

Metais

Profa. Ana Paula Loureiro
apmlou@usp.br



Metais



- **Os metais diferem de outras substâncias tóxicas por não poderem ser criados nem destruídos pelo homem**
- **Existem cerca de 80 metais e 7 metalóides formando compostos que variam desde sais iônicos até complexos que consistem de um átomo de metal com um conjunto de ligantes, além de compostos organometálicos**



➤ Produção global de metais em 2008

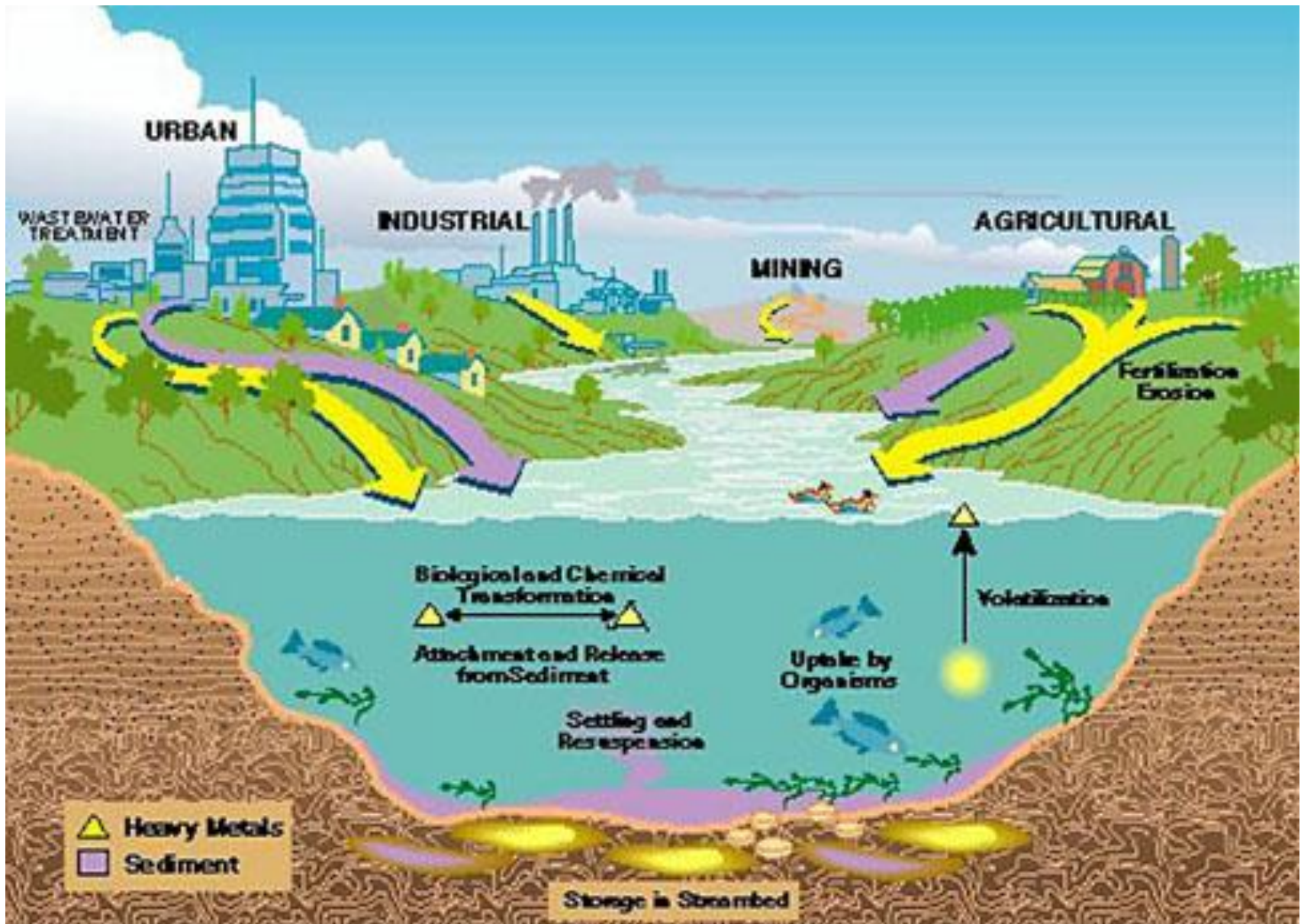
- 1,4 bilhões de toneladas
- Média de 213 kg per capita

