

1.Introdução

1.1.Sedimentos

Sedimentos são constituídos de partículas de grande variedade de tamanho, formas geométricas e composição química. São transportados pela água, ar ou gelo dos pontos de origem nos ambientes terrestres e, posteriormente, depositados nos fundos dos ambientes aquáticos. Além dessas origens, os sedimentos contêm materiais precipitados por um grande número de processos químicos e biológicos, sendo que a proporção varia entre diferentes ambientes (Mudrock e Macknight, 1994).

1.2.O papel dos sedimentos nos ambientes aquáticos

Os sedimentos possuem um importante papel no transporte físico, geoacumulação e acumulação biológica de metais, compostos orgânicos e nutrientes. A carga poluidora despejada nos mananciais, através de esgoto doméstico e industrial, se concentra principalmente nos sedimentos dos ambientes aquáticos.

Atualmente, já se conhece que os sedimentos desempenham papel fundamental na biodisponibilidade de vários compostos químicos devido a sua importância nos ecossistemas aquáticos (Adams *et al.*, 1992 *apud* Silvério, P. F., 2003).

1.3.Partição dos metais nos ambientes aquáticos

Os metais associados aos materiais das diversas fontes naturais (lixiviação de solos e intemperização de rochas) e antropogênicas (efluentes e resíduos domésticos e industriais) ao serem descarregados nos ambientes aquáticos, sofrem partição entre a água e os particulados suspensos, sendo que parte desta carga terá como destino final os sedimentos de fundos desse ambientes (Silvério, P. F., 2003).

Para os metais, o principal processo de adsorção é a coprecipitação com óxidos de ferro, de manganês, ácidos húmicos, argilominerais e sulfetos (Fonseca, 2004). Outros mecanismos de ligação de elementos traços aos sedimentos também são conhecidos, como: formação de complexos superficiais, troca iônica e penetração na estrutura cristalina (Baptista Neto *et al.*, 2007). Assim sendo, presume-se que haja influência destes compostos na biodisponibilidade dos metais. (Fonseca, 2004).

Neste processo, as matrizes orgânicas, desempenham um importante papel nos processos de adsorção, como já descrito em vários estudos sobre distribuição de metais (Raspor *et al.*, 1984 *apud* Fonseca, 2004).

Sedimentos de estuários que recebem rejeitos industriais e urbanos se tornam pontos de acumulação e reciclagem de metais traços (Fonseca, 2004). Por isso, os sedimentos são, geralmente, utilizados como indicadores das características ambientais de uma bacia hidrográfica a ser analisada, pois é considerado reservatório de poluentes (Baptista Neto *et al.*, 2003). Nesses ambientes, os sedimentos podem conter quantidades altas de metais pesados, podendo ser altamente fitotóxicos e afetando processos biológicos (Baptista Neto *et al.*, 2006).

1.4. Metais pesados em sedimentos

A expressão "metais pesados", mesmo sendo comumente usada, não é muito bem definida, podendo-se utilizar como sinônimos: "metais traço", "elementos traço", "micronutrientes", "microelementos", entre outros. Designa-se metal pesado o grupo de elementos que, ocorrem em sistemas naturais em pequenas concentrações e apresentam densidade igual ou acima de 5 g.cm^{-3} (Adriano, 1986). As fontes mais comuns de metais pesados no ambiente são fertilizantes, pesticidas, combustão de carvão e óleo, emissões veiculares, mineração, fundição, refinamento e incineração de resíduos urbanos e industriais (Fonseca, 2004).

Os metais pesados podem ser introduzidos no ambiente como resultado do intemperismo natural, processos de erosão e transporte, assim como por uma grande variedade de atividades antropogênicas (Baptista Neto *et al.*, 2003). Chuvas em ambientes urbanos, juntamente com as descargas de esgoto, tem sido identificados como importantes fontes de metais pesados em ambientes costeiros e sistemas estuarinos (Baptista Neto *et al.*, 2007). Estudos demonstram que automóveis, também são importantes fontes de contaminação

por metais pesados em ambientes urbanos, sendo o chumbo um dos poluentes mais significativos (Baptista Neto *et al.*, 2007; Baptista Neto *et al.*, 2000).

