GEOLOGIA E SAÚDE

Gianni Cortecci
Professor de Geoquímica do Dipartimento di Scienze della Terra e Geologico-Ambientale, Università degli Studi di Bologna

Tradução de Wilson Scarpelli, São Paulo, Brasil (wiscar@attglobal.net)

1. **INTRODUÇÃO**

Foi constituído recentemente um grupo internacional de trabalho de nome COGEOENVIRONMENT (Ciências Geológicas para Planejamento Ambiental), que considera "Geologia e Saúde" uma nova disciplina, adequada para avaliação dos efeitos de fatores ambientais na saúde do homem e de animais. Trata-se de ferramenta necessariamente multidisciplinar, com forte participação das Ciências Geológicas e das Ciências Médicas. No campo das Ciências Geológicas, é grande a participação da Geoquímica, cujo papel aumenta proporcionalmente às intervenções do homem no meio ambiente. Com referência à saúde, a geoquímica se caracteriza como Geoquímica Médica, aparecendo uma nova figura profissional, a do Geoquímico Médico. A tarefa do Geoquímico Médico é, fundamentalmente, a de estudar a composição química das rochas, do solo, das águas, dos sedimentos fluviais e a vegetação, sempre tendo em vista a incidência de doenças relacionadas às áreas estudadas e interagir eficientemente com o médico e particularmente com o epidemiologista. Entre as “doenças geoquímicas” mais abundantes do planeta, concentrando-se principalmente nas áreas sub-desenvolvidas, estão a fluoração dental e esquelética o aumento da tiróide, a podocondiose (elefantíase não filárica), e toda uma série de patologias causadas pela maior presença de elementos e produtos químicos tóxicos ou pela escassês de elementos e compostos essenciais à boa saúde. Especial consideração merece a geoquímica médica do arsênio, o qual ocorre na natureza associado a sulfetos metálicos e a alguns óxidos e argilas. Constitui questão prioritária em vários países, em alguns dos quais já estando documentada a contaminação de águas por As. Depois das doenças cardiovasculares, o câncer representa a maior patologia em crescimento na sociedade industrializada. As pesquisas sobre o câncer baseiam-se essencialmente em hipóteses que consideram que todas as formas de carcinoma são causadas (até prova contrária) por fatores ambientais. Dessa forma, o geoquímico tem importante papel na etiologia do cancer. Mencione-se apenas os efeitos carcinogênicos no estômago e esôfago das concentrações excessivas de nitratos em águas contaminadas por restos orgânicos animais e por fertilizantes. A transferência de nitratos do ambiente à corrente alimentar, até alcançar o homem, constitui campo fascinante e estimulante ao geoquímico médico. De forma ampla, a compreensão do percurso geoquímico dos elementos, sejam essenciais, neutros ou tóxicos, da geosfera à biosfera, representa importante desafio para geoquímicos e biólogos. A contribuição das Ciências Geológicas no campo dos problemas de saúde não se limita à Geoquímica, alcançando também outras áreas, principalmente a Mineralogia, a Geomorfologia e a Hidrogeologia. Os perfis dos solos e as composições químicas dos solos e das águas são controlados pela mineralogia das rochas e dos sedimentos, afetados pelo intemperismo, pelos escorregamentos por

gravidade, além dos efeitos erosivos de água corrente e ventos, dependendo, portanto, de interações entre a água, as rochas e os minerais. O presente texto foi idealizado e escrito para motivar os jovens para a Geologia e para as Ciências da Terra. Constitui-se de uma parte inicial de caráter geral, seguido de uma parte descritiva de alguns casos.

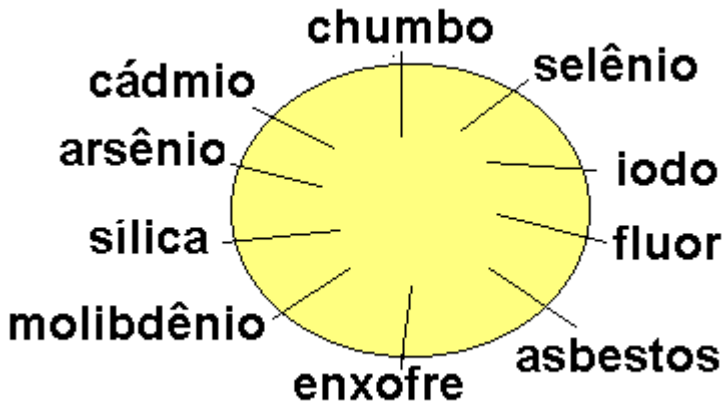
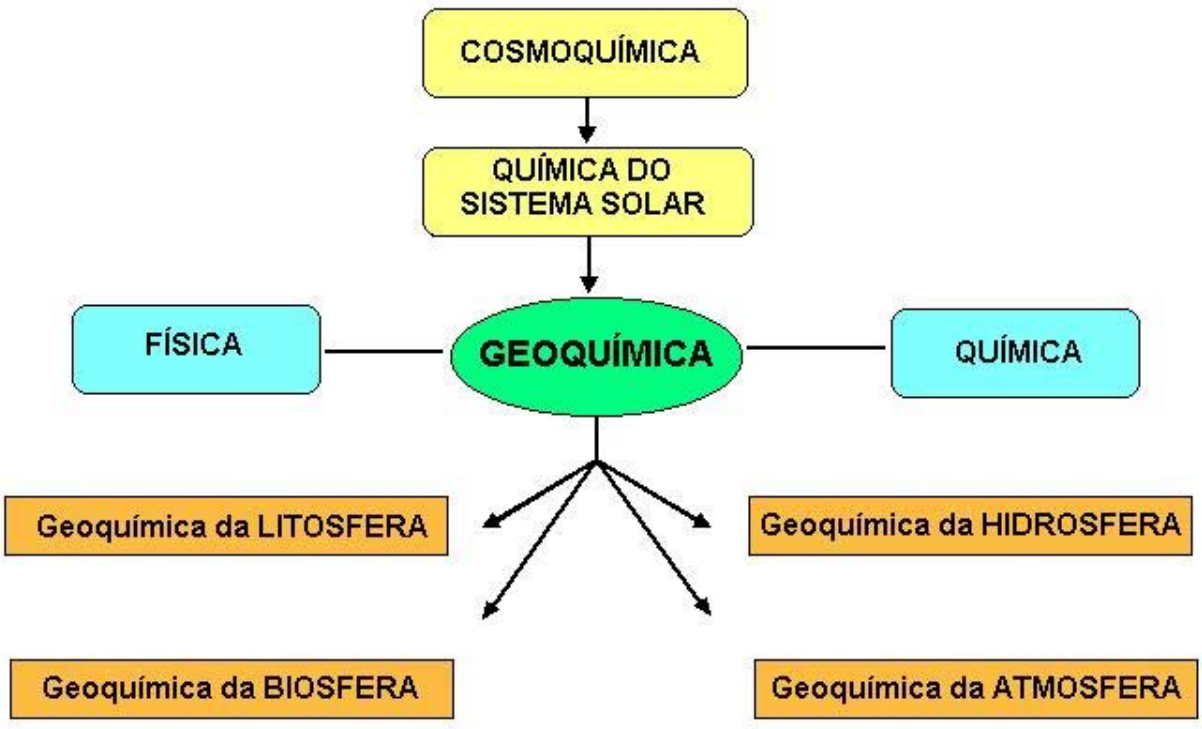


Fig. 1 – O geólogo médico, nova atividade profissional.

2. O QUE É GEOQUÍMICA ?

A Geoquímica é uma das Ciências da Terra que constituem o corpo da Geologia. Estuda a distribuição de elementos e isótopos nos vários compartimentos orgânicos e inorgânicos do planeta, em superfície e em profundidade, objetivando definir (1) a origem dos elementos químicos nas rochas, sedimentos, solos, águas e vegetação, (2) a idade e ambiente genético de sistemas fósseis e (3) processos responsáveis pela distribuição dos elementos, quantificando seus efeitos. A disciplina é muito diversificada em sub-setores muito especializados (Fig. 2).



0Fig.2. A Geoquímica e suas principais articulações com outras disciplinas.

Os objetivos e os diagnósticos de potencialidade distinguem a Geoquímica Ambiental da Química. A Geoquímica Ambiental possui as ferramentas capazes de discriminar, nos vários sistemas (solos, rios, lagos, atmosfera de cidades e artigos manufaturados), as contribuições químicas de origem natural das de origem antrópicas, contribuindo para o reconhecimento dos mecanismos de transferência dos elementos essenciais e dos tóxicos da geosfera (litosfera, hidrosfera e atmosfera) à biosfera. As aplicações da Geoquímica em pesquisas médicas e na proteção da saúde humana são complexas e normalmente adequadas.

3. O QUE É GEOMEDICINA ?

A conexão entre as Ciências da Terra e a Medicina, representada pela associação entre Geologia e Saúde, pode ser sintetizada como Geomedicina. Embora usado desde 1931, só recentemente este nome adquiriu o significado agora empregado, com uma demora de décadas devido a sua natureza complexa e interdisciplinar. A Geomedicina pode ser definida como a ciência que se ocupa de fatores ambientais exteriores que influenciam a distribuição geográfica de problemas patológicos e nutricionais que condicionam a saúde de homens e animais. Os fatores "interiores" não são incluídos na Geomedicina e são objeto da Medicina do Trabalho. Entre os fatores exteriores, os climáticos influenciam fortemente a qualidade ambiental, condicionando as composições mineralógicas e químicas dos solos e das águas. A Fig. 3 mostra variações de águas de sub-solo em várias situações de pluviosidade e temperatura, variando conforme a latitude.

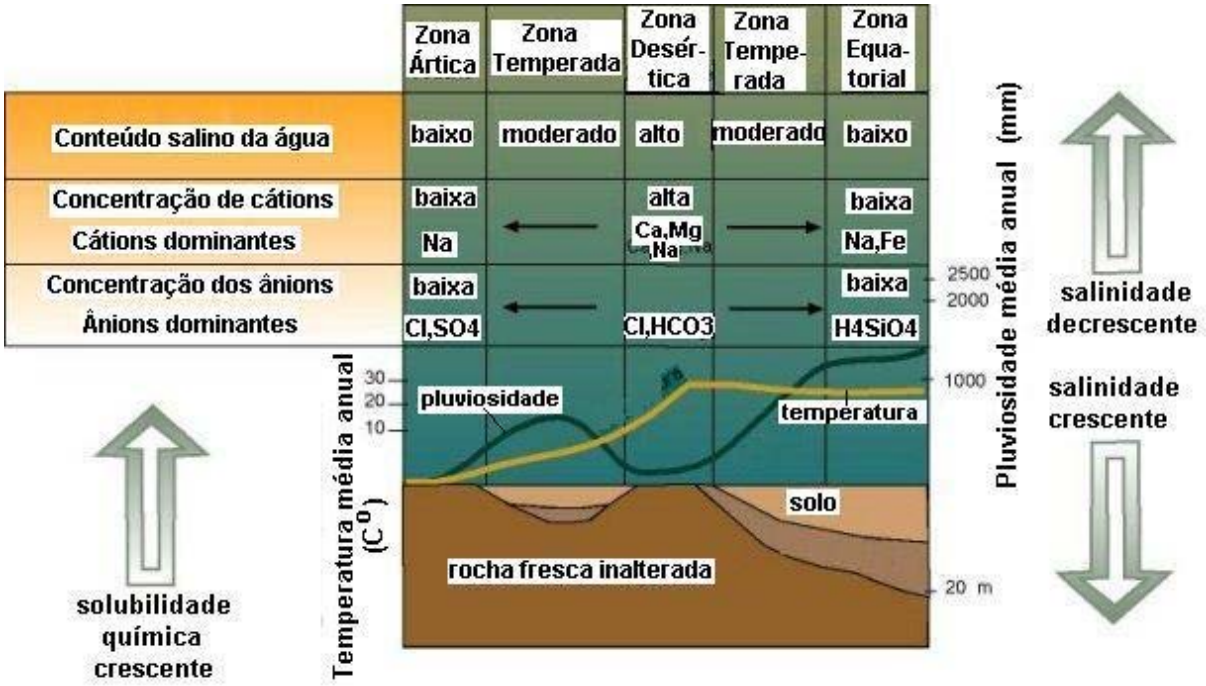


Fig.3. Composição química predominante das águas de subsolo sob várias situações climáticas.

A Geomedicina, e com ela a Geoquímica Médica, começou a partir de observações de que algumas doenças ocorriam de forma preferencial em algumas regiões, porém somente desenvolveu-se após a aquisição da base científica que permitiu estudos de causa-e-efeito entre os fatores

ambientais e problemas de saúde. São clássicas as conexões conhecidas há muito tempo entre a saúde e deficiência ou excesso de elementos como I, F, Se e As. Solos e águas deficitárias em iodo são responsáveis pelo aumento da tiróide em milhões de pessoas em países do terceiro mundo. Na China, milhões de pessoas sofrem de fluorose dental devido a excesso de fluor nas águas consumidas. Deficiências de Se em solo têm correlação positiva com incidência de miocardite. Excesso de As em águas bebidas desenvolve feridas generalizadas e fenômenos de carcinogênese. Águas meteóricas representam soluções diluídas fracas, ligeiramente ácidas, com pH ao redor de 5,5. A interação dessas águas com sulfetos de ferro (pirita FeS_2, pirrotita Fe_nS_{n-x} ou calcopirita $FeCuS_2$), em locais de mineração desses sulfetos, aumenta muito a sua acidez. A água, mais ácida, ataca mais as rochas e os minerais, aumentando a porcentagem de metais pesados com potencial tóxico em solução, criando condições para surgimento de solos e águas tóxicos.