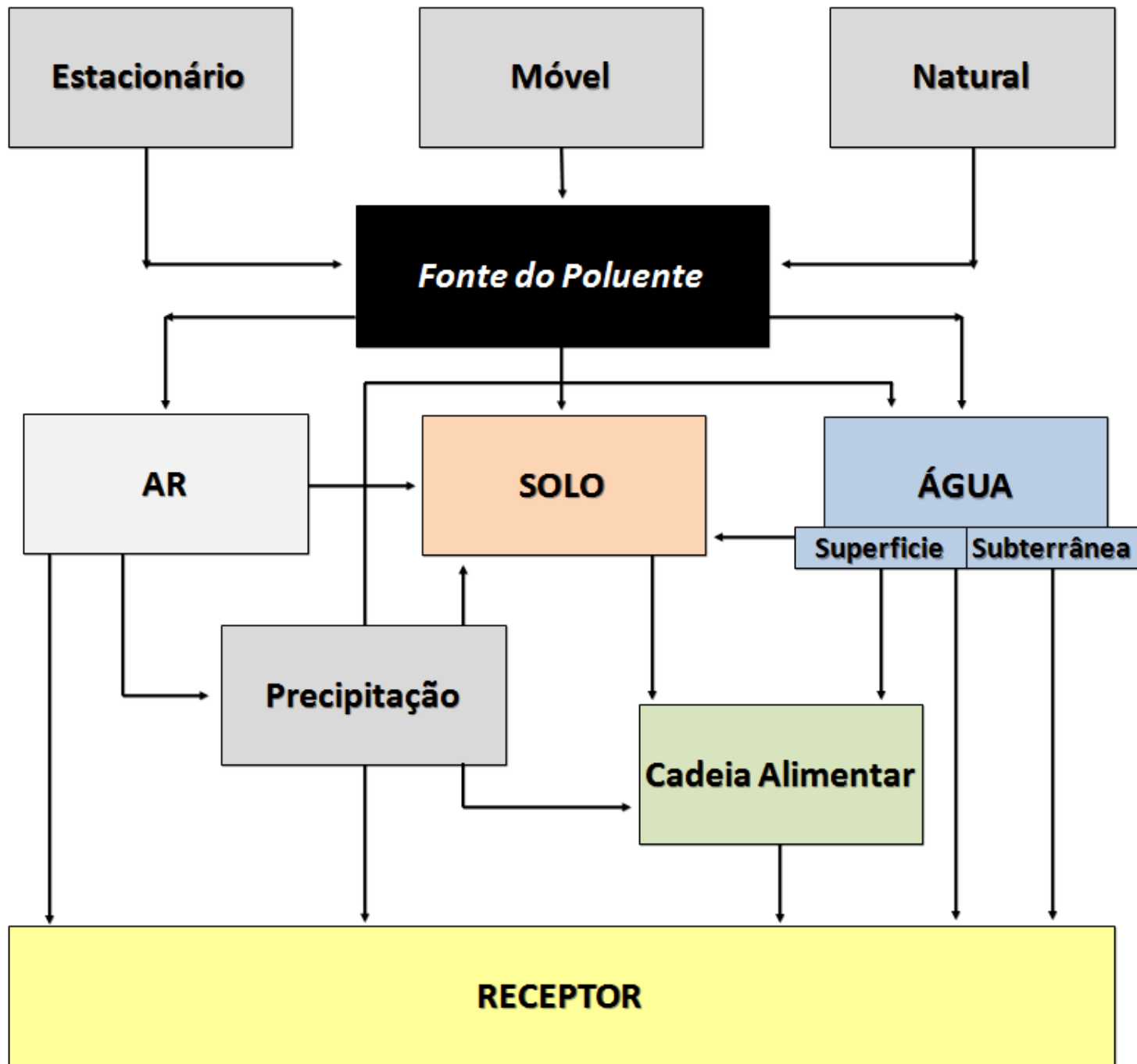
➤ Área destinada à mineração: 37 000 km² (0,2% da superfície terrestre)

