

METAIS PESADOS NA ÁGUA

HEAVY METALS IN WATER

João Jesus, Sara Santos, Ana Lúcia Rodrigues

Centro de Investigação em Ciências Veterinárias (CICV), Faculdade de Medicina Veterinária, Universidade Lusófona de Humanidades e Tecnologias, Campo Grande, 376, 1749 - 024 Lisboa

Resumo: O presente artigo pretende descrever os métodos de determinação dos metais pesados em amostras de água, assim como a ocorrência e toxicidade de compostos metálicos como o chumbo (Pb), arsénio (As) e mercúrio (Hg).

Abstract: The aim of this article is to describe the methods of determination of heavy metals in water samples as well as the occurrence and toxicity of the metal compounds, such as lead (Pb), arsenic (As) and mercury (Hg).

INTRODUÇÃO

As águas dos rios, lagos e mares podem ser poluídas directamente pela descarga de efluentes industriais ou domésticos. A água pode também ser poluída por substâncias presentes na terra, tais como pesticidas e fertilizantes utilizados na agricultura e transportados pela chuva até aos rios, lagos e eventualmente até ao mar. A chuva acumula e transporta directamente substâncias da atmosfera para as águas. As companhias industriais por vezes enterram os resíduos tóxicos em contentores de armazenamento, estando já descritas contaminações dos lençóis freáticos provenientes de fugas desses mesmos enterros. Também as próprias tubagens por onde a água circula podem constituir uma fonte de perigo devido à passagem de substâncias tóxicas para a água. No final os processos tradicionais de tratamento e purificação das águas não são eficientes quando falamos em contaminações por metais pesados como o chumbo (Pb), o arsénio (As) ou o mercúrio (Hg).

Os perigos deste tipo de contaminações na água não se restringem apenas ao consumo

directo dessa água contaminada mas também às consequências directas na cadeia alimentar quando nos referimos a tóxicos bioacumulativos. Um caso exemplar é a presença de metil-mercúrio nas águas, nos peixes e consequentemente em todos os níveis tróficos superiores (Timbrell, J. A. 1995) e (Klaassen, et. al. 1986).

A exposição a metais ou a misturas de metalóides tem particular interesse no estado de saúde de animais e humanos e de um ponto de vista de saúde pública o chumbo e o arsénio continuam a ser alvo de atenção pois são compostos que se encontram em 95% dos resíduos (Riviere, J. E. 2006).

No caso do chumbo os seus efeitos tóxicos conhecem-se há milhares de anos, tendo sido estudado de um ponto de vista toxicológico pela primeira vez por Stockhusen no século XVII.

A intoxicação por chumbo (saturnismo) parece afectar com maior intensidade os equinos e regra geral todos os animais jovens em deterimento dos adultos. A dose letal 50 (DL50) para um bovino adulto é de 600-800 mg/Kg, para um bezerro é de 400-600 mg/Kg, para suínos e canídeos é de 10-25 g por animal e para aves

aproximadamente 16 mg/Kg; estes valores são naturalmente discrepantes entre diferentes autores. (Couto, R. J. 1989).

Aquando da ingestão de água contaminada com chumbo este é solubilizado pelo suco gástrico e pela bÍlis formando quelatos, sendo que o resto do chumbo é eliminado sob a forma de fosfatos e sulfatos. O fÍgado é o Órgão principal na tentativa de retenção do chumbo devido ao seu poder anti-tÓxico, encontrando-se assim neste Órgão grandes quantidades deste metal; no entanto são os ossos o depÓsito principal do chumbo, como tal, infecções, quelantes, hipocalcemia e paratormona são factores que podem induzir uma mobilização de chumbo à circulação sistémica. Este metal interfere com o metabolismo das porfirinas e portanto com a síntese do grupo heme, estando atribuído a problemas anémicos e perturbações nervosas, também a transtornos dos fenómenos de oxidorredução e a defeitos comportamentais, de memória e locomoção; assim como o mercúrio e arsénio produz efeitos imunodepressores. A eliminação do chumbo do organismo realiza-se através das fezes, urina, saliva, suor e faneras. (Couto, R. J. 1989)

Um estudo feito em ratos de laboratório expostos a água contaminada com chumbo e arsénio durante 30, 90 e 180 dias, usando a avaliação dos efeitos observados nas dosagens mínimas mostrou nefrotoxicidade e stress oxidativo, houve um incremento da produção do ácido aminolevulínico pró-oxidante assim como o aumento de mecanismos de defesa celular tais como a glutatona. (Riviere, J. E. 2006, 195-197)

O arsénio tradicionalmente está associado a casos de homicídio e ciência forense, no entanto, devido à sua larga utilização no passado em sectores como a agricultura, este composto está amplamente distribuído nos géneros alimentÍcios, pelo que está por isso também presente na maior parte das águas potÁveis.