- oxidação de pirita $4FeS_2$ (pirita) + $15O_2 + 8H_2O$ > $2Fe_2O_3$ (limonita) + $8SO_4^{2-} + 16H^+$

- dissolução de silicato $2KalSi_3O_8$ (feldspato) + $9H_2O + 2H^+$ > $Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 2K^+ + 4H_4SiO_4$ (caolinita)

- dissolução de calcário $CaCO_3 + H_2O + 2H^+$ > $Ca_2^{2+} + 2HCO_3$

A presença de material em suspensão influencia a qualidade química das águas que ocorre por adsorção, absorção e dessorção de íons. Minerais argilosos (montmorillonita, illita, caolinita) e matéria orgânica são muito eficientes no transporte em suspensão. O transporte dos íons em solução pode ocorrer como complexos orgânicos ou como moléculas inorgânicas de óxidos, carbonatos ou sulfatos. O exemplo do urânio é mostrado na Fig. 4, cujo estado químico em solução depende das condições de oxidação e redução do meio.

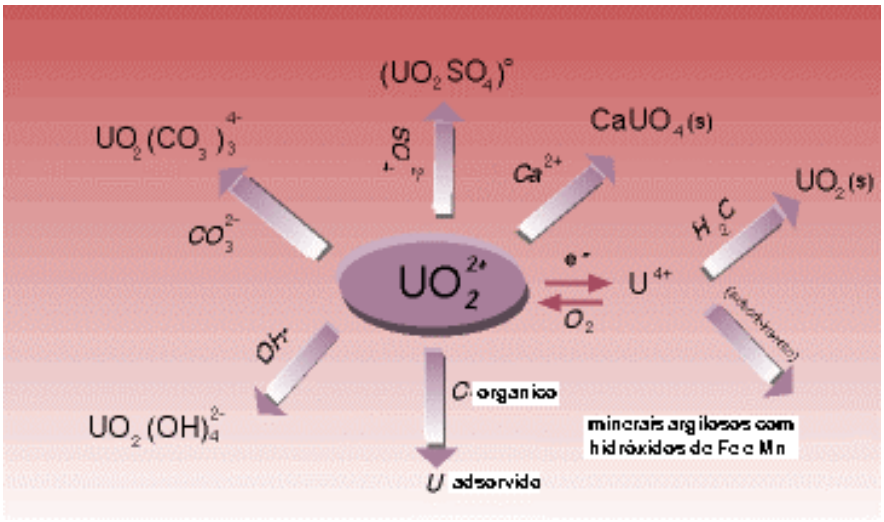


Fig.4. Especiação e comportamento geoquímico do urânio (U) em ambiente aqüoso oxidante a redutor. (CO_3) = carbonato; (SO_4) = sulfato; (UO_2) = óxido; U^{4+} =íon em solução; (s) = mineral; O_2 = oxigênio molecular; e- = elétron.

4. GEOQUÍMICA E SAÚDE

"Os elementos traços são mais importantes para a vida que as vitaminas. São mais críticos porque não podem ser sintetizados mas têm que ocorrer no ambiente em faixas de concentrações muito limitadas. Representam o sol surgindo sobre a terra e o mar e sem ele a vida cessaria" (da Crounse et al., 1983).

Nem todos e nem só os elementos traços são essenciais para a vida, mas sem dúvida são mais numerosos e, em situações, alguns podem ser mais importantes que os elementos mais comuns. Considerando as necessidades vitais, os elementos podem ser divididos em macronutrientes essenciais (~100 mg/dia: Ca, Cl, Mg, P, K, Na, S) e micronutrientes essenciais (10 mg/dia: Cr, Co, Cu, F, I, Fe, Mn, Mo, Se, Zn, e possivelmente Ni, Si, Sn, V). Assim se contrapõem elementos maiores e traços, devendo-se ter cautela nas definições de necessidades e de caracterizações de toxicidade. Conforme P.A. Paracelso (1493-1541): "Todas as coisas são venenosas e nada é venenoso; é só uma questão de dosagem", conforme mostra a Fig. 5.

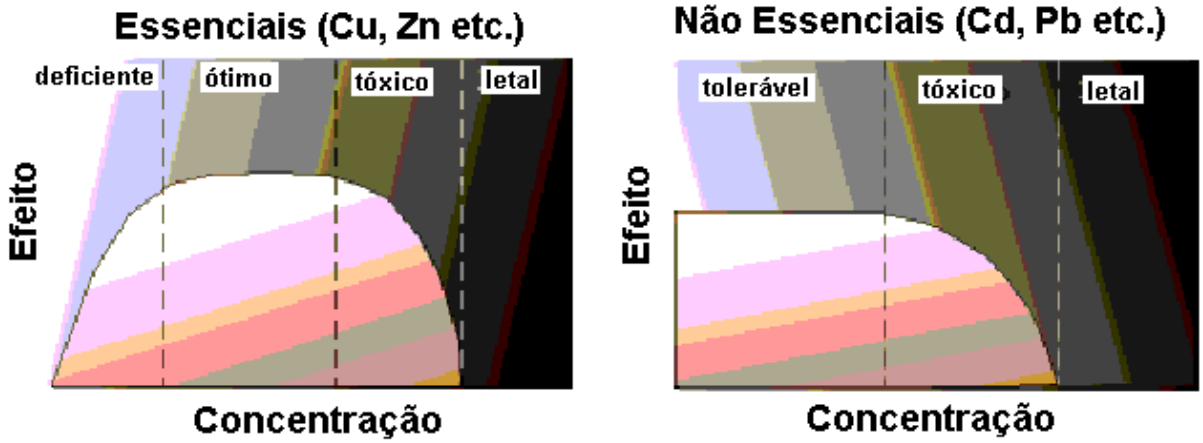


Fig. 5. Os benefícios e malefícios à saúde de elementos essenciais e não essenciais, em função da dosagem.

As relações entre ambiente e a corrente alimentar humana são controladas por fatores geológicos (litologia e mineralogia das rochas, o tempo e o clima) e processos geoquímicos relevantes, controladores da transferência dos elementos ao solo, às plantas e aos homens, considerando a passagem "intermediária" pelos animais. O grau de alteração meteórica é maior para rochas ígneas que para rochas metamórficas e sedimentares. No solo, a distribuição dos elementos é influenciada pelas argilas (minerais hidratados de Al_2O_3 e SiO_2) e pela intensidade de alteração. Entre as argilas, formam-se inicialmente as do grupo das esmectitas, seguidas pelas do grupo da caolinita e, finalmente, por gibbsita (Al_2O_3). No nível das esmectitas o solo é rico em elementos traços pesados. Com a continuidade intempérica e transformação das argilas, o teor desses elementos diminui com o tempo, eventualmente transformando "esterilizando" o solo. Os elementos nutritivos contidos nas esmectitas são facilmente disponíveis para as plantas, controlando a fertilidade do solo. A disponibilidade de elementos torna-se menor com a gradual enriquecimento em hidróxidos de Fe-Mn-Al, que absorvem elementos nutritivos e essenciais e também elementos indesejáveis ou não essenciais. Em solos lateríticos, ricos nesses hidróxidos, a

disponibilidade de elementos essenciais é baixa, com influência negativa nos cultivos e na saúde humana e animal. Quanto ao potássio, elemento importante para as culturas e fertilidade dos solos, sua disponibilidade desenvolve-se conforme Na Fig. 6.

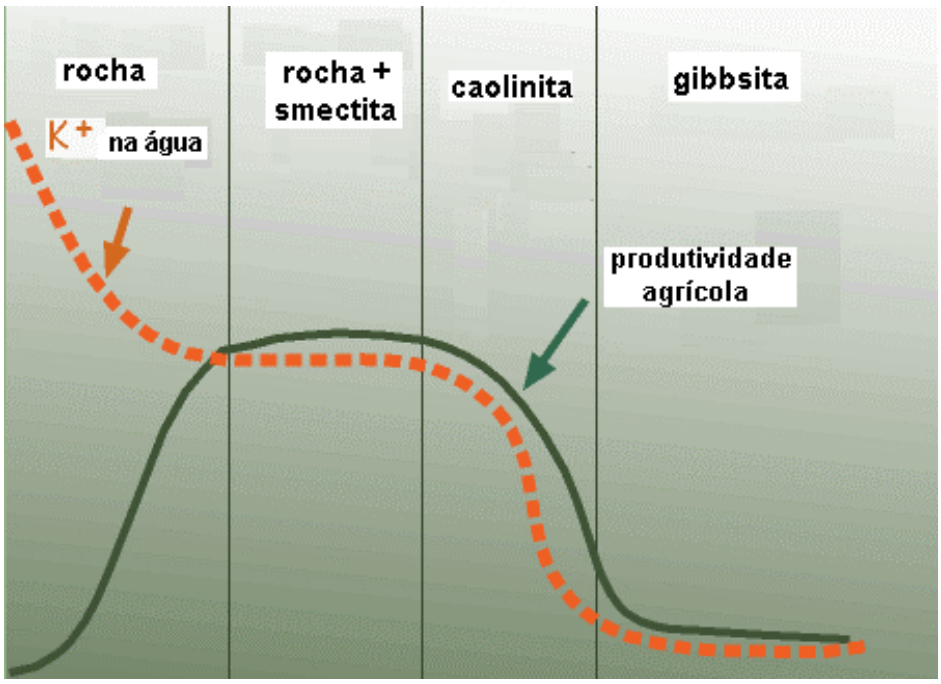


Fig. 6. Formação e evolução temporal do solo mostrada pelas variações mineralógicas e pela concentração de potássio em solução (K^+)

A conexão entre a geoquímica ambiental e a corrente alimentar é exemplificada na Fig. 7, seguindo as seguintes equações.

- (fertilidade agrícola crescente)
  rocha + H_2O > esmectita + H_4SiO_4 + K^+ + Na^+ + Mg^{2+} + Ca^{2+} etc.

- (máxima fertilidade agrícola máxima do solo)
  esmectita + soluções + vegetação > vegetais com Mg,K,Fe,Mn,Cu,Zn

- (fertilidade agrícola decrescente)
  esmectita + H_2O > caolinita + soluções com
  K^+, Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} etc..

- (mímima fertilidade agrícola do solo)
  caolinita + H_2O > gibbsita + H_4SiO_4

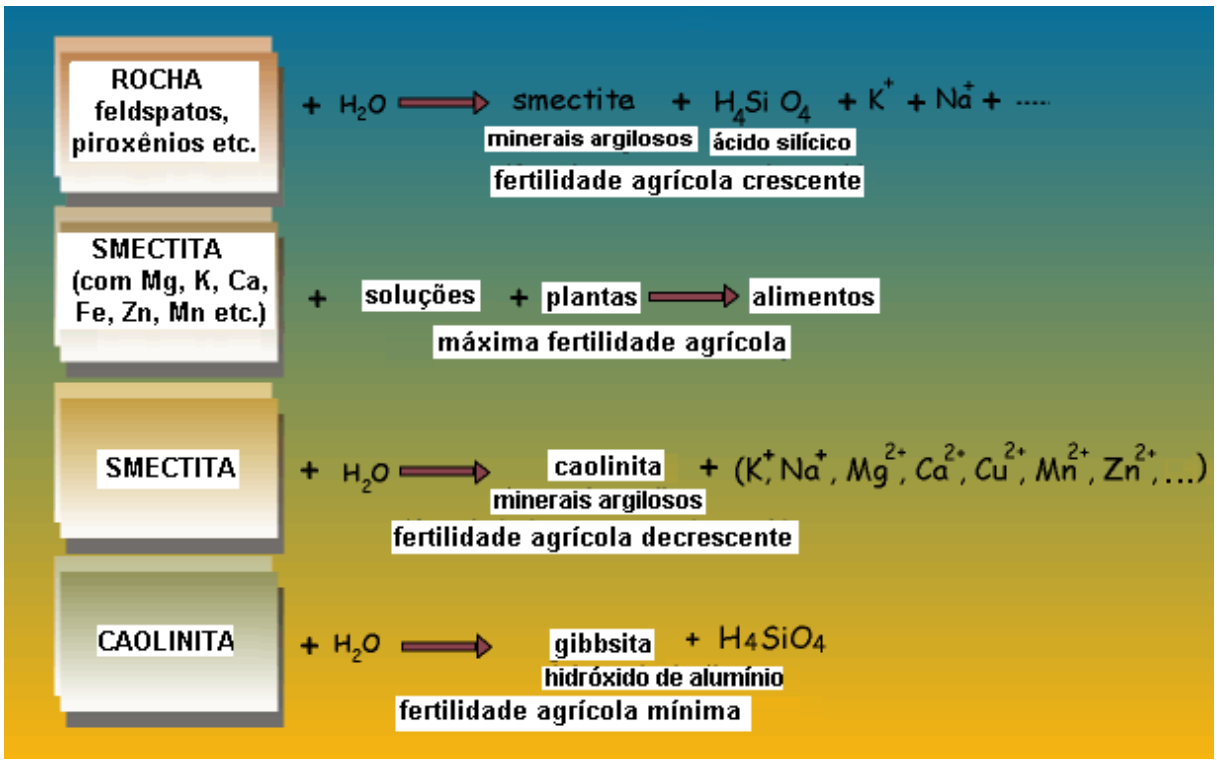


Fig. 7. Variações minerais e geoquímicas da intemperização dos solos e efeitos na produtividade agrícola.

As águas superficiais e subterrâneas representam o mais importante meio de conexão entre a geoquímica das rochas, o solo e a fisiologia humana. A distribuição dos elementos traços em águas subterrâneas é de grande importância nos países em desenvolvimento, onde os habitantes estão em contato e se servindo diretamente das águas e alimentos disponíveis na natureza. Dessa forma, o estudo das migração dos elementos traços interessa muito mais às populações das zonas tropicais e sub-tropicais que às populações dos países desenvolvidos, a maioria em regiões moderadas, as quais têm acesso a alimentos e águas transportados por distâncias consideráveis, além de dispor de dietas alimentares bem variáveis, que evitam doenças geoquímicas. Em suma, o conhecimento da distribuição areal e dos mecanismos de migração dos elementos químicos, especialmente em áreas tropicais, são fundamentais para as pesquisas geomédicas e epidemiológicas.