➤ Área sob influência de metais liberados por atividades humanas: 240 000 km²

➤ São listados cerca de 1,4 milhões de sítios contaminados no mundo

Distribuição no meio ambiente





Exposição humana aos metais

- natural (erosão)



- atividades humanas (mineração, fundição, combustão de combustível fóssil, aplicação industrial de metais, fertilizantes, lodo de esgoto)



- consumo de alimentos contaminados

- materiais terapêuticos

- implantes cirúrgicos



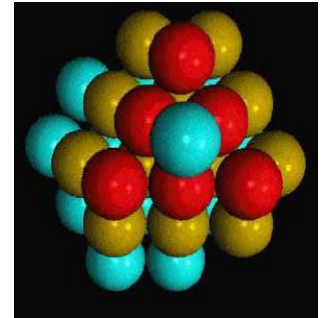
- produtos de consumo

- suplementos de vitaminas e minerais
- tintas de cabelo e cosméticos



Propriedades dos metais

- condução de calor e eletricidade
- maleabilidade, ductilidade
- brilho metálico, opacidade, elevada densidade
- solidez (exceto mercúrio), estrutura cristalina
- existem em diferentes estados de oxidação
- bons redutores (baixo potencial de oxidação)



Metais



➤ Essenciais



Cr(III), Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Zn, Se, Mg

➤ Tóxicos



As, Be, Cd, Cr(VI), Pb, Hg, Ni e muitos outros

Fatores que influenciam a toxicidade dos metais

- Interações com metais essenciais
- Formação de complexos metal-proteína
- Idade e estágio do desenvolvimento
- Estilo de vida (dieta, hábito de fumar e consumir bebidas alcoólicas)
- Forma química
- Estado imune do indivíduo (para os metais que produzem reações alérgicas: cromo, níquel, mercúrio, berílio, ouro, platina)

Metais mais relacionados com efeitos tóxicos

- **Alumínio**
- **Cromo**
- **Manganês**
- **Ferro**
- **Níquel**
- **Cobre**
- **Zinco**
- **Arsênio (semi-metal)**
- **Selênio**
- **Chumbo**
- **Cádmio**
- **Mercúrio**



Chumbo **(vídeo)**

Chumbo

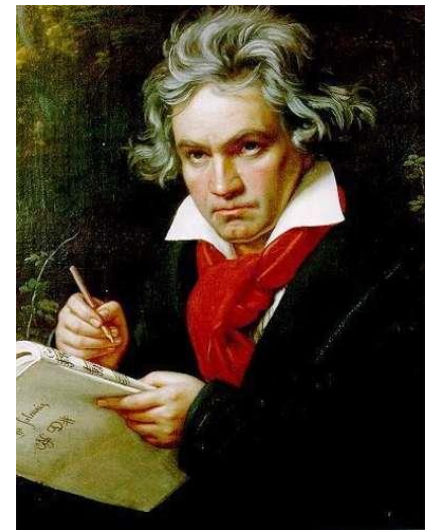
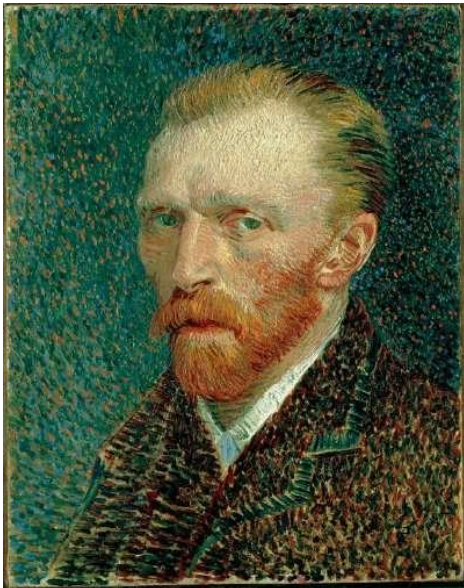


