

3

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1.

Metais

Os metais podem ser classificados como essenciais e não essenciais com relação às funções biológicas desempenhadas. Os elementos essenciais desempenham importante papel no metabolismo dos organismos quando presentes em pequenas concentrações, entretanto, alguns desses elementos podem apresentar alta toxicidade quando presentes em concentrações elevadas. Os elementos não essenciais geralmente são tóxicos, pois não desempenham nenhuma função biológica conhecida (Esteves, 1998).

Geralmente, o mecanismo de toxicidade mais relevante é a inativação de enzimas, pois todo metal de transição divalente reage prontamente com o grupo amino e com o grupo das sulfidrilas das proteínas. Alguns deles podem competir com elementos essenciais e substituí-los no metabolismo enzimático (Forstner, 1989.).

Na Figura 1 está representada a influência da concentração de um elemento sobre o desenvolvimento de um ser vivo. Observa-se que o aumento da concentração dos elementos essenciais acarreta em melhoria no desenvolvimento do organismo, que passa de deficiente para saudável. Entretanto, acima de uma determinada faixa de concentração, este elemento passa a exercer uma ação tóxica contra o organismo, influenciando, portanto, em seu desenvolvimento e, acima de um limite de concentração, o elemento torna-se letal para o organismo. Para os elementos não essenciais, há uma faixa de concentração em que o organismo tolera a sua presença. Entretanto, acima de determinados limites de concentração, este se torna tóxico e em seguida letal para o organismo (Lima e Merçon, 2011).

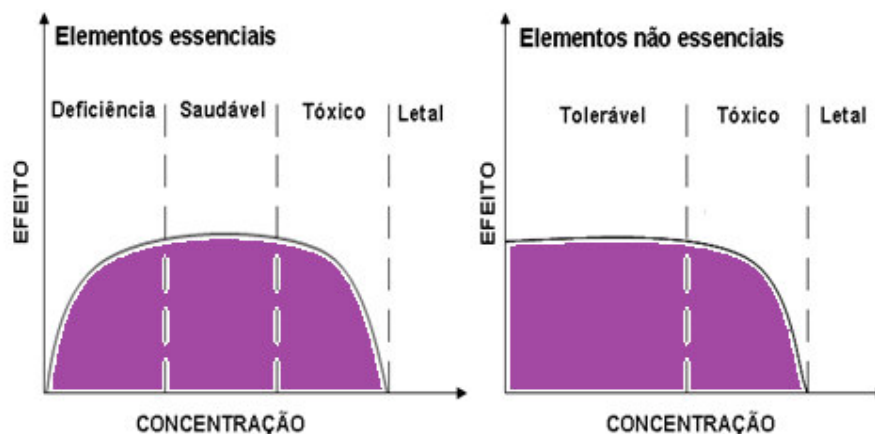


Figura 1. Representação gráfica da relação entre a concentração do elemento e seu efeito no organismo (adaptado de (Galvão, 2003)).

A toxicidade dos elementos depende em grande parte da forma química do elemento, cujo estudo é conhecido como especiação. O cádmio e o chumbo, por exemplo, não são particularmente tóxicos nas suas formas de elementos livres condensados, porém nas suas formas catiônicas e quando ligados a cadeias curtas de átomos de carbono, são perigosos. A dose, ou seja, a quantidade absorvida também influencia na toxicidade destes elementos, pois mesmo os elementos essenciais podem ser tóxicos, se absorvidos acima dos limites toleráveis para o funcionamento normal dos seres vivos (Baird, 2002; Melo, 2003).

Além disso, o excesso de um elemento pode causar o “efeito coquetel”, no qual o excesso de um elemento pode causar a deficiência de outro(s) em um organismo. Um exemplo é o excesso de chumbo no organismo, que interfere na absorção de cálcio, ferro, cobre e zinco (Melo, 2003).

3.1.1. Ferro

O ferro puro é um metal branco prateado, maleável, muito reativo, facilmente oxidável e raramente encontrado em sua forma elementar na natureza, exceto o de origem meteorítica (Lima e Pedrozo, 2001). Na crosta terrestre é

encontrado na forma de minérios, sendo os mais frequentes a hematita, a magnetita e a pirita (Forstner e Wittmann, 1979).

As principais fontes naturais são o desgaste das rochas contendo minérios de ferro, meteoritos e escoamento superficial do metal, enquanto as fontes antrópicas são o uso de fertilizantes na agricultura, efluentes de esgoto municipais e industriais e atividades de mineração, fundição, soldagem, polimento de metais e o uso de compostos de ferro como agentes antidetonantes da gasolina (Lima e Pedrozo, 2001).