4.1 DISPONIBILIDADE GEOLÓGICA DOS ELEMENTOS QUÍMICOS

Por geodisponibilidade entende-se a porção do conteúdo total de um elemento ou composto, parte de um material geológico, que pode ser liberada à superfície ou próximo à superfície, por processos mecânicos, físicos ou biológicos. O grau de geodisponibilidade de um elemento numa rocha depende da suscetibilidade dessa rocha à alteração intempérica e à abundância dos minerais que o contém, além de uma série de outros fatores, como a topografia, o clima, a porosidade e permeabilidade das rochas e a estrutura geológica. Por sua vez, a suscetibilidade à alteração é função das propriedades dos minerais (tipos, solubilidades, dimensões, textura, impurezas etc.) e da geoquímica das águas (pH e potencial de redox, concentrações iônicas, especiações atômicas, ligações cinéticas etc.)

4.2 DIFUSIBILIDADE DOS ELEMENTOS QUÍMICOS

Por difusibilidade se entende o grau de dispersão dos elementos por ação de processos físicos. É controlada pela geodisponibilidade, respeitada às características dos minerais (dimensões, formas, densidades), aos agentes erosivos (clima, topografia) e de transporte (ventos, sedimentos de fundo, sedimentos em suspensão).

4.3 MOBILIDADE DOS ELEMENTOS QUÍMICOS

Por mobilidade de uma espécie química se entende sua capacidade de permanecer em solução aquosa após sua dissolução. É controlada fundamentalmente por processos químicos e bioquímicos, a partir das reações com as rochas, sendo influenciada pelas características físico-químicas das soluções e das especiações iônicas. A mobilidade dos elementos quanto a seu potencial iônico (carga e raios iônicos) nos ambientes superficiais é sumarizada na Fig. 8.

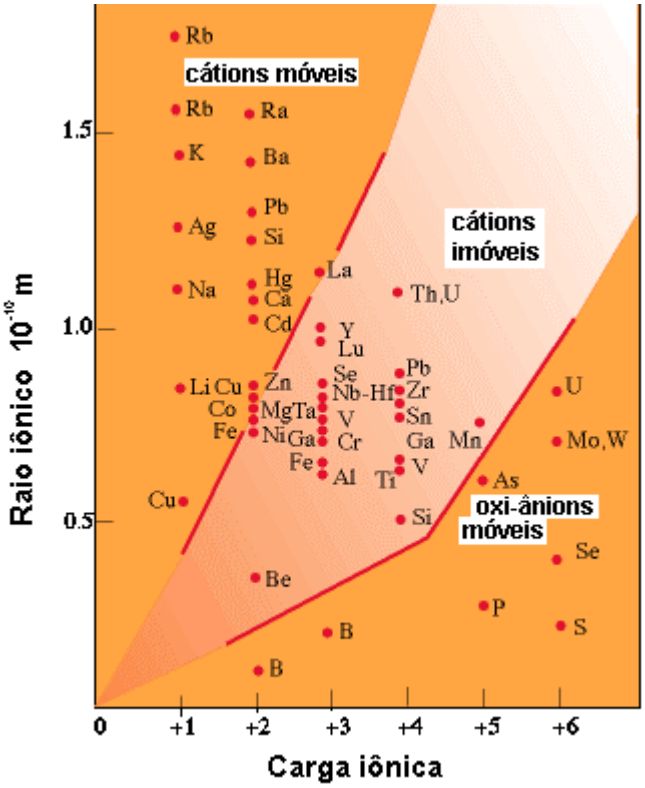


Fig. 8. Mobilidade dos elementos químicos em ambientes superficiais, em função da carga e do raio iônicos

4.4 BIODISPONIBILIDADE DOS ELEMENTOS QUÍMICOS.

Por biodisponibilidade entende-se a porção de uma espécie química que está disponível para ingestão, inalação ou assimilação por um organismo vivo. Normalmente representa uma parte pequena da quantidade inicialmente contida no material geológico, sendo função da geodisponibilidade, da difusibilidade e da mobilidade da espécie química, além de características do organismo vivo. A biodisponibilidade é pré-requisito mas não é determinante para causar toxicidade de um

elemento, a qual somente pode ser proclamada após documentação de efeitos negativos nas funções biológicas dos organismos receptores.

Conexões e relações entre concentrações dos elemento em materiais geológicos e efeitos tóxicos potenciais sobre os organismos são ilustradas na Fig. 9.

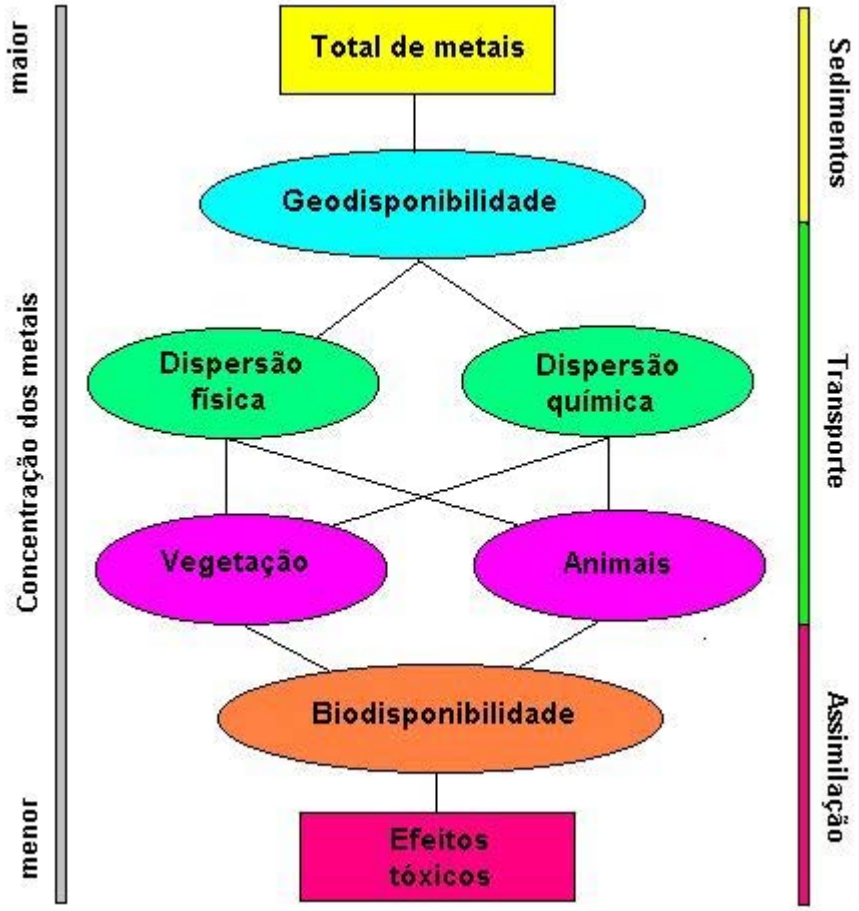


Fig. 9. Relações entre geodisponibilidade dos elementos químicos e efeitos tóxicos sobre os organismos.

5. BIODISPONIBILIDADE E FATORES DE CONTROLE

Como mencionado, uma dieta adequada indica ingestão diária de muitos elementos químicos. A Tabela I, na próxima página, apresenta as doses diárias recomendadas e a ação biológica dos elementos mais recomendados para uma boa saúde.

Efeitos tóxicos nefastos para a saúde humana por parte de elementos químicos, comprovados em estudos epidemiológicos e em experiências de laboratório com mamíferos, inclusive humanos, são apresentados na Fig. 10. Tais efeitos são correlacionáveis diretamente à biodisponibilidade dos elementos e indiretamente a fatores geoquímicos, químicos e biológicos que os influenciam.

Tabela I
Doses diárias recomendadas para boa saúde de uma pessoa adulta.

Elemento	USRDA	Ação Biológica
Ca Cálcio	800 – 1.200 mg	Necessário para fortalecimento de ossos e dentes. Empregado nos mecanismos de contração e relaxamento muscular, na coagulação do sangue, na regulagem da permeabilidade celular e na transmissão de impulsos nervosos.
Cl Cloro	750 – 3.600 mg	Presente sobretudo na forma iônica. Necessário para o balanço hídrico e controle da pressão osmótica. Participa da digestão e assimilação dos alimentos.
Cr Cromo	50 – 200 µg	Importante para o metabolismo dos açúcares. Sintomas de falta de cromo (intolerância a glicose, resistência à insulina, crescimento lento, neuropatia periférica, redução da fertilidade dos espermatozóides) são encontradas em crianças mal-nutridas e indivíduos com diabetes.
Co Cobre	1,55 – 3 mg	Essencial para o metabolismo energético, sendo componente de enzimas oxidantes. Necessário para a síntese da hemoglobina, para funções neuro-cerebrais e para queratização e pigmentação da pele e do cabelo. Sintomas de falta de cobre são osteoporose, deficiência de glóbulos brancos e a redução de defesa imunológica.
F Fluor	1,5 – 4 mg	Presente nos ossos e dentes. Evita cárie dentária e osteoporose.
I Iodo	150 µg	Presente sobretudo na tiróide e como constituinte do hormônio tiroidal. Necessário para controle da temperatura corpórea, o metabolismo, a reprodução e o crescimento.
Fe Ferro	10 – 15 mg	Constituinte da hemoglobina e da mioglobina (molécula que fixa e transporta oxigênio no sangue e nos tecidos) e de complexos enzimáticos. Necessário para a geração de energia a nível celular e para a integridade do sistema imunológico.
Mg Magnésio	280 – 350 mg	Presente principalmente nos ossos. Participa do mecanismo de contração muscular e é indispensável para a ação de numerosos enzimas.
Mn Manganês	2 – 5 mg	Promove o crescimento, o desenvolvimento e as funções celulares. É parte integrante de ossos e cartilagens e fator essencial nas reações enzimáticas que envolvem os metabolismos protéico, lipídico e glucídico.
Mo Molibdênio	75 – 250 µg	Constituinte de enzimas que participam de importantes reações de óxido-redução (oxidação de aldeídos e outros). De certa forma, o papel do Mo é análogo ao do Mn.
P Fósforo	800 – 1.200 mg	Essencial para boa saúde dos ossos e produção de energia. Participa de quase todas as reações químicas que ocorrem no organismo.
K Potássio	2.000 – 3.500 mg	Regula o balanço dos fluidos corpóreos. Atua também nas contrações musculares e na transmissão de impulsos nervosos.
Se Selênio	55 – 70 µg	Tem papel importante na prevenção de algumas doenças cardiovasculares e neoplasias. Evita oxidação por radicais livres, retardando o processo degenerativo de envelhecimento.
Na Sódio	500- 2.400 mg	Tem papel importante na manutenção do equilíbrio hidrossalino do organismo. Atua na transmissão dos impulsos nervosos e no transporte dos metabolitos.
Zn Zinco	12 – 15 mg	Ocorre em todos os tecidos corpóreos, em particular em ossos, músculos e pele. Protege o fígado de danos químicos. Necessário para integridade do sistema imunológico. Regula o crescimento.

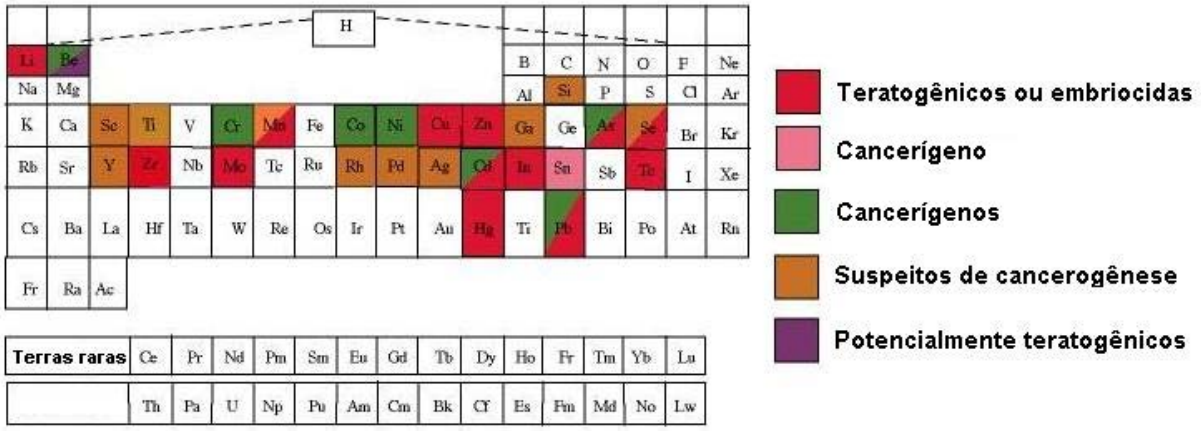


Fig. 10. Elementos químicos com efeitos cancerígenos, teratogênicos e embriocidas.

5.1 **FATORES GEOQUÍMICOS**

Raramente são comprovadas relações não ambíguas entre a concentração total de metais no ambiente e alimentos e a concentração total de metais nos organismos vivos. Conseqüentemente, a biodisponibilidade dos elementos não é função somente de sua concentração nos materiais geológicos, estando claro que essa concentração representa o limite superior de biodisponibilidade. Análises comparadas de metais em sedimentos, águas e tecidos biológicos mostra que a assimilação e acumulação por plantas e animais pode variar consideravelmente de um ambiente para outro. Estudos de impactos ambientais de pilhas de rejeitos de mineração, com As, Pb, Cu, Zn e Cd, mostrou em alguns casos fracas correlações entre teores altos dos metais nos rejeitos e teores baixos em animais selvagens desses locais, enquanto que em outros casos houve clara correlação entre os teores dos rejeitos e os teores de animais e plantas. Na Fig. 11 estão esquematizados os processos geoquímicos ambientais, e biológicos, responsáveis pela redistribuição dos metais em soluções aquosas entre os vários sistemas acumuladores.