Metal era usado na produção de utensílios e até para reduzir a acidez do vinho

- **Hipócrates (370 a.C.) → primeiro médico a descrever quadro de cólica abdominal grave em indivíduos expostos ao chumbo nas minas**
- **Utilizado na Roma antiga para a construção de aquedutos e para a produção de acetato de chumbo utilizado para adoçar o vinho dos aristocratas. Possível causa da imbecilidade, perversidade e esterilidade de imperadores como Nero, Calígula, Caracala e Domiciano**

Chumbo

- **Vítimas do chumbo no mundo das artes:
Van Gogh e Portinari (tintas),
Beethoven (tipografia das partituras)**



Chumbo



- **Pb⁺², Pb⁺⁴**
- **Chumbo tetraetila e tetrametila → aditivos em combustíveis**
- **PbS (galena) → principal forma em que é encontrado na natureza**

Chumbo



- Usos e aplicações
 - metal puro ou ligado a outros metais
 - compostos químicos na forma de óxidos e sais:
 - acetato de chumbo – inseticida, impermeabilizante, verniz, pigmento
 - carbonato de chumbo – pigmento
 - sulfato de chumbo – baterias e acumuladores
 - cromato de chumbo – pigmento, borracha, plástico, cerâmica
 - óxidos de chumbo – baterias e acumuladores, cerâmicas, esmaltes, tintas, vernizes
 - arseniato de chumbo – praguicida

Propriedades: excepcional maleabilidade, baixo ponto de fusão, alta resistência à corrosão, alta opacidade aos raios X e gama, reação eletroquímica com o ácido sulfúrico, estabilidade química no ar, solo e água

Chumbo



- Usos e aplicações
 - indústrias químicas e da construção
 - base de tintas e pigmentos
 - ingrediente de soldas
 - material de revestimento na indústria automotiva
 - protetor contra radiações ionizantes
 - manufatura de baterias (70% do consumo mundial de chumbo)

Tabela 12.23
Limites de Chumbo no Ar para Exposição
Ocupacional, em Vários Países

País	Limite de chumbo (mg/m ³)
Marrocos, Argentina, Austrália, Peru, França, Itália, Tailândia, África do Sul, Espanha	0,2
Bélgica, Canadá, Comunidade Europeia, Índia, Irlanda, México, Reino Unido	0,15
Austrália, Dinamarca, Finlândia, Alemanha, Israel,	0,1
Japão, Holanda, Suécia, Suíça Noruega, Estados Unidos	0,05

 **Brasil**

Fonte: Mayer e Wilson⁷⁶

Tabela 12.24
Limites de Chumbo no Sangue ($\mu\text{g}/\text{dL}$) para a
Exposição Ocupacional, em Vários Países