Zn, Cu, Ni, Pb e Cr são elementos traços na natureza, mas também um subproduto de atividades antropogênicas. O enriquecimento desses elementos é, geralmente, um indicativo de desenvolvimento urbano, pois é decorrente da descarga de metais pesados no ambiente, representando um efeito negativo do processo da industrialização (Baptista Neto *et al.*, 2003). Estudos têm demonstrado que sedimentos litorâneos nas proximidades de centros urbanos e industriais estão, freqüentemente, contaminados por altas concentrações de metais pesados (Van Geen *et al.*, 1997 *apud* Fonseca, 2004).

Atualmente, o estudo da distribuição de metais pesados nos sedimentos é uma importante ferramenta no monitoramento do “input” deste tipo de contaminante (Baptista Neto *et al.*, 2003).

Estudos indicam que concentrações totais da maioria dos metais nos sedimentos são várias ordens de magnitude maiores que as concentrações na coluna d’água (Fonseca, 2004), por isso esforços foram feitos ao longo da história pelos governos, para a regulamentação e limitação da degradação destes ecossistemas.

A maioria das legislações reguladoras de concentrações de metais em descartes urbanos, ao redor do mundo, baseia-se no uso das concentrações totais de metais, embora seja criticada por um número crescente de pesquisadores que afirmam que a concentração total não é suficiente para estimar a sua biodisponibilidade (Fonseca, 2004).

1.4.1.Cromo

O Cr não é um contaminante significativo para tecidos vegetais, mas pode ser transferido rapidamente através da alimentação para os invertebrados. A toxicidade do cromo para os organismos aquáticos é geralmente baixa, já para plantas aquáticas depende do pH do meio e, portanto, da disponibilidade de íons livres e quelados, presença de quelantes orgânicos, cátions, nutrientes e outros metais em solução.

O contato prolongado de seres humanos com cromo pode causar dermatites, úlceras cutâneas, inflamação nasal, câncer de pulmão e perfuração do septo nasal, asma e bronquite (Harrison, 1998).

As elevações acima dos níveis deste metal, no sedimento marinho, são quase sempre devidas às descargas antropogênicas, com os setores industriais,

metalúrgico e químico como responsáveis para a maioria das liberações (por exemplo: agentes colorantes, pigmentantes e catalíticos) (Fonseca, 2004). Baptista Neto, 1999, relaciona a utilização de partes de automóveis (motores, pneu e óleo) com fontes de cromo em áreas urbanas. Outra fonte de cromo foi relatada por Caccia V. G. *et al.*, 2003, relacionada ao desenvolvimento agrícola e rural.

São poucas as informações dos efeitos deste metal na cadeia trófica, embora se reconheça que a especiação do cromo determina sua biodisponibilidade. O cromo (III) se acumula mais efetivamente que o cromo (IV). Visto que o cromo (III) é um nutriente traço em concentrações baixas, o cromo (VI) não é essencial e é tóxico. Seus compostos foram classificados como carcinogênicos pela agência internacional da pesquisa sobre o câncer (ATSDR, 1997 *apud* Fonseca, 2004).

1.4.2.Cobre

O Cu é altamente tóxico para a maioria das plantas aquáticas e a inibição de crescimento nestes vegetais ocorre geralmente em concentrações iguais ou inferiores a 10^{-8} mol.L⁻¹. É também muito tóxico para a maioria dos invertebrados marinhos e de água doce (Moore e Ramamoorthy, 1984).

Embora o plâncton, os peixes e as ostras de áreas sabidamente contaminadas contenham altas concentrações de Cu, este metal geralmente não se acumula na cadeia alimentar (Clarck, 1996).

No metabolismo animal, o cobre é considerado essencial até certo ponto. Este exerce papel fundamental na síntese da hemoglobina, na manutenção da saúde óssea e do sistema nervoso central. Porém, se em excesso, pode causar distúrbios orgânicos como asma, hipertensão depressão, esquizofrenia, convulsões, aumento do nível de colesterol e necrose do fígado (Moore e Ramamoorthy, 1984).