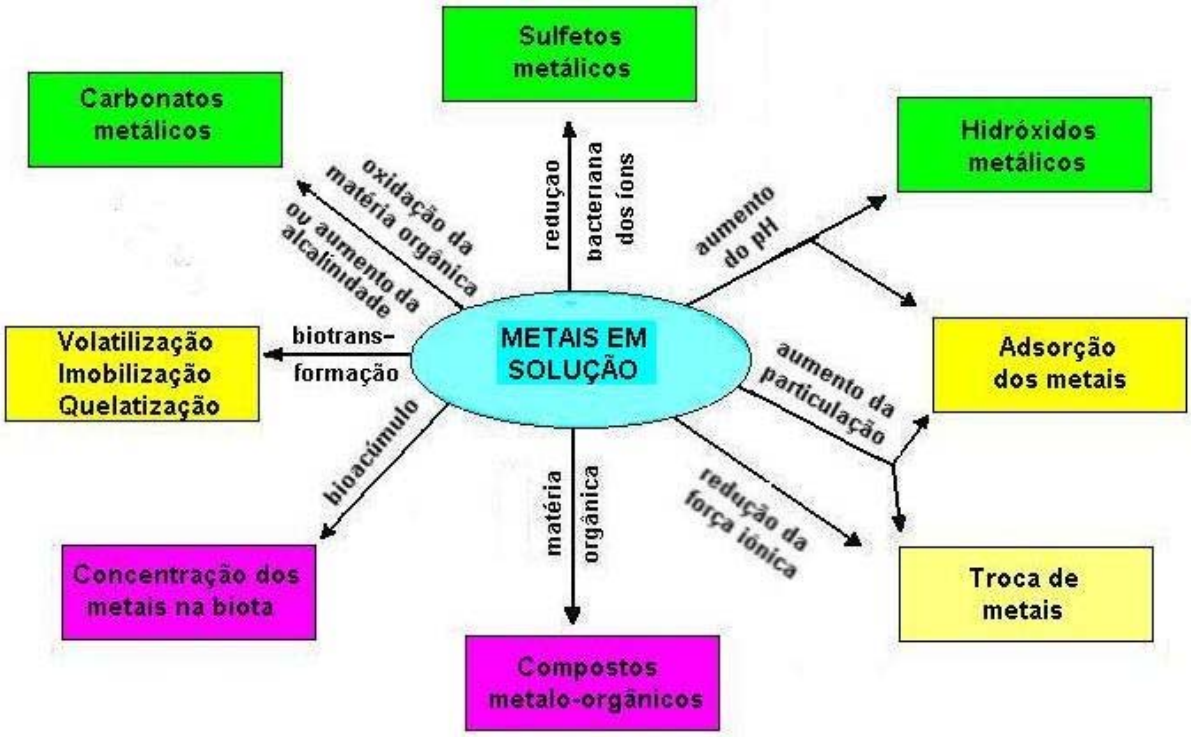


Fig. 11. Redistribuição de metais dissolvidos em água e atuação de processos orgânicos e inorgânicos.

A formação de sais minerais pode favorecer fortemente a biodisponibilidade dos metais. A formação de sais de chumbo é caso exemplar, com disponibilidade aumentando na seguinte ordem:

Pb-carbonato e Pb-oxalato > Pb-acetato > Pb-sulfeto e Pb-sulfato

Em conseqüência, a seqüência de biodisponibilidade pode diferir da relativa à geodisponibilidade, à difusibilidade o à mobilidade de um elemento químico em particular. A biodisponibilidade dos metais ingeridos pelos homens e animais é função das características de solubilidade do mineral ou da substância que os contêm. Todavia, a cinética de solubilização de um composto específico no aparelho digestivo pode ser diferente da observada em laboratório. É interessante o caso dos teores surpreendentemente baixos de chumbo em jovens expostos a solos ricos em chumbo, em áreas de lavra do metal, o que é atribuído a baixa solubilidade dos minerais plumbíferos e ao pH quase neutro das águas da área. Pelo contrário, o nível de chumbo mais elevado observado em jovens de centros urbanos ou na vizinhança de metalurgias deve-se à inalação de chumbo em forma mais “solúvel” para o organismo, correspondendo à tetraetila, intensamente usada até pouco tempo como aditivo à gasolina.

5.2 **FATORES QUÍMICOS**

A composição química das águas e as propriedades específicas dos elementos químicos, condicionam sua biodisponibilidade química para os organismos animais e vegetais e, indiretamente, ao homem. A biodisponibilidade dos cátions, como Al, Cd, Pb e Hg, é maior em águas ácidas que em águas básicas. Assim, nos solos a biodisponibilidade

varia inversamente com a variação de pH. O pH ácido favorece, além da dissolução dos minerais, a manutenção em solução de íons simples, mais facilmente absorvíveis pelos organismos que os complexos iônicos. Ao contrário dos cátions, os metais em forma aniônica (por exemplo, MoO^{4-}) são mais disponibilizados em meio básico. A dureza da água, essencialmente controlada pelo conteúdo de cálcio e magnésio, também influencia sensivelmente a biodisponibilidade e eventualmente a toxicidade dos elementos químicos. Em geral, os metais tornam-se mais tóxicos em águas pouco duras, com menos de 75 mg/L Ca+Mg, provavelmente devido a que com baixas concentrações de cálcio aumenta a permeabilidade da membrana celular para os outros cátions. O estado de oxidação é também importante, como no caso dos íons molibdato (VI) e cromato (VI), os quais são muito mais tóxicos que os íons Mo (II) e Cr (III), e do As, cuja toxicidade aumenta em função do estado de valência, como As (0) < As (III) < As (V). Como já mencionado anteriormente, os efeitos da dieta química sobre o estado de saúde não dependem tanto e somente da geodisponibilidade dos elementos mas particularmente da biodisponibilidade e, em particular, da especiação pela qual um elemento se coloca disponível ao organismo recebedor. As formas químicas e físicas (especiação) de um elemento, seja nas águas, nos sedimentos ou nos solos, depende de uma série de fatores ambientais, como o pH, as condições de redox, a tipologia e a disponibilidade de agentes complexantes, a formação de complexos e atuação de processos biogeoquímicos. Em solução aquosa, a biodisponibilidade do cobre para as raízes das plantas depende fortemente da especiação do elemento com moléculas ligantes orgânicas, como a glicina (gly) e o EDTA.

biodisponibilidade $[Cu(OH)_2]^{2+}$ > $[Cu(II)(gly)2]°$ >> $[Cu(II)EDTA]^-$

Nos solos e sedimentos, as concentrações dos metais são maiores nas partículas sólidas que na água intersticial. Nesses sólidos, os metais ocorrem nas seguintes formas: (1) adsorvidos em argilas, óxidos e hidróxidos, (2) em complexos orgânicos (quelatos), (3) dispersos nos retículos cristalinos de minerais primários e secundários e (4) incluídos em restos biológicos e compostos inorgânicos amorfos. As relações entre a especiação química e os processos de transferência de massa são mostradas na Fig. 12.

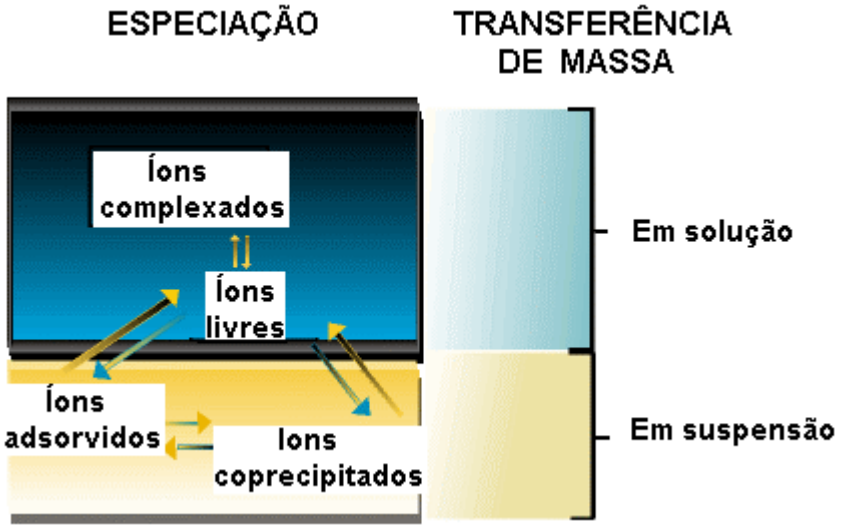


Fig. 12. Formas de ocorrência dos elementos químicos nas interações entre soluções e meio sólido.

5.3 **FATORES BIOLÓGICOS**

Entre os fatores biológicos próprios do organismo humano, a modalidade e o tempo de exposição, a capacidade de assimilação, a presença de outros metais, a idade e o estado de desenvolvimento corpóreo têm papeis muito importantes na definição da biodisponibilidade de um elemento em especial. As formas naturais de exposição do homem aos metais compreende a inalação, ingestão e absorção através da pele. A inalação de metais pode aumentar a predisposição às infecções da via respiratória, reduzir a defesa imunológica e favorecer o aparecimento de carcinomas pulmonares. A ingestão de metais tóxicos e outros acontece normalmente com os alimentos e com a água, além de diretamente do chão, no caso de crianças, que põem a mão suja na boca. A epiderme exclui eficientemente a água, as partículas sólidas, as espécies químicas inorgânicas e as substâncias de alto peso molecular; no entanto é permeável a substâncias lipossolúveis e alguns compostos organo-metálicos. O tempo de permanência no corpo humano varia conforme os elementos. O chumbo é particularmente tóxico às crianças, que o assimilam muito mais rápido que os adultos. Ao contrário, a acumulação de cádmio no corpo humano é gradual e chega a alcançar alta concentração nos adultos. As partículas atmosféricas podem ser pequenas (<2,5 mm) ou grandes (>2,5 mm); em ambiente de atividade antrópica são geralmente pequenas. No caso de partículas de <0,05 mm, os pulmões humanos retém cerca de 90% delas e absorvem quase 100% do chumbo nelas contido. A toxicidade de um elemento pode depender de seu estado de oxidação. O exemplo clássico é o do Cr (VI), muito mais tóxico que o Cr (III) e que chega ao homem pelos alimentos. A inalação de pó contendo Cr pode levar à formação de carcinoma bronquial e o risco é sensivelmente maior no caso de exposição ao Cr (VI). A biodisponibilidade dos metais pode ser ativada em complexos com moléculas orgânicas, como no caso do Pb-tetraetil e do metil-Hg, ambos solúveis nas membranas celulares. Ao nível do organismo, a biodisponibilidade e a reação aos metais podem ser influenciadas por interações com outros elementos. Assim, a assimilação de chumbo é maior com pessoas cuja dieta é pobre em cálcio, ferro ou fosfatos; a assimilação de zinco reduz a assimilação de cobre, mas protege contra a toxicidade de cádmio e chumbo. Uma dieta pobre em fosfato favorece a toxicidade do alumínio, que normalmente não é elemento tóxico ao homem. Pouco se sabe sobre a importância dos fatores genéticos na toxicidade dos metais ao homem; parecem ter algum papel quanto à toxicidade do chumbo. Semelhantemente, também têm influência a idade e o estado de desenvolvimento da pessoa; por exemplo, o nível de chumbo no sangue diminui durante a adolescência, enquanto o elemento é depositado nos ossos, aumentando na menopausa, simultaneamente ao aparecimento de osteoporose, por demineralização dos ossos. Muitos metais têm ação negativa durante o desenvolvimento fetal: chumbo e mercúrio podem transferir-se da placenta ao feto, mas não o cádmio, que é seletivamente bloqueado da placenta.

6. **RELAÇÕES GEOMÉDICAS**

O papel da Geologia em investigações epidemiológicas nos campos vegetais, animais e humanos se dá principalmente por meio da Geoquímica e, em particular, com o preparo de cartas geoquímicas de

água, sedimento e solo. São envolvidas uma série de disciplinas, desde a química à pedologia, à botânica, à zoologia, à microbiologia e à ciência veterinária. Mapas geoquímicos são usados para identificar anomalias positivas e negativas de elementos traços em áreas com problemas de saúde, conforme mostra a Fig. 13.

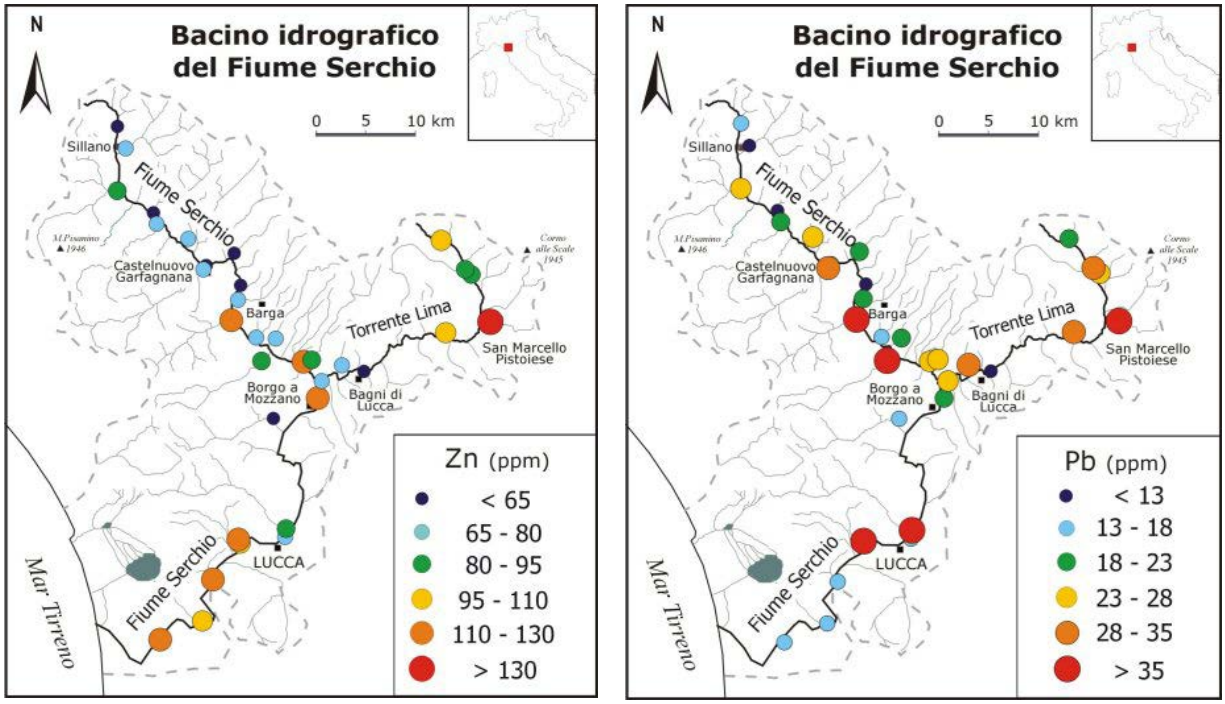


Fig. 13. Mapas geoquímicos de chumbo e zinco nos sedimentos de drenagem na bacia do Rio Serchio, na região setentrional da Toscânia.