O arsénio pentavalente e o trivalente são facilmente absorvidos no tracto gastrointestinal e rapidamente transportados para os tecidos como pele, unhas, cabelos,

ossos e músculos. Este composto está associado à inibição de enzimas responsáveis pelo metabolismo celular e respiração. Uma intoxicação crónica por arsénio normalmente resulta em perda de apetite, perda de peso, distúrbios gastrointestinais, hiperqueratose, entre outros sintomas. (Deshpander, S. S. 2002)

O mercúrio para além de persistente no ambiente, é um dos metais mais perigosos na cadeia alimentar humana, estando relacionado com os alimentos de origem aquática. A contaminação das águas por mercúrio ocorre devido à actividade das indústrias e à actividade agrícola. Actualmente o mercúrio é utilizado em baterias, luzes fluorescentes, tintas fungicidas, entre outros itens.

O mercúrio na sua forma pura não é absorvido pelo organismo, nem capaz de causar intoxicação, no entanto nas formas inorgánicas ou orgánicas é facilmente absorvido no tracto gastrointestinal causando intoxicação. Um dos seis xenobiÓticos ambientais mais perigosos é o metilmercúrio, sendo este eficientemente absorvido, transportado até à corrente sanguínea onde se liga às proteínas plasmáticas; é acumulado no cérebro e tem efeitos neurotóxicos. Os sinais de intoxicação por metilmercúrio variam entre distúrbios sensoriais nos membros, língua e lábios, também o sistema nervoso central é afectado, manifestando ataxia, tremores e distúrbios visuais. (Couto, R. J. 1989, 83-86/153-160) e (Deshpander, S. S. 2002, 786-795)

PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

Para detectar metais ou metalÓides em amostras ambientais como a água as técnicas mais utilizadas são a espectrofotometria de absorção atómica por chama e a espectrofotometria de absorção atómica por forno de grafite. A técnica da absorção atómica por chama e por grafite baseiam-se no princípio de que os metais no estado fundamental absorvem luz a comprimentos

de onda específicos. Na chama, os iões metálicos numa solução são convertidos ao seu estado atómico pela chama. A luz nos comprimentos de onda apropriados é fornecida e a quantidade de luz absorvida é mensurável. Esta técnica requer uma amostra líquida que seja aspirada, aerossolizada e misturada com gases combustíveis. A mistura é inflamada pela chama a temperaturas de 2100-2800 °C. Durante a combustão os átomos do elemento a detectar são reduzidos ao seu estado fundamental, absorvendo de seguida luz a comprimentos de onda específicos para o elemento a detectar. (figura 1) (Couto, R. J. 1989) e (Ma, G. & Gonzalez, G. W. 1997).

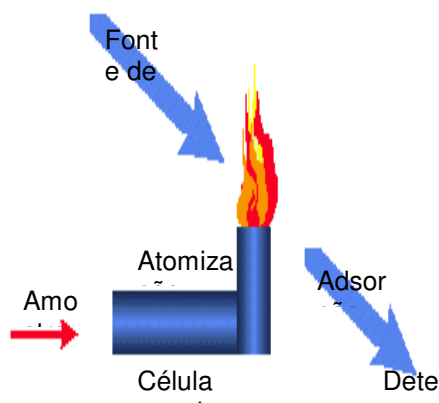


Figura 1- Espectrofotometria de absorção atômica por chama. (Ma, G. & Gonzalez, G. W. 1997)

A nebulização da amostra para a chama pode ser feita, para além da aspiração directa, por um feixe de ondas ultrasónicas que criem uma nebulosa constituída de pequenas partículas da amostra aumentando assim a quantidade de amostra que realmente atinge a chama. Para aumentar a sensibilidade deste método está descrita a utilização de um tubo de quartzo aquecido onde os elementos permanecem mais tempo no campo visual de leitura. (Ma, G. & Gonzalez, G. W. 1997)

Uma variante à técnica da absorção atômica por chama é a espectrofotometria de absorção atômica em forno de grafite. Esta tecnologia foi aperfeiçoada em 1968 por

Massman e consiste na introdução de no mínimo 1 mL num tubo de grafite contendo atmosfera inerte. O tubo é posteriormente aquecido de forma controlada até à atomização da amostra. A absorção do espectro é medida por aparelhos electrónicos com excelentes capacidades ópticas e mecanismos de calibração. Este sistema torna-se mais sensível e rápido que a absorção atômica por chama, sendo muitas vezes utilizado para pesquisa de menores concentrações de metais na amostra, no entanto está sujeito a maiores interferências de espectro inter-elementos. (Levine, B. et. al. 2003, 358-360)

Antes de se iniciarem as técnicas de detecção dos metais deve-se proceder á digestão das amostras e calibração dos aparelhos. No que respeita à digestão da amostra esta efectua-se com o intuito de destruir a matéria orgânica e pôr em evidência os metais, no entanto é preciso evitar perdas por deflagração, volatilização (arsénio e mercúrio), por arrastamento e por adsorção; por outro lado impõe-se obter uma mineralização rápida e suficientemente eficaz. É importante realçar que muitos dos reagentes comerciais que podem ser utilizados para a destruição da matéria orgânica, em particular os ácidos nítrico e sulfúrico, podem conter proporções relativamente elevadas de arsénio e de chumbo, sendo por isso extremamente importante a utilização de reagentes purificados.