A entrada natural de cobre para o ambiente marinho, por erosão ou mineralização de rochas, está estimado em 325.000 ton.ano⁻¹. Algo em torno de 7,5 milhões de ton.ano⁻¹ são produzidas no uso em equipamentos elétricos, como catalisadores químicos, como tintas anti-incrustantes, como algicidas ou produtos químicos empregados na preservação de madeira (Clarck, 1996). Uma série destas aplicações fatalmente resulta na liberação de Cu para o meio ambiente (Almeida, 2003; Fonseca, 2004).

As tintas anti-incrustantes liberam todo seu teor de Cu para a coluna d'água, a qual não é negligenciável (Fonseca, 2004). O escoamento urbano também representa uma fonte de um montante significativo de Cu para o ecossistema, além de reparo, pintura e construção de embarcações (Almeida, 2003). Contudo, o Cu é um dos metais rapidamente removido da solução pela adsorção com partículas, sendo estimado que 83% do Cu no mar encontra-se adsorvido (Fonseca, 2004; De Luca Rebello *et al.*, 1986).

1.4.3.Chumbo

Atualmente, o chumbo é uma das espécies químicas mais estudadas e preocupantes para o meio ambiente, devido a inúmeras atividades industriais como: indústria extrativa, petrolífera, de acumuladores, tintas e corantes, de cerâmica e bélica, o que favorece sua disseminação (Xie *et al.*, 1998). De acordo com Abraham e Parker, 2002, quase todo o chumbo emitido no ambiente está associado com atividades humanas. Sua poluição é particularmente ativa nas proximidades de rodovias com forte tráfego devido à emissão, até meados da década de 90 (no caso do Rio de Janeiro) por veículos automotores, pelas indústrias, ou ainda, pela ingestão de alimentos contaminados (Larini, 1987).

O Chumbo não é conhecido como elemento essencial. Seu efeito nos organismos pode ser muito nocivo. Estudos demonstraram que concentrações de chumbo na ordem de 0,2 ppm podem causar efeitos adversos na biota aquática (Wong *et al.*, 1978 *apud* Baptista Neto *et al.*, 2006). Seus efeitos tóxicos podem afetar praticamente todos os órgãos e sistemas do corpo humano como: inibição da síntese de hemoglobina, afeta os sistemas: nervoso central e periférico, renal, reprodutivo, além do fígado. Um dos problemas mais preocupante de sua contaminação está relacionado com problemas neurológicos afetando crianças (Andrews *et al.*, 1996).

A tabela 1 resume as principais fontes antropogênicas e os efeitos adversos causados pelos metais pesados referidos:

Tabela 1 – Efeitos adversos causados por metais pesados

Metal	Fonte Antropogênica	Efeitos
Cromo	• Indústria Metalúrgica; • Indústria Química (agentes colorantes, pigmentantes, catalíticos); • Indústria Automotiva; • Atividades Agrícolas.	O Cr (VI) é carcinogênico.
Cobre	• Utilização de equipamentos elétricos; • Catalisadores químicos • Tintas anti-incrustantes; • Algicidas; • Produtos químicos utilizados na preservação da madeira; • Reparo, pintura e construção de embarcações; • Escoamento urbano.	• Inibe o crescimento de plantas aquáticas; • Em excesso no metabolismo animal, pode causar distúrbios como asma, hipertensão, depressão, esquizofrenia, convulsões, aumento do nível de colesterol e necrose do fígado
Chumbo	• Indústria Extrativa; • petrolífera; • de acumuladores; • tintas e corantes; • de cerâmica; • bélica; • tráfego de automóveis.	• No corpo humano: inibição da síntese de hemoglobina, afeta os sistemas nervoso central e periférico, renal, reprodutivo e fígado; • Problemas neurológicos afetando crianças.

1.5.Objetivo

Rever a problemática da contaminação dos sedimentos por metais, avaliando a distribuição geocronológica recente de Cr, Cu e Pb nos sedimentos coletados na Baía de Guanabara. A avaliação das distribuições espacial e temporal destes metais, através da análise por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, teve como objetivo a comparação dos dados atuais com dados anteriores, a fim de avaliar tendências a aumento na contaminação da baía devido ao crescimento urbano e industrial.