Nem sempre é possível estabelecer correlações seguras e a pesquisa no campo da geomedicina tem papel importante, contribuindo para as decisões que as autoridades de saúde devem tomar em áreas de risco, a fim de reduzir a exposição da população a elementos químicos traços potencialmente perigosos. Já há relações confirmadas entre a geoquímica e a saúde, como as que envolvem I, F, As e outros elementos.

6.1 GEOQUÍMICA DO IODO E DOENÇAS POR DEFICIÊNCIA DE IODO

O iodo (I) foi o primeiro elemento a ser reconhecido como essencial à saúde humana e importante em termos geoambientais. O deficiência de iodo na dieta alimentar é a causa mais comum de patologias de retardamento mental como, por exemplo, o cretinismo. Com referência a esta doença, cerca de 1,5 milhões de pessoas estão em risco no mundo, com 50 milhões de meninos afetados e aparecem 10.000 novos casos todos os anos. A deficiência de iodo é em grande parte responsável por hipertrofia da tiróide, glândula situada na base do pescoço, formando papeira. A incidência da doença é maior em países subdesenvolvidos, principalmente da zona tropical (Índia, Indonésia, Nepal, Sri Lanka e Vietnam), enquanto que nos países industrializados o problema e evitado pela variedade de alimentos, inclusive pela adição de iodo aos alimentos, na forma de sal, e pela rara ocorrência de fatores que limitam a

biodisponibilidade do elemento. Na natureza, 70% do iodo é encontrado em sedimentos de origem marinha, com teores médios de 0,8 a 2,7 mg/kg. Devido a sua alta volatilidade, ele é praticamente ausente de rochas magmáticas e metamórficas, com 0,24 mg/kg. A água do mar é rica em iodo, com 58 ppb, e representa a principal fonte de iodo no âmbito continental (Fig. 14).

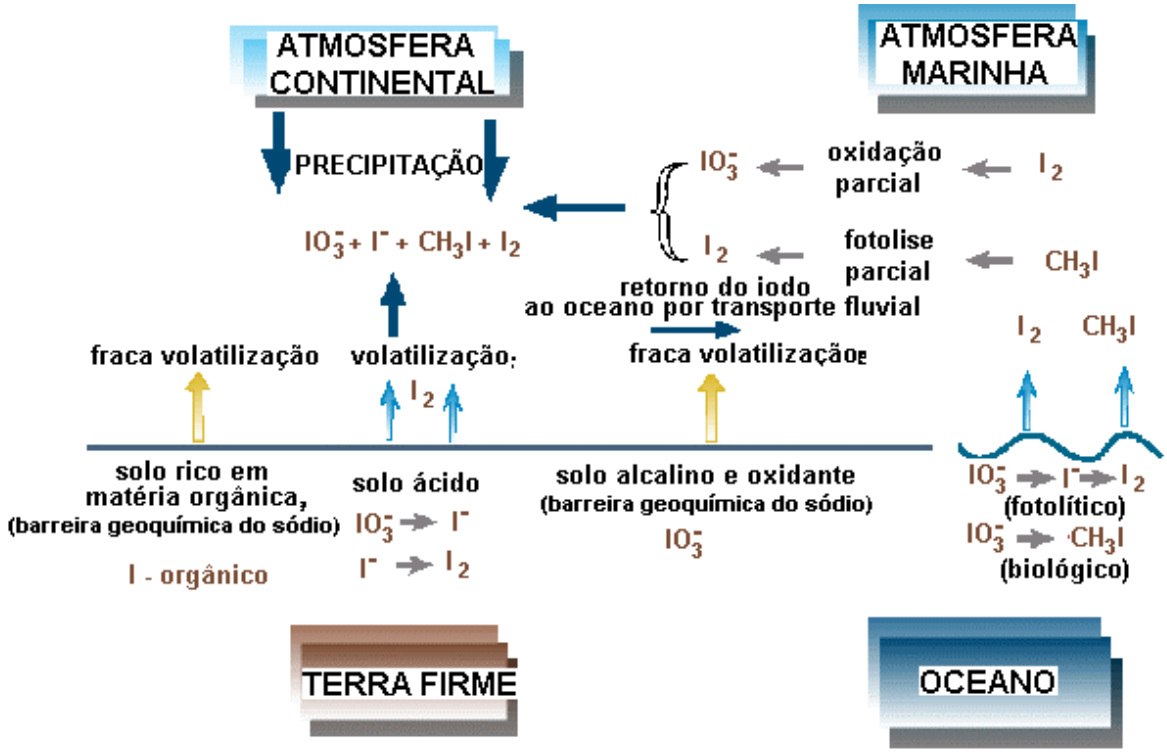


Fig. 14. Ciclo do iodo na natureza. (I^- = íon de iodo; I_2 = iodo molecular; IO^{3-} = íon iodato; CH_3I = metilato de iodo)

A freqüente ocorrência de cretinismo e hipertrofia da tiróide em países como Indonésia e Sri Lanka mostra como a biodisponibilidade do iodo está controlada por outros fatores além da geodisponibilidade. Nas regiões tropicais de alta pluviosidade e grande velocidade de intemperização o solo é intensamente lixiviado de seu iodo. Outro fator de grande importância é a ação inibidora das funções da tiróide por substâncias orgânicas contidas em alguns vegetais, como repolho e couve, e inorgânicas, como argilo-minerais, que retêm iodo e o subtraem da cadeia alimentar. Estas substâncias interferem com o uso do iodo por parte da tiróide e, portanto, com o processo de síntese hormonal, incitando reações negativas sobre a tiróide e provocando sua hiperatividade e seu engrossamento, na forma de papeira. A Fig. 15 mostra pessoa com papeira.

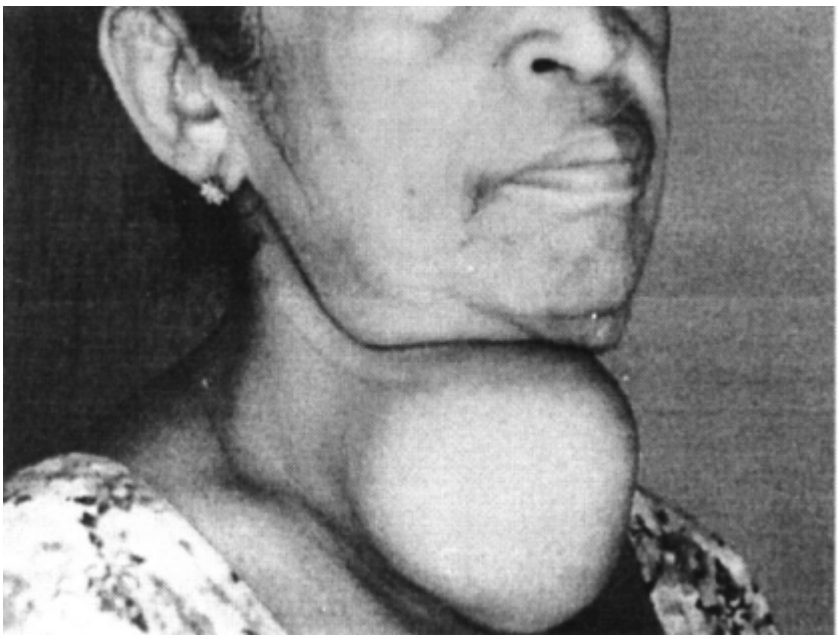


Fig. 15. Papeira, caso de hipertrofia da tiróide devido a deficiência de iodo nos alimentos.

6.2 **GEOQUÍMICA DO FLUOR E DOENÇAS POR EXCESSO DE FLUOR**

O íon fluor (F^-) é essencial para a saúde humana, principalmente para a boa preservação de ossos e dentes. Não obstante, quando ingerido em excesso provoca uma série de sintomatologias classificadas como fluorose dental, que torna os dentes manchados e frágeis, e fluorose do esqueleto, causador de dores nas costas e no pescoço e até deformações permanentes dos ossos. Por outro lado, a deficiência de fluor aumenta a vulnerabilidade dos dentes à carie. As relações entre a concentração de fluor em água e problemas sanitários estão apresentadas na Tabela II.

Tabela II
Efeitos do íon fluor, dissolvido em água, sobre a saúde humana

Concentração em mg/L	Efeitos sobre a saúde
0,0	Limitações do crescimento
0,0 – 0,5	Não evita cárie dental
0,5 – 1,5	Evita enfraquecimento dos dentes, com efeitos benéficos sobre a saúde
1,5 – 4,0	Fluorose dental (manchas nos dentes)
4,0 – 10,0	Fluorose dental. Fluorose esquelética (dores nas costas e ossos do pescoço)
> 10,0	Fluorose deformante

Diferentemente de outros elementos traços essenciais à boa saúde, o fluor é essencialmente ingerido com a água. É esta a razão fundamental da alta incidência de fluorose em paises como Índia, Gana, Tanzânia. Sri Lanka, Quênia, Senegal e principalmente na China, nos quais rochas magmáticas ricas em fluor são abundantes e o abastecimento de água é feito através de poços que atingem o nível freático, rico em fluor. Nessas

regiões a geoquímica do fluor em águas de subsolo tem grande importância social, devido à fluorose, cujos efeitos são persistentes e incuráveis. O fluor pode ainda ser introduzido no ambiente por práticas humanas industriais (gás freon, fluoretos orgânicos, outros) e agrícolas (fertilizantes fosfatados podem conter até 3 a 4% de fluor). A Fig. 16 mostra o ciclo geoquímico simplificado do fluor em regiões semi-áridas.

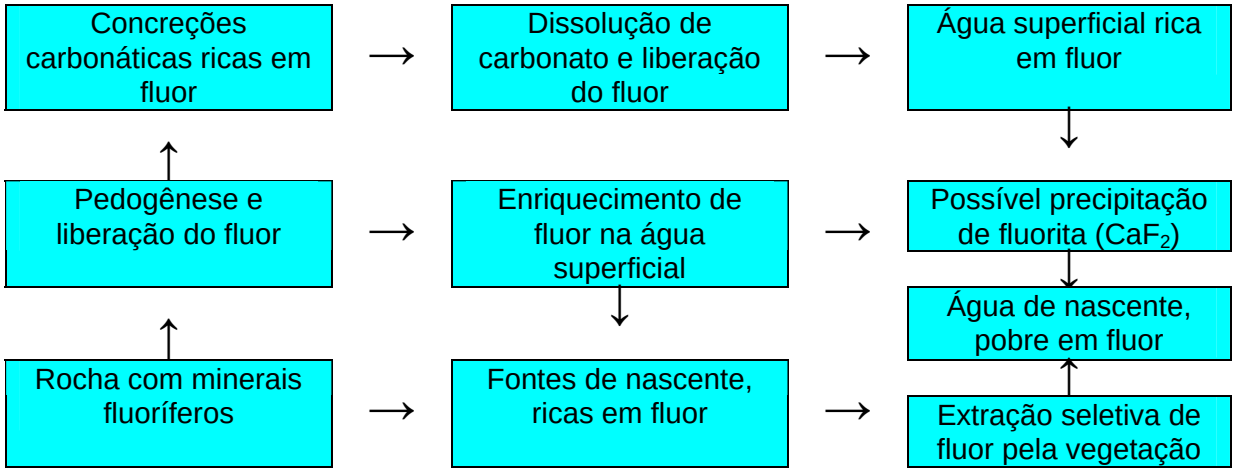


Fig. 16. Fluor em ambientes superficiais, inclusive em produtos agrícolas.

O aspecto mais saliente da geoquímica do fluor é a facilidade com que ele substitui o ânion hidróxido (OH^-) nos minerais, inclusive as hidroxi-apatitas ($Ca(PO_4)3OH$), que são convertidas em fluor-apatitas ($Ca_5(PO_4)3F$). As hidroxi-apatitas são componentes principais de dentes e ossos tanto do homem quanto dos animais. Os dados epidemiológicos são dramáticos: mais de 100 milhões de pessoas no mundo todo sofrem de fluorose, com 40 milhões afetadas por fluorose dentária e 2 a 3 milhões de fluorose esquelética só na China.

