing, C.F. (2010) – Impact of Direct Soil Exposures from Airbone Dust and geophagy on Human Health. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 7: 1205-1223.
- Suguo, K. (1980) – *Rochas Sedimentares: Propriedades, Génese, Importância Económica*. Editora Edgard Blucher Ltda., Brasil, 500 pp.
- Tchobanoglous, G., Theisen, H. & Vigil, S.A. (1993) – *Integrated solid waste management. Engineering principles and management issues*. Ed. Mcgraw-Hill, New York, 978 pp.
- Thornthwaite, C.W. (1948) - An approach toward a national classification of climate. *Geogr. Review*, 38: 55-94.
- Zbyszewski, G. (1961) - Étude géologique de l'île de S.Miguel (Açores). *Comun. Serv. Geol. Portugal*, 45: 5-79.
- Zbyszewski, G., Ferreira, O.V. & Assunção, C.T. (1959) - Carta Geológica de Portugal; notícia explicativa da folha “A” da ilha de São Miguel (Açores). *Serv. Geol. Portugal*, Lisboa, 22 pp.
- Zbyszewski, G., Moitinho d’Almeida, F., Ferreira, O.V. & Assunção, C.T. (1958) - Carta Geológica de Portugal; notícia explicativa da folha “B” da ilha de São Miguel (Açores). *Serv. Geol. Portugal*, Lisboa, 37 pp.