O ferro é o elemento de transição mais abundante e o mais conhecido no sistema biológico, sendo vital a todos os organismos (Toma, 1984). Este é um elemento essencial responsável pela manutenção de processos vitais, como carrear o oxigênio no sangue dos organismos (Kehrig, Costa *et al.*, 2007).

3.1.2. Zinco

O zinco é um metal branco azulado, é geralmente encontrado como sulfeto, sendo o mais comum a esfarelita (ZnFeS), muitas vezes associado a outros metais como o Pb, Cd, Cu e Fe (Oliveira, 2007). As principais fontes antrópicas são a purificação desses metais, a mineração, a produção de aço e a queima de carvão e lixo (Azevedo e Chasin, 2003).

O Zn atua como co-fator de numerosas enzimas relacionadas ao metabolismo energético no corpo humano, auxilia na prevenção de doenças gastrointestinais e de outros sistemas metabólicos, porém a absorção excessiva desse metal pode levar à intoxicação (Duarte e Pascal, 2000; Atsdr, 2005).

Existem mais de 200 metaloenzimas que utilizam o zinco como co-fator e, portanto, a sua deficiência pode gerar diversos efeitos, como falhas no crescimento, retardo na maturidade sexual, que é acompanhada de desnutrição calórico-protéica, dermatites, cegueira noturna, atrofia testicular, impotência, retardo na cicatrização de ferimentos, doença renal crônica e anemia hemolítica (Oliveira, 2007).

A ingestão de uma dose alta de zinco em um curto período de tempo pode causar dores estomacais, náuseas e vômitos, enquanto que a ingestão de altas doses de zinco por vários meses pode causar anemia, danos pancreáticos e diminuição de HDL no sangue (Oliveira, 2007).

3.1.3. Cobre

O cobre é um metal marrom avermelhado com elevada condutividade térmica e elétrica, maleabilidade, baixa corrosividade e encontrado na natureza tanto na forma elementar como metálica (Pedroso e Lima, 2001).

As principais fontes naturais de Cu são os vulcões, os processos biogênicos, incêndios florestais e névoas aquáticas, enquanto as fontes antrópicas são as atividades de mineração e fundição pela queima de carvão como fonte de energia e pelos incineradores de resíduos municipais (Pedroso e Lima, 2001).

No ambiente aquático, o estado de oxidação mais importante é o cobre bivalente. Este metal na forma trivalente é um forte agente oxidante, ocorrendo em poucos compostos e não apresentando relevância industrial ou ambiental (Organization, 1998).

Este elemento é essencial à vida, enquanto ativador de sistemas enzimáticos ligados, sobretudo, à cadeia respiratória e contribui para a regeneração da hemoglobina do sangue (Mendes e Oliveira, 2004).

O excesso deste metal pode causar alergias, irritações nos olhos, nariz e boca, além de náuseas e diarreias. Cabe ressaltar que os sintomas podem piorar se a ingestão for via oral, através da água e do alimento, podendo causar danos ao fígado e aos rins e, em casos extremos, levar o indivíduo à morte (Atsdr, 2004).

3.1.4. Níquel

O níquel é um metal prateado que ocorre naturalmente na crosta terrestre. As principais fontes naturais são as poeiras de meteoros, vulcões, vegetação e

fogo de florestas, enquanto as fontes antrópicas são os resíduos de combustão de óleo, mineração e refino de níquel, incineradores municipais, queima de carvão vegetal, incineração de Iodo e produção de liga cobre-níquel (Vieira, 2007).

Este metal atua como co-fator ou componente estrutural de metaloenzimas específicas no homem e encontra-se nos ossos, pele, músculos e fígado (Franco, 1992).

3.1.5. Cádmio

O Cádmio é um metal que pode apresentar-se na cor prata esbranquiçado, azulado ou metálico lustroso, foi descoberto como um constituinte da Smithsonita (ZnCO_3), é relativamente raro e não encontrado em estado puro na natureza (Leprevost, 1978; Cardoso e Chasin, 2001). É encontrado principalmente na forma de sulfeto, em depósitos minerais que contém zinco, e também ocorre em associação com o chumbo e cobre em fundições e refino desses metais (Cetesb, 2001).

O Cd apresenta consistência mole e possui várias propriedades físicas e químicas semelhantes ao zinco, o que explica a ocorrência desses metais juntos na natureza (Cardoso e Chasin, 2001). Os ciclos de Cd e Zn são muito semelhantes, ambos possuem similar estrutura atômica e eletronegatividade (Oliveira, 2007).

Este elemento é encontrado no estado de valência 2 e seu tempo de meia-vida no organismo varia de um a três anos, o que o torna tóxico em face de sua acumulação (Franco, 1992).

As principais fontes naturais são rochas sedimentares e rochas fosfáticas de origem marítima, enquanto as fontes antrópicas são atividades envolvendo mineração, produção, consumo e disposição de produtos que utilizam o cádmio, como, por exemplo, as ligas de cádmio e componentes eletrônicos (Cardoso e Chasin, 2001).