6.3 GEOQUÍMICA DO ARSÊNIO E PROBLEMAS DE TOXICIDADE

A WHO (World Health Organization – Organização Mundial da Saúde), órgão das Nações Unidas, recentemente reduziu o valor máximo aceitável para arsênio em água potável de 50 ppb a 10 ppb, reconhecendo sua alta toxidade ao homem. O sintomatologia de envenenamento por arsênio aparece como conjuntivite, melanose, despigmentação e queratose (feridas). São também relacionados ao arsênio tumores na bexiga, fígado, pulmões e rins. Os casos melhor documentados de envenenamento estão na Índia, Taiwan, China, México e Chile. A ingestão de apenas 100 mg de trióxido de arsênio (As_2O_3) é capaz de ser letal a uma pessoa. A fonte do arsênio é essencialmente geoquímica, por oxidação supergênica de sulfetos metálicos (arsenopirita, pirita, pirrotita, calcopirita e outros. Na Itália, há problemas de contaminação de águas em áreas de mineração na Sardenha e Toscânia. Nas águas, o arsênio ocorre com valência V, como arsenatos, ou com valência III, como arsenitos, com concentrações de 1-10 ppb em águas não contaminadas e 100-5.000 ppb em águas contaminadas, em zonas de mineração. A toxicidade do elemento depende do estado de oxidação: as formas reduzidas (valência III) são mais tóxicas que as oxidadas (valência V). Na Índia, em Bengala e em Bangladesh, milhões de pessoas estão em risco devido à alta

concentração de arsênio, superiores a 50 ppb, em águas de subsolo, colhidas através de poços e usadas na alimentação. Nessas regiões, o arsênio primário ocorre em piritas das rochas de subsolo. A grande densidade demográfico levou a intenso bombeamento das águas do subsolo, causando abaixamento do nível freático das águas de subsolo e intensificação da intemperização dos cristais de piritas que ficaram acima do nível freático. Isso levou à grande contaminação das águas de subsolo.

6.4 **GEOQUÍMICA DO SELÊNIO E IMPLICAÇÕES SOBRE A SAÚDE**

O selênio é considerado elemento essencial para o homem devido a uma série de funções metabólicas e, em particular, como componente de enzimas com ações anti-oxidantes e preventivas de doenças degenerativas de membranas biológicas. Doses diárias menores de 0,04 mg são consideradas insuficientes, enquanto que doses superiores a 0,1 mg podem ser consideradas tóxicas. O selênio é envolvido na origem de várias doenças, como o cancer, a esclerose muscular e a distrofia muscular. Há relação clara entre selênio e doenças degenerativas dos ossos e do coração. A síndrome de Keshan, comum em várias regiões da China, é uma cardiomiopatia crônica provavelmente devido à deficiência em selênio. Por outro lado, o selênio parece retardar o envelhecimento e estimular o sistema imunológico. Pesquisas recentes sobre a AIDS sugerem que a estrutura genética do virus HIV contém gem cujo funcionamento depende da disponibilidade de selênio, de forma que o aparecimento de patologias devido ao virus HIV pode ser retardada com ingestão de alimentos pobres em selênio. De um ponto de vista geoquímico, o comportamento do selênio é similar ao do enxofre, com o qual ele se encontra associado em compostos geológicos naturais. Como o enxofre, o selênio possui quatro estados de oxidação (-2, 0, +4 e +6), sendo capaz de estar presente em grande número de substâncias. A principal fonte de selênio é a alteração supergênica de sulfetos a sulfatos e seleniatos solúveis, e gases vulcânicos ricos em ácido sulfídrico e anidridos sulfurosos. A concentração de selênio em solo está em geral entre 0,01 e 2,0 mg/g (10 a 2.000 ppm), a média mundial sendo de 0,4 mg/g (400 ppm). A biodisponibilidade para as plantas é controlada pela especialização do elemento nas águas intersticiais do solo e, portanto, pelo pH e pelo Eh (Fig. 17). As formas químicas com selênio (VI) são solúveis e, portanto, mais disponíveis às plantas que as formas com selênio (IV), o qual forma complexos muito estáveis com óxidos e hidróxidos de ferro (III).

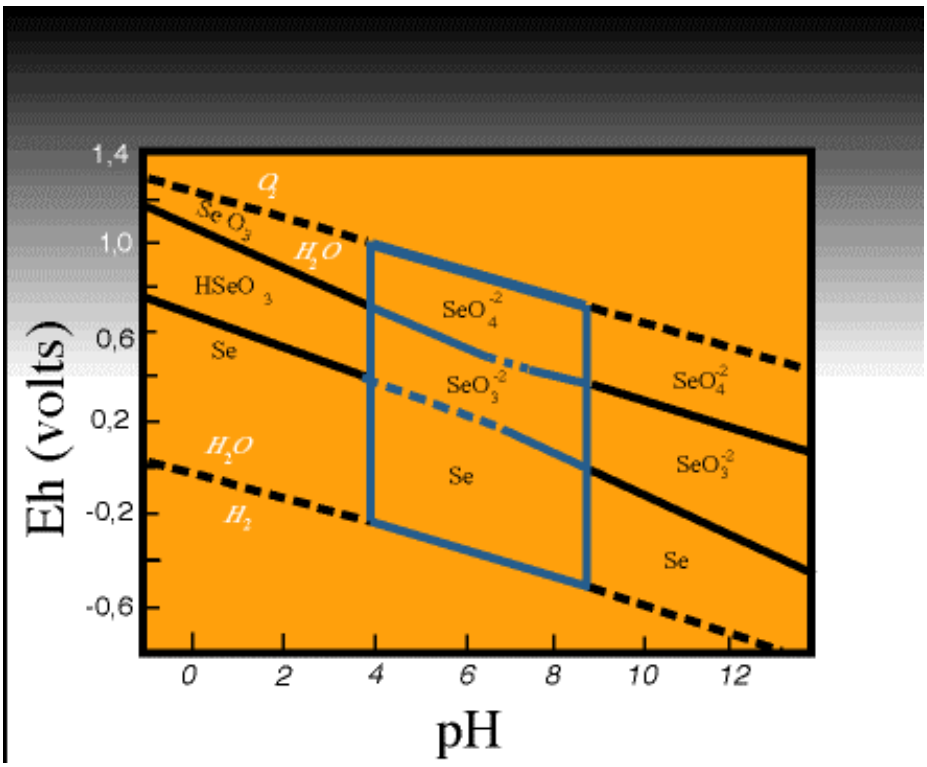


Fig. 17. Especiação do selênio no solo em função das condições de Eh e pH da água intersticial. Os campos de estabilidade da espécie química são circunscritos ao campo de estabilidade O_2/H_2O da água.

Em águas superficiais e subterrâneas, a concentração de selênio e normalmente muito baixa, raramente superando o limite de 10 mg/L recomendado pela WHO para água potável.

6.5 GEOQUÍMICA DO NITROGÊNIO E ASPECTOS CANCERÍGENOS

Entre as principais fontes de poluição das águas usadas para consumo destacam-se os resíduos orgânicos de origens humana e animal contendo nitrogênio, que as deterioram fortemente, tanto em superfície quanto em subsolo, criando sérios problemas de saúde. Nesse contexto, os fertilizantes nitrogenados, com NH_3, NH_4NO_3, $(NH_4).2HP_2O_5$ e $(NH_2).2CO$, têm papel proeminente. No solo o íon amônia (NH_4^-) é retido por adsorção por minerais silicáticos, enquanto o íon nitrato (NO_3^-) torna-se inteiramente solúvel na água intersticial e abundantemente disponível para plantas e culturas. A dependência de fatores geoquímicos dos nitritos e nitratos na água é muito limitada. Embora o íon nitrato seja notoriamente pouco tóxico ao homem, ele pode ser reduzido no organismo (no estômago, intestino ou fígado) a íons nitritos, com efeitos negativos para a saúde, causando problemas de metemoglobinemia em crianças (oxidação do ferro II da hemoglobina a ferro III e, conseqüentemente, ao grave problema de hipo-oxigenação do sangue). O valor fixado pela WHO (Word Health Organization) para NO_3—N na água potável é de 10 ppm. No corpo humano, o íon NO_2^- pode reagir com substâncias como as aminas, resultando em nitrosoamina (Fig. 18), a qual foi reconhecida em experimentos de laboratório com animais como agente cancerígeno potencial.

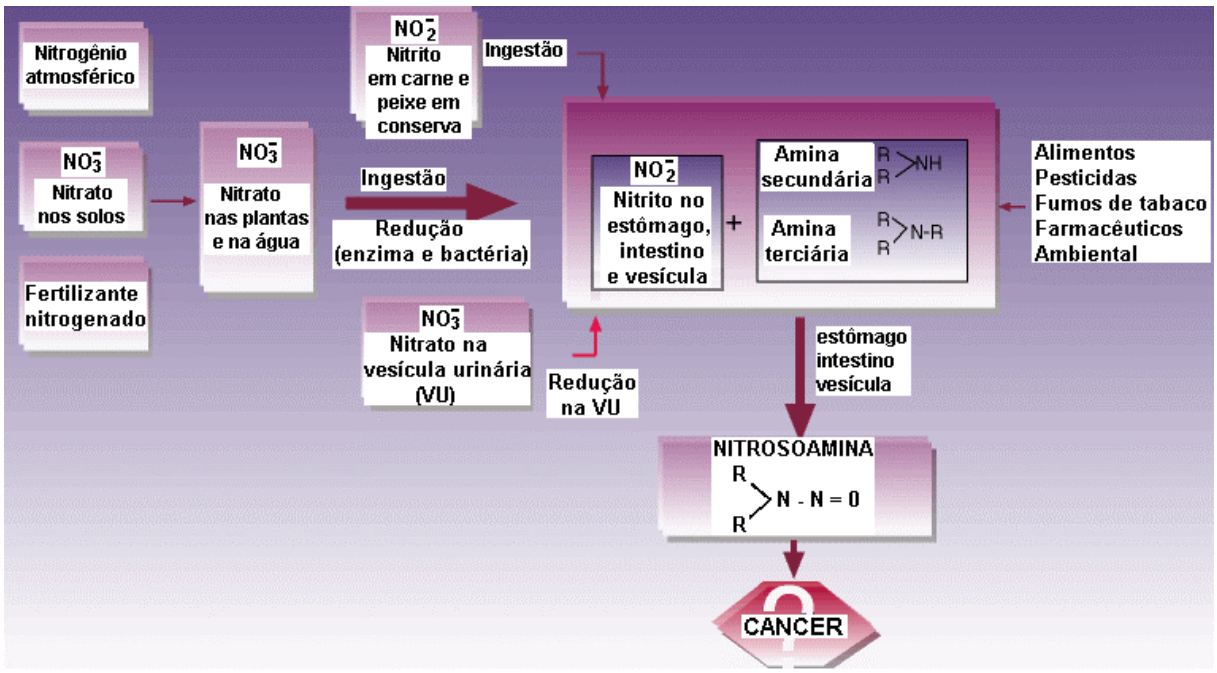


Fig. 18. Diagrama ilustrativo da conversão dos íons nitrato (NO_3^-) e nitrito (NO_2^-) em nitrosoamina, potencialmente cancerígena.

Não se pode concluir por conexão direta com o cancer humano, mesmo com a observação numa série de pesquisas epidemiológicas de correlações positivas entre concentrações de nitrato em águas e cancer do estômago, esôfago e fígado.

6.6 OUTRAS RELAÇÕES DE INTERESSE GEOMÉDICO

Uma relação extraordinária entre a dureza das águas (controlada essencialmente por cálcio e magnésio) e a incidência de doenças cardiovasculares foi considerada em base a uma correlação negativa, ainda que fraca, entre esses dois parâmetros, em várias regiões do mundo industrializado e não industrializado. O elemento responsável por essa relação parece ser o magnésio, que nas águas examinadas era presente com mais de 10%. Além disso, o teor de magnésio no miocárdio de pacientes mortos por enfarto e que em vida haviam bebido água relativamente leve, resultou ser, na média, 6% mais baixo, que nos pacientes enfartados que em vida haviam consumido água relativamente dura. Por fim, pacientes mortos por enfarto apresentaram teores de magnésio nos tecidos cardíacos estatisticamente menores que pacientes mortos por outras causas. De qualquer forma, é possível que haja outros fatores de controle, como a relação Mg/Ca na água e/ou um maior conteúdo de elementos traços benéficos em águas duras, em relação a águas leves. Nem sempre as relações são lineares, sendo sugerido que a alimentação, o fumar e os exercícios físicos podem ser igualmente ou mesmo mais importantes que a dureza da água na sintomatologia cardiovascular.

Uma situação geomédica de interesse para as populações africanas de regiões de solo vermelho rico em argilas e óxidos de ferro, deriva da relação observada entre podoconiose (elefantíase não-filárica) e características químico-mineralógicas encontradas nos nódulos linfáticos

femorais dos pacientes. As dimensões das partículas de pó (0,3 – 6 mm) retiradas nos nódulos são comparáveis às das partículas do solo (<5 mm) e a microanálise química evidenciou a predominância de sílica e alumínio, na forma de caolinita, e apreciáveis quantidades de titânio e ferro. Dessa forma, a doença pode ser atribuída ao fato dos habitantes da região caminharem normalmente descalços, possibilitando que os grãos chegassem aos nódulos linfáticos penetrando por pequenas rachaduras nos pés. Se a interpretação for correta, a podoconiose se configura como patologia geoquímica por excelência.

7. METAIS PESADOS E PROBLEMAS TOXICOLÓGICOS

Problemas potenciais de toxicidade por metais pesados em homem são circunscritos às áreas de mineração ativa ou abandonada e a áreas ambientalmente degradadas por atividades metalúrgica ou agrícola. No primeiro caso, sulfetos metálicos (pirita e calcopirita ± blenda ± galena) oxidam-se por reações com águas circulantes, formando ácido sulfúrico, causando drenagens ácidas e intensa mobilização de metais (Pb, Zn, Cu, Cd, As, Hg e outros) que concentram-se nas águas superficiais e subterrâneas e no solo das áreas ao redor da área afetada. No caso de afetação industrial ou agrícola, a dispersão dos metais pode ocorrer na forma de pó, causando impacto ambiental em área muito maior, sobre águas, solo e atmosfera. Em geral, ha muitas formas pelas as atividades humanas dispersam metais no ambiente, conforme mostra a Fig. 19.