O princípio geral dos métodos de destruição da matéria orgânica é a sua oxidação com transformação do carbono em dióxido de carbono e do hidrogénio em água. A oxidação completa do carbono é essencial para evitar por um lado a retenção dos elementos tóxicos por adsorção e por outro lado a redução de certos compostos oxigenados com produção de elementos voláteis (exemplo do arsénio). (René, F & René, T. 1997, 614-631) No caso de ser utilizada a técnica de espectrofotometria de absorção atômica por forno de grafite o ácido clorídrico não deve ser utilizado na

digestão da amostra devido a possíveis interferências no processo de atomização. Os aparelhos devem estar calibrados através de uma curva de calibração que se baseia na lei de Beer, a qual indica uma proporcionalidade directa entre a absorvância e a concentração do analito, no entanto essa linearidade na prática nem sempre é conseguida, surgindo alguns desvios devido ao facto de nem sempre toda a quantidade de amostra conseguir absorver a luz. (figura 2) Se a quantidade de amostra é demasiado alta e não possibilita a leitura correcta na zona linear calibrada, existem medidas que contribuem para aumentar a absorção e consequentemente a leitura de toda a amostra como sendo a diluição da amostra e a utilização de comprimentos de onda alternativos (Ma, G. & Gonzalez, G. W. 1997).

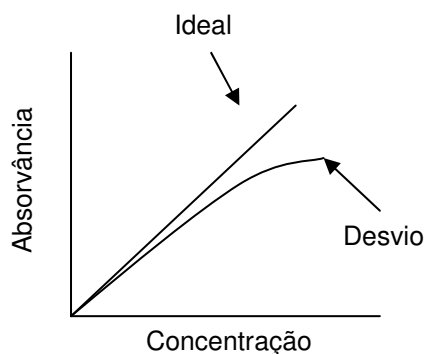


Figura 2- Curva resposta ideal/desvio. (Ma, G. & Gonzalez, G. W. 1997)

Não tão utilizado é o método analítico de activação de neutrões, este é um método extremamente sensível e específico que preserva a amostra inicial pois não há necessidade de digestão da mesma. Consiste no bombardeamento de neutrões na amostra, induzindo radioactividade nos metais presentes, sendo essa radiação emitida mensurável. Esta não é uma técnica rotineira devido aos grandes encargos não suportados pela maioria dos laboratórios. (Levine, B. et. al. 2003, 358-360).

CONCLUSÃO

A análise de metais pesados em água assume uma importância relevante visto que estes compostos estão sempre presentes no ambiente e não são eliminados. Por outro lado, as intoxicações agudas, decorrentes principalmente de acidentes decorrentes das actividades antropogénicas, bem como as intoxicações crónicas consequentes de uma exposição diária a alguns metais pesados tais como o chumbo, arsénio e mercúrio, têm demonstrado graves sinais e sintomas quer para os humanos quer para os animais.

BIBLIOGRAFIA

- Couto, R. J. (1989). Toxicologia Veterinária. (2ª ed). Barcelona: Salvat.
- Deshpande, S.S. (2002). Handbook of Food Toxicology. (1ª ed). Nova Iorque: Marcel Dekker.
- Klaassen, C. D. et.al. (1986). Casarett and Doull's – Toxicology. (3ª ed.) Nova Iorque: Macmillan Publishing Company.
- Levine, B. et.al. (2003). Principles of Forensic Toxicology. (2ª ed). USA: AACCPress.
- Ma, G. & Gonzalez, G. W. (1997). Environmental Sampling & Monitoring Primer – Flame Atomic Absorption Spectrometry. Acedido em 6 de Junho de 2010, em, <http://www.cee.vt.edu/ewr/environmental/teach/smprimer/aa/aa.html>.
- René, F. & René, T. (1977). Toxicologia. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian.
- Riviere, J. E. (2006). Biological Concepts and Techniques in Toxicology. (1ª ed) Nova Iorque: Taylor & Francis.

Timbrell, J. A. (1995). Introduction to Toxicology. (2^a ed.) Grã-Bretanha: Taylor & Francis.