A principal causa da toxicidade através do cádmio pode estar relacionada à sua combinação com grupos tiólicos (SH) de enzimas e proteínas, o que provoca desarranjos no metabolismo (Organization, 1992).

No ser humano, é armazenado nos rins, fígado, ossos e dentes, causa a diminuição do crescimento e da reprodução, hipertensão e disfunção renal e pulmonar (Franco, 1992).

3.1.6. Chumbo

O chumbo é um metal cinza azulado, inodoro, maleável, sensível ao ar e encontrado com relativa abundância na crosta terrestre, quase sempre como sulfato de chumbo (galena), porém pode ser encontrado na forma de carbonato de chumbo (cerussita - PbCO_3), sulfato de chumbo (anglesita - PbSO_4) e clorofosfato de chumbo (piromorfita - $\text{Pb}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$). A concentração iônica livre é o fator mais importante que influencia na toxicidade do metal, ao qual interfere na disponibilidade do chumbo para os organismos (Azevedo e Chasin, 2003; Oliveira, 2007).

As principais fontes naturais deste metal são as emissões vulcânicas, intemperismo geoquímico e aerossóis aquáticos, enquanto as fontes antrópicas são as atividades de mineração e fundição de chumbo primário (oriundo do minério) e secundário (oriundo da recuperação de sucatas ou baterias) (Paoliello e Chasin, 2001).

Após ser absorvido, o chumbo é distribuído pelo sangue e transportado através da hemoglobina aos diversos órgãos e sistemas onde exerce seu efeito tóxico, sendo a toxicidade função da forma química do chumbo. É armazenado de forma inerte nos ossos e se torna nocivo quando é mobilizado (Oliveira, 2007).

Este interfere em funções celulares, altera os processos genéticos ou cromossômicos, inibindo reparo de DNA e agindo como iniciador e promotor na formação de câncer (Duarte e Pascal, 2000).

3.2. Os metais no ambiente aquático

Os metais estão presentes em sistemas aquáticos, mesmo que não haja perturbação antrópica do ambiente e a sua concentração pode aumentar em razão de processos naturais ou antrópicos (Yabe e Oliveira, 1998). Dentre os processos naturais, os que mais contribuem para o aparecimento de metais nos ambientes aquáticos são o intemperismo de rochas e a erosão de solos ricos nestes materiais (Mortatti e Probst, 1998). As principais fontes antrópicas que contribuem para o aparecimento destes elementos no ecossistema aquático são as atividades industriais, as atividades de mineração, os garimpos de ouro, os efluentes domésticos, as águas superficiais provenientes de áreas cultivadas com adubos químicos e defensivos agrícolas e as precipitações atmosféricas de cinzas ou pequenas partículas provenientes de queimadas naturais (Nriagu e Pacyna, 1988; Esteves, 1998; Jordão, Pereira *et al.*, 1999; Ramalho, Sobrinhos *et al.*, 2000).

No ambiente aquático, os metais estão distribuídos na fase aquosa (coluna d'água e água intersticial), na fase sólida (suspensa e sedimentada) e nos organismos aquáticos, sendo a troca entre estas fases dinâmica e varia de um ecossistema para outro (Conceição, 2004).

Os poluentes podem ser incorporados pelos organismos aquáticos através da água, da alimentação, da respiração e até mesmo da própria pele. Cabe ressaltar que a principal via de incorporação dos metais pelos organismos é através da alimentação (Zagatto e Bertoletti, 2006).

A acumulação dos metais nos tecidos dos organismos aquáticos é influenciada por alguns fatores, tais como temperatura, salinidade, variações sazonais e parâmetros bióticos. Porém, a concentração do elemento a que o organismo está exposto, através da água, sedimento e alimento, é um dos parâmetros mais importantes a ser considerado (Kehrig, Costa *et al.*, 2007).

A biota aquática é capaz de concentrar os elementos em várias ordens de grandeza acima das concentrações encontradas na coluna d'água, sendo por isso responsável por grande parte da dinâmica destes poluentes no ambiente marinho. Além disso, ela também responde por grande parte da reciclagem de metais retidos nos compartimentos abióticos do sistema (sedimento e material particulado

em suspensão) e, conseqüentemente, constitui a principal via de exportação desses elementos do ambiente marinho para o terrestre via cadeia alimentar, podendo chegar até o homem (Fowler, 1982; Pfeiffer, Lacerda *et al.*, 1985).

Sendo assim, um dos métodos mais eficientes para avaliar a poluição química em ecossistemas aquáticos é a determinação das concentrações de poluentes em tecidos e órgãos de diferentes organismos aquáticos (Farkas, Salánki *et al.*, 2001).