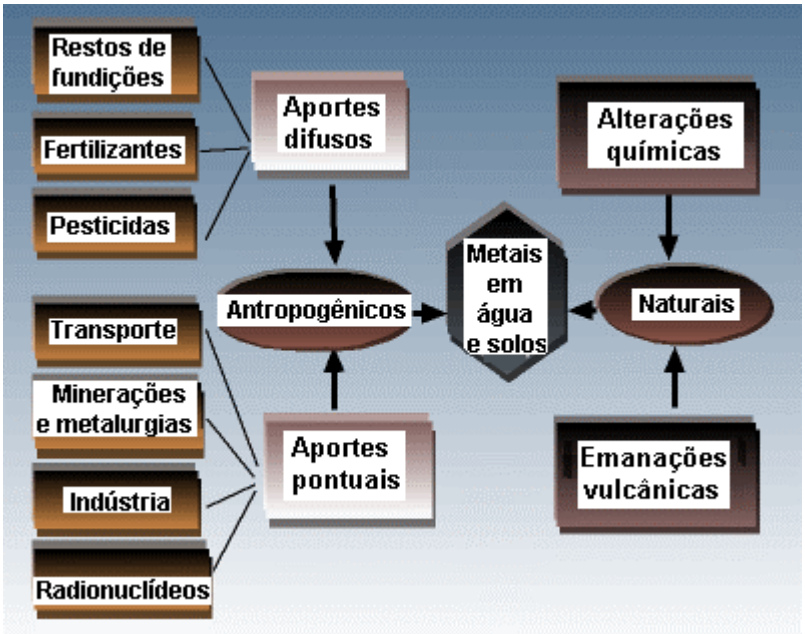


Fig. 19. Possíveis fontes naturais e antrópicas de metais nas águas e no solo.

A conexão entre a qualidade ambiental, em termos de metais pesados, e a saúde humana pode ser exemplificada com o caso clássico de contaminação por mercúrio (Hg) na baía de Minamata em Japão. Ela iniciou na década de 1930, com a descarga na baía de rejeitos de indústrias químicas contendo mercúrio, com os primeiros casos aparecendo na década de 1960, com pessoas com paralisia cerebral e sintomas estranhos de tonteiras, cegueira, surdez e dificuldades de fala (doença de Minamata). Em 1982 foi diagnosticado envenenamento por

metil-mercúrio, o qual causou a morte de muitas pessoas, das quais mais de 700 estão permanentemente paralisadas. O metil-mercúrio penetra no cérebro e o desgasta, causando os sintomas citados, até a completa paralisia. No mar, o mercúrio é metilizado pela atividade de microorganismos em metil-mercúrio (conforme Fig. 20), liberados na água e acumulando-se gradualmente nos peixes. O envenenamento ocorreu por ser a dieta dos habitantes de Minamata baseada principalmente em peixes e moluscos tomados da baía. No tocante a mercúrio, um pescado comestível não deve ter mais de 0,05 mg/kg do metal.

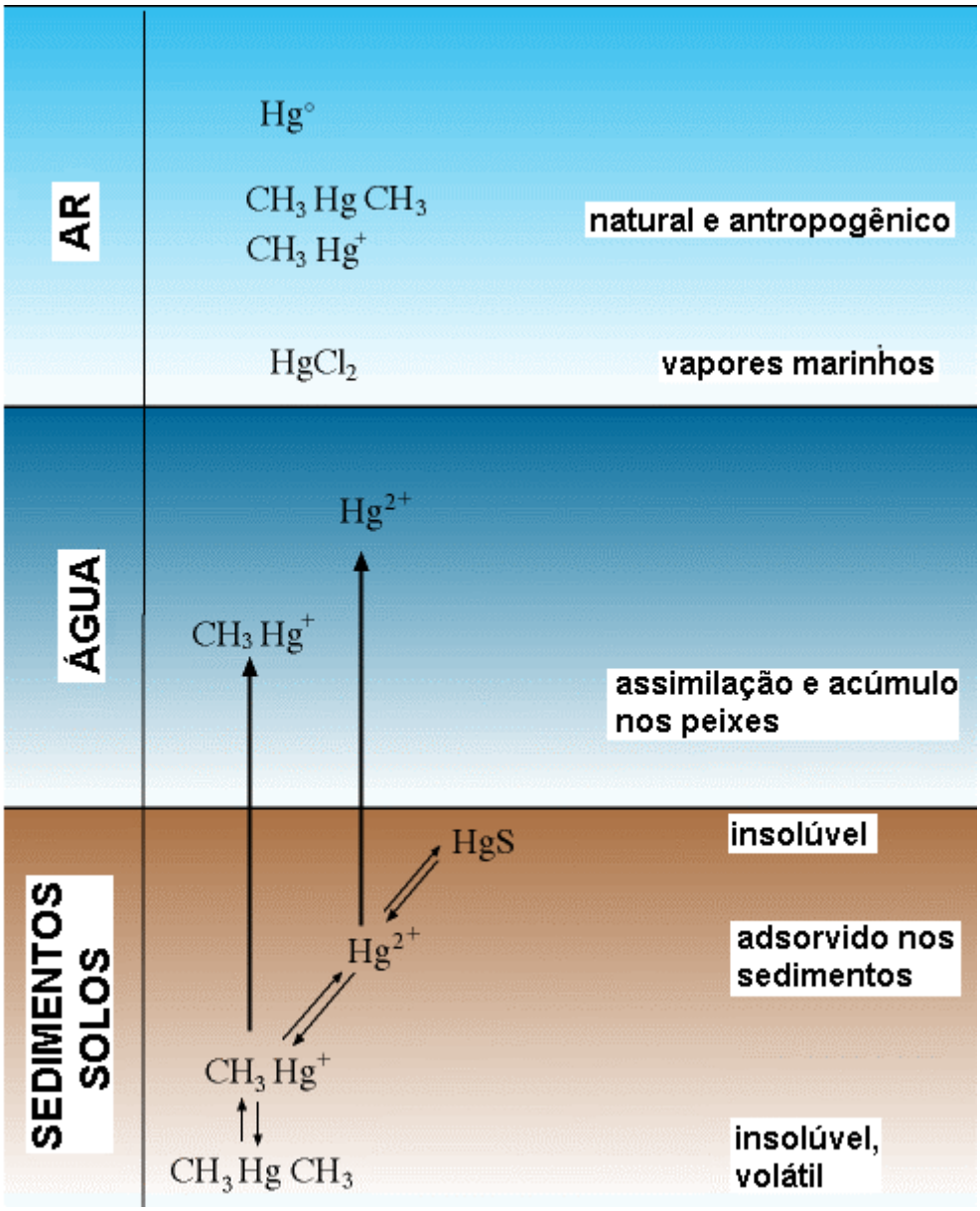


Fig. 20. Distribuição química do mercúrio (Hg) em solos, sedimentos, água e atmosfera. (CH3HgCH3) = dimetil-mercúrio; (CH_3Hg^+) = íon metil-mercúrio; Hg_2^+ = íon mercúrio; HgS = sulfeto de mercúrio (realgar); $HgCl_2$ = cloreto de mercúrio; Hg° = mercúrio metálico.

É bem conhecido também o envenenamento por cádmio (Cd), também no Japão, com afetações sérias à saúde, representadas por casos de enfraquecimentos e amolecimento de ossos, acompanhados por fortes

dores, e danos aos rins (doença Itai-Itai), registrado com uma população que durante a Segunda Guerra Mundial alimentou-se com comida rica em cádmio, principalmente arroz. O caso ocorreu com os habitantes de uma vila situada no vale do rio Zintsu, abaixo de uma mina de chumbo e zinco, que utilizaram a água do rio para consumo e para irrigação dos arrozais. A relação entre a patologia Itai-Itai e cádmio, o qual ocorre associado com o zinco no mineral esfalerita (ZnS) e com o chumbo no mineral galena (PbS), baseia-se no alto teor de cádmio no sangue, na urina e nos órgãos dos doentes e na grande incidência da doença em rins dos trabalhadores empregados na metalurgia do cádmio. A assimilação de cádmio em uma dieta normal é da ordem de 0,2-0,4 mg/semana, valor semelhante ao máximo recomendado pela WHO (World Health Organization), que é de 0,45-0,5 mg/semana. Fumantes são particularmente expostos ao cádmio, devido ao alto conteúdo do metal no tabaco, com 20 cigarros correspondendo a 0,04 mg, dose dupla da especificada para consumo semanal. O cádmio é uma toxina forte e em casos de exposições continuadas podem ocorrer enfisemas pulmonares, perda de olfato, distúrbios vasculares e hipertensão.

8. FUNÇÕES BIOLÓGICAS DOS ELEMENTOS ESSENCIAIS MAIS COMUNS

Enquanto as implicações geoquímicas são de ordem menor para os macronutrientes essenciais, elas são importantes e fundamentais quanto aos micronutrientes essenciais, definindo suas geodisponibilidades e biodisponibilidades. Esta parte será limitada a uma breve descrição das propriedades vitais para o homem de alguns importantes micronutrientes metálicos, como Fe, Cu, Zn, Cr e Mn, e da toxicidade potencial de elementos comuns no ambiente, como Pb e Al.

8.1 FERRO (Fe)

Uma pessoa adulta contem 4-5 g de Fe, das quais 60-70% fixadas em hemoglobina, uma proteína localizada nos glóbulos vermelhos do sangue e utilizadas para o transporte do oxigênio dos pulmões aos tecidos do corpo. O ferro tem dois estados de oxidação, ferroso (Fe II) e férrico (Fe III), este última sendo a forma química essencial para o organismo humano. Um adulto perde diariamente cerca de 1 mg de ferro, por via gastrintestinal ou através da pele. A dose ingerida diariamente é da ordem de 10-20 mg, das quais só 10% são assimiladas. A deficiência de ferro normalmente deve-se a dieta pobre. São ricos em ferro os órgãos animais, os ovos, as farinhas integrais e algumas verduras como o espinafre. Entre o alimentos pobres em ferro, o leite, queijos, batatas e quase todas a frutas. Nas águas minerais, pode estar presente na forma ferrosa, reduzida e mais absorvível. A disponibilidade de ferro nos alimentos depende muito de fatores geoquímicos, no sentido de que baixo teor de ferro nos solos e na água repercute diretamente na cadeia alimentar. Uma deficiência de ferro pode acarretar anemia grave e anormalidade imunológica, predispondo o organismo a infecções. O excesso de ferro parece contribuir para carcinogênese. O fenômeno da geofagia (ingestão de argilas) pode ser ligado a deficiência de ferro na dieta alimentar.

8.2 **MANGANÊS (Mn)**

O manganês é sem dúvida um elemento essencial para uma grande variedade de animais, que o contém em enzimas organo-metálicas biologicamente fundamentais à vida. No homem, ainda não foram verificadas síndromes de deficiência de manganês. Uma pessoa adulta contem normalmente 10-20 mg de manganês, situado principalmente nos ossos, no fígado e nos rins. O índice de assimilação é de aproximadamente 3% do contido nos alimentos. Ocorre nos cereais, nas frutas e nas verduras e também nas águas minerais ácidas. O excesso de manganês parece contribuir para casos de oclusões coronárias e em artrite reumatóide; foram encontrados altos teores de manganês no sangue de pacientes com essas sintomatologias. Envenenamento por manganês ocorre por aspiração, em trabalhadores de atividades industriais específicas, podendo causar distúrbios neurológicos e psiquiátricos.

8.3 **CROMO (Cr)**

Cromo trivalente é elemento essencial para os homens e os animais. Tem função biológica com os complexos organo-metálicos envolvidos na síntese de insulina e no controle dos índices de colesterol e de triglicérides no sangue. Ocorre principalmente nos ovos, laticínios, temperos, carnes, peixes e cereais. A porção diária para animais e homens é de 50-200 mg. Um adulto contem cerca de 6 mg de cromo. O cromo é absorvido no ambiente gastrintestinal em porcentagem baixa; o cromo (VI) é absorvido preferencialmente ao cromo (III), mas é biologicamente inativo como elemento essencial. Nas águas, o cromo ocorre em solução como Cr (VI), podendo causar deficiências que podem e devem ser combatidas com dietas balanceadas ou por via profilática. O excesso de cromo é tóxico e no caso particular do cromo (VI) pode ser mutagênico a nível celular, com o cromo podendo reagir com o DNA, induzindo erros “de leitura” durante a duplicação da cadeia nucleotídica do ácido nucleico. A exposição a pós de cromo pode ser responsável de patologias de tumores no pulmão.

8.4 **COBRE (Cu)**

No corpo humano, o cobre situa-se principalmente no fígado, nos rins, no coração e no cérebro, com 100-150 mg. A essencialidade do cobre deriva de sua presença em complexos organo-metálicos responsáveis de processos bioquímicos vitais. Deficiência de cobre pode provocar anemia, demineralização dos ossos, danos de tecidos musculares e outros males. O cobre é bem difundido em alimentos e águas, de forma que são muito raros problemas de saúde ligados a deficiência de cobre. Em conseqüência, os fatores geoquímicos têm papel marginal em patologias de falta de cobre. Problemas de toxicidade por excesso de cobre são limitados a situações ambientais particulares, como áreas de mineração, metalurgia e usos de fungicidas. O uso excessivo de sulfato de cobre em agricultura pode contaminar solos, águas e produção agrícola; sendo as patologias mais comuns problemas gastrintestinais e, em escala menor, anemias emolíticas e complicações hepato-renais. O cobre reage com outros metais presentes na dieta (Zn, Fé, Pb, Mo),

competindo com eles e possivelmente induzindo a desbalanciamentos a níveis fisiológicos. Nesse contexto, os fatores geoquímicos são importantes para definir as relações dos metais biodisponíveis, principalmente em populações com dieta pobre e monótona. Na etiologia de doenças cardíacas, zinco é usado para reduzir a assimilação de cobre, que é eliminado em excreções, prevenindo-se mal funcionamento cardíaco ou reduzindo a incidência de morte por colapso cardíaco.

8.5 **ZINCO (Zn)**

O corpo humano contem 2-3 mg de Zn, principalmente no fígado e nos ossos. O zinco é crítico para grande número de funções biológicas, através de enzimas organo-metálicas. No homem, a deficiência não sistemática de zinco pode provocar distúrbios comportamentais, gastrintestinais, perda de cabelo, irritações cutâneas, anemia e inapetência. Em dietas cronicamente deficientes em zinco ocorrem nanismo, hipogonadismo e imaturidade sexual. Evidências experimentais sugerem correlações entre deficiência de zinco no homem e cancerogênese, deficiência imunológica, doenças vasculares, disfunções sexuais e malformações congênitas. Por outro lado, deficiência de zinco evita a formação de aflotossina, que é possível causa de cancer no fígado. O zinco é abundante nos alimentos, principalmente em carnes, fígado, moluscos, ovos, farinhas integrais e leite. A adição artificial de zinco a um solo pobre no metal aumenta muito a produção das culturas e melhora a saúde dos animais, devido à íntima relação espacial entre o solo, a forragem dos animais e os teores de zinco.

9. **DOIS ELEMENTOS TÓXICOS MUITO COMUNS**

9.1 **CHUMBO (Pb)**

O chumbo não é um elemento essencial para a vida humana, mas sobretudo um elemento tóxico quando sua concentração supera um pouco os valores normais. O chumbo é comum na crosta terrestre e, portanto, bem disponível ao homem. A industrialização aumentou muito a exposição humana ao chumbo (gasolina aditivadas com Pb, baterias, indústrias de tintas e vernizes, componentes mecânicos e elétricos), tanto que no mundo industrializado os níveis definidos como normais deveriam em realidade ser considerados “anômalos” para a saúde humana.

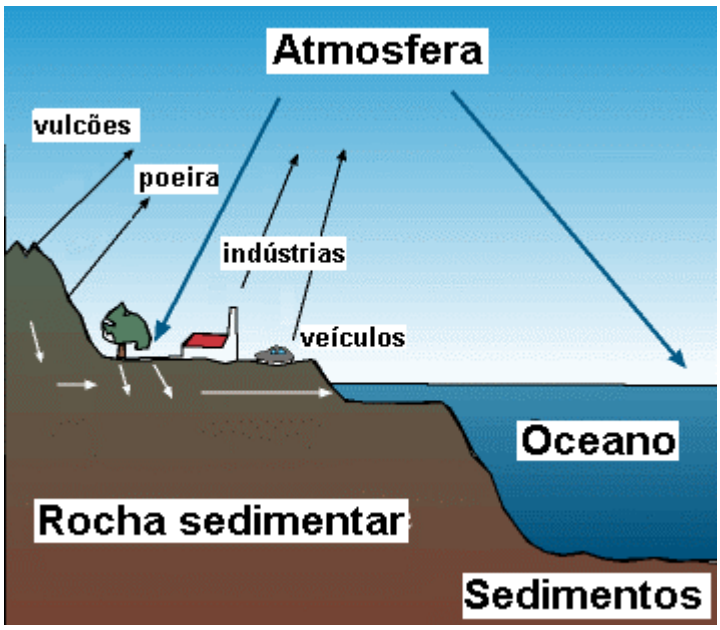


Fig. 21. Ciclo geoquímico simplificado do chumbo, incluindo contribuição antropogênica.

No últimos anos, o chumbo entrou na atmosfera principalmente com os gases de descarga dos automóveis a gasolina (gasolina que era aditivada com compostos contendo chumbo, hoje proibidos), além de fumaças emitidas por instalações industriais. As atmosferas urbanas são particularmente ricas em chumbo associados a pó. O chumbo é ingerido principalmente com os alimentos e a água; nestas vias o elemento é menos assimilável que no caso que seja tomado pelas vias respiratórias. A patologia mais freqüente no caso de envenenamento por chumbo (saturnismo) é representada por desordens neurológicas muito graves, além de uma grande série de sintomas. Entre essas, a encefalopatia é particularmente perigosa nas crianças e pode levar a danos irreversíveis do cérebro. O saturnismo muito foi comum na antiga Roma, principalmente com os mais ricos, devido ao chumbo nos talheres, nos copos de beber e nos aquedutos. No caso do chumbo, a conexão entre a geoquímica e a saúde humana é frágil, dada a contaminação a nível global, ocorrendo até nas mais remotas regiões do planeta.

9.2 **ALUMÍNIO (Al)**

O alumínio não é elemento essencial para o homem, apesar de sua abundância na crosta terrestre e em todo o sistema solar. Com referência à saúde humana, a ingestão de hidróxido de alumínio por via oral, como antiácido, pode diminuir significativamente a assimilação de fosfato e de fluor, causando hipofosfatemia e demineralização de ossos. Tem sido considerado que a doença de Alzheimer seja correlacionável com acúmulo de alumínio em regiões críticas do cérebro e com a formação de ligações alumínio-DNA. Pacientes com sérios problemas renais e tratados por hemodiálise desenvolveram distrofia óssea, possivelmente pelos altos teores de alumínio (>15 mg/L) em água usada na diálise.

10. O PROBLEMA DO AMIANTO

O amianto, ou asbestos, é mineral natural, com estrutura fibrosa e filamentosa. É contado que antigos restaurantes romanos usavam toalhas de mesa de amianto: eram jogadas diretamente ao fogo, que queimava os resíduos orgânicos, após o que as toalhas voltavam às mesas. A produção de materiais em base de amianto, primeiro nos Estados Unidos e depois Europa, tomou pé de maneira sensacional nos começos do século XX. Na década de 1930 o mineral foi considerado inofensivo, tanto que nas fábricas a quantidade de pó era tão grande de forma a impedir a visão a poucos metros de distância. A partir dali e até a década de 1960 foi sendo percebida paulatinamente a periculosidade do material, com os primeiros estudos epidemiológicos encontrando entre trabalhadores das minas e das fábricas vítimas de doenças pulmonares (asbestose), que degeneravam em tumores pulmonares. Na década de 1970, a extração e a industrialização de amianto sofreu uma forte queda, mas a produção não foi suspensa. Limita-se a uma redução dos riscos tanto nas fases de produção quanto nas de utilização, sem renunciar completamente ao perigoso material que a natureza colocou à disposição do homem. Os países da Comunidade Européia baniram materiais contendo amianto, com Espanha, Portugal e Grécia devendo adaptar-se a essa norma em 2004. Em 1991, o Palácio Berlaymont, em Bruxelas, símbolo da Europa e sede da Comissão Européia, foi abandonado devido à grande quantidade de amianto usada em sua construção, aproximadamente 3.000 toneladas. Espera-se que os trabalhos de eliminação de amianto do palácio sejam concluídos até 2003. O nome comercial de amianto compreende uma grande variedade mineralógica: crisotila, amosita, crocidolita, actinolita, antofilita e tremolita. Do ponto de vista químico, trata-se de silicatos de Mg ± Ca ± Fe. Do ponto de vista cristalográfico, a crisotila pertence ao grupo das serpentinas, enquanto os demais fazem parte dos anfibólios (Fig. 22).

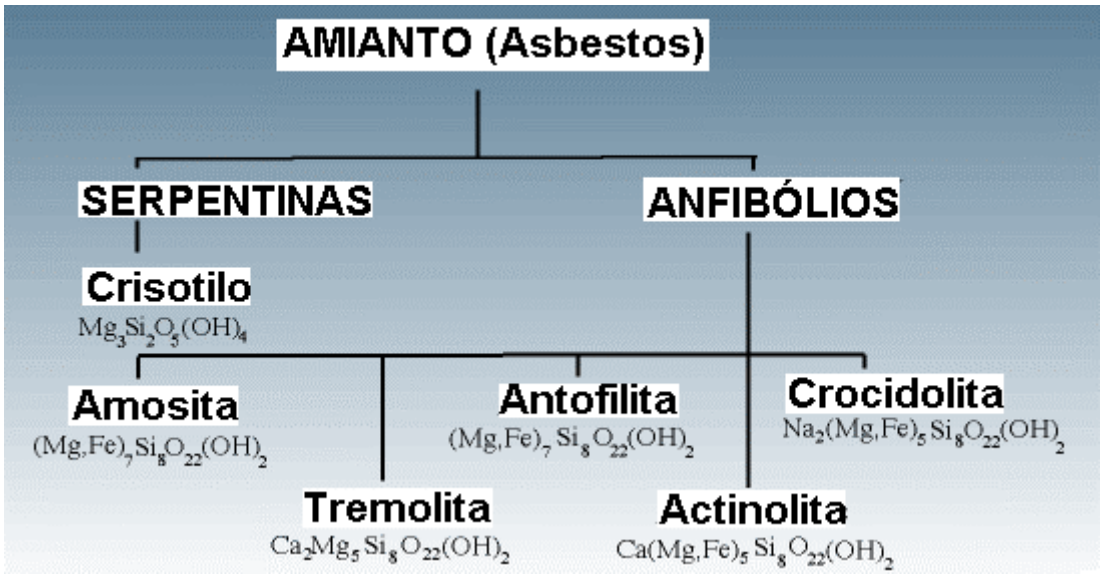


Fig. 22. Variedades mineralógicas do amianto

O êxito do amianto deve-se ao fato de que pode ser reduzido em fios, não queima ao fogo e resiste a altas temperaturas. Além do mais, resiste a quase todos os agentes químicos, inclusive os ácidos. Entre os produtos de amianto, o mais importante é o amianto-cimento (eternit), obtido misturando amianto com cimento: um material leve,

mecanicamente resistente, não combustível, estável quimicamente, inatacável pelos agentes atmosféricos, impermeável, bom isolante térmico e acústico. Utilizado em construções, indústria química, indústria mecânica, indústria elétrica, transportes e produção de tecidos não inflamáveis. Entre as diferentes variedades de amianto, o crisotila é o mais pesquisado e utilizado. A exposição ao amianto pode provocar dois tipos de tumores malignos, o cancer do pulmão e uma forma de tumor incomum denominada mesotelioma, que ataca principalmente a pleura (Fig. 23). No primeiro caso, a doença é causada por inalação acumulada de amianto, atacando preferencialmente os trabalhadores das minas, das indústrias onde é utilizado e em locais onde é utilizado. Em pacientes foram encontrados cerca de 1 g de amianto.

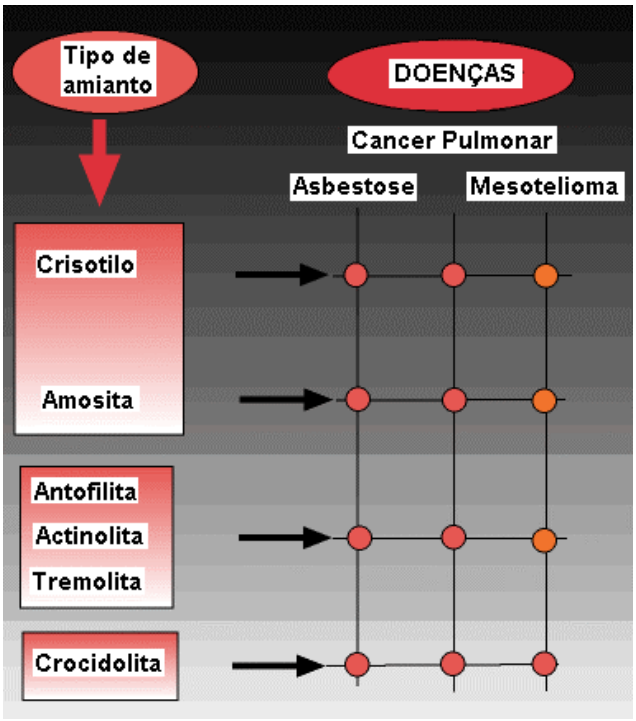


Fig. 23. Tipos de amianto e efeitos relevantes na saúde humana.

No caso do mesotelioma, a doença aparece depois que exposições relativamente curtas, e acumulações menores de 1 mg podem ser fatais. Os pacientes neste caso não são trabalhadores do setor, mas sim familiares ou vizinhos aos centros de mineração e industriais. Tanto para o cancer pulmonar quanto para o plêurico há uma sinergia clara com fumaça de cigarros. O tempo entre a exibição e o aparecimento do cancer varia de 15 a 50 anos, com média de 40 anos. O mesotelioma é causado mais pela fibras de crocidolita, principalmente as curtas, duras e quimicamente mais inertes, do que pelas fibras de outros tipos, como a crisotila. As fibras da crisotila são espiraladas e tendem a desagregar-se nos pulmões pela perda de magnésio.

10 AGRADECIMENTOS

Grato, muito grato e muita apreciação à Sra. Patrizia Ferraresi pelos trabalhos gráficos. Um agradecimento afetuoso à Dra. Sabrina Cortecci pelos aspectos bio-médicos do trabalho.

11. **MATERIAL DOCUMENTAL CONSULTADO**

- O'Neil P., 1985. Environmental Chemistry. G. Allen & Unwin, London, 232 pp.
- Appleton J.D., Fuge R. & McCall G.J.H. (editors), 1996. Environmental Geochemistry and Health (with special reference to developing countries): Geol. Soc. Sp. Publ. N. 13. The Geological Society, London, 264 pp.
- Thornton I. (editor), 1983. Applied Environmental Geochemistry. Academic Press Geology Series, London, 501 pp.
- Dissanayake C.B. & Chandrajith R., 1999. Medical geochemistry of tropical environments. Earth-Science Review 47, 219-258.
- Smith K.S. & Huyck H.L.O., 1999. An overview of the abundance, relative mobility, bioavailability, and human toxicity of metals. In: (Plumbee G.S. & Logson G.S., eds) Review Volume 6: The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits; Part A: Processes, Techniques, and Health Issues. Soc. Econ. Geol., pp. 29-70.
- Bell F.G., 2001. Geologia Ambientale (teoria e pratica). Zanichelli, Bologna, pp.424.