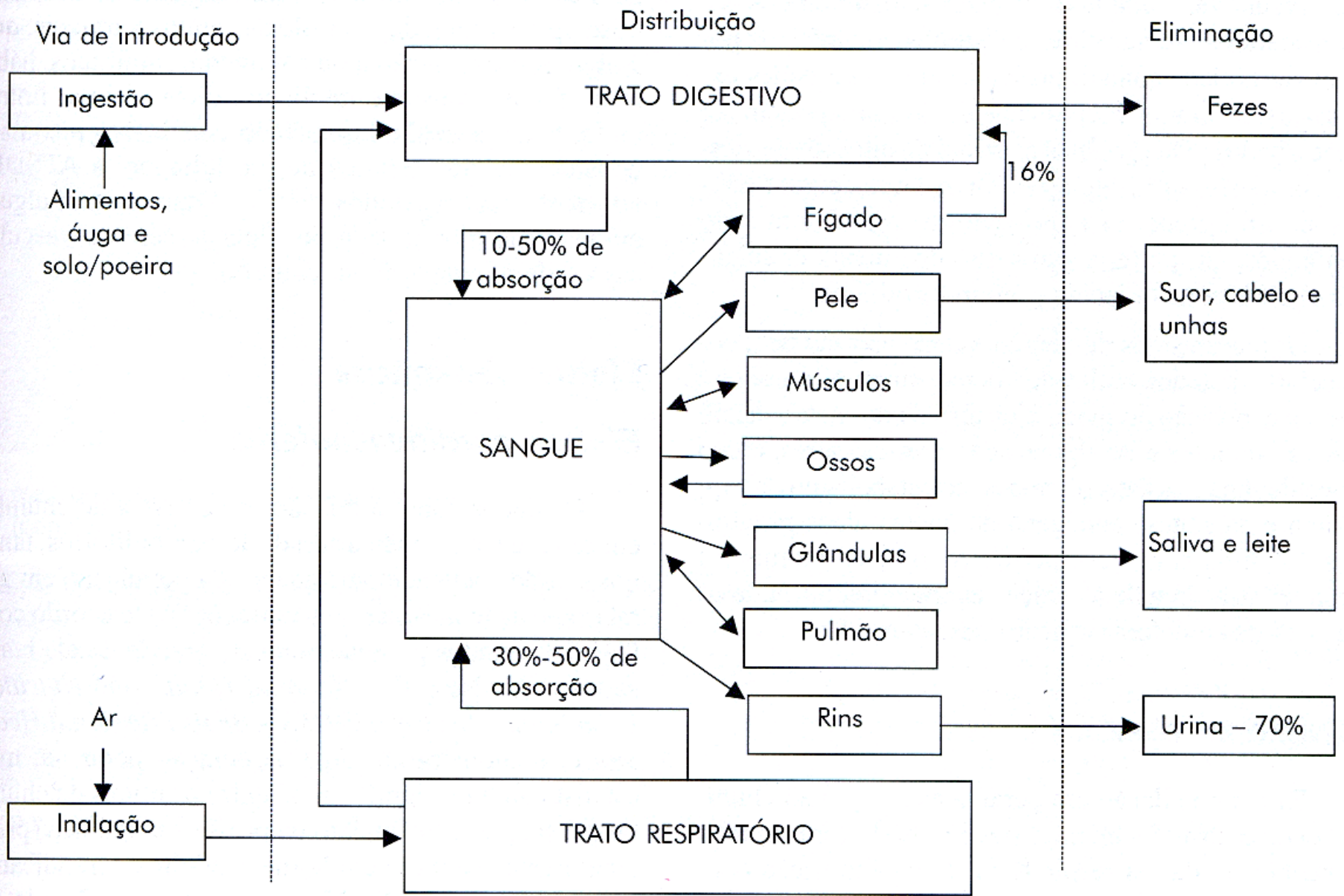
País	Plumbemia máxima
Homens	
• África do Sul	80
• Canadá, Comunidade Européia, França, Alemanha, Grécia, Irlanda, Itália, Luxemburgo, Espanha, Tailândia, Reino Unido	70
• Brasil, Israel, Japão, Marrocos, Holanda, Peru	60
• Austrália, Bélgica, Dinamarca, Finlândia, Noruega, Suécia, Estados Unidos	50
Mulheres	
• África do Sul, Reino Unido	40
• Alemanha, Israel, Noruega, Suécia	30
• Austrália	20

← **Brasil**

Fonte: Mayer e Wilson⁷⁶ (modificado)

Tabela 12.21
Alguns Tipos de Indústrias e Ocupações Associadas com Altos Níveis de Plumbemia

Ano	Atividade	n	Plumbemia ($\mu\text{g/dL}$)
1996	Remoção de pintura de uma ponte de aço por rajada abrasiva	5 de 22	> 50
1994	Demolição de construção de conjuntos habitacionais (construídos antes da guerra), em <i>Bronx</i> , Nova York	2	21
1990	Empregados de uma companhia de formulações de concentrado de tinta para plásticos	1	52
1989	Trabalhadores da produção de sulfato e estereato de chumbo (estabilizadores usados na manufatura do PVC)		48
1987	Manufatura de canos de PVC	23	33-105
1995	Trabalhadores de fábrica de vidro colorido com chumbo, em <i>Beijing</i>	36	26-79
1991	Ceramista	1	Elevado
1982	Trabalhadores de fundição de chumbo secundário (estudo realizado na Indonésia)	2.000	70
1994	Manufatura de componentes eletrônicos	3 de 7	>25
1982	Manufatura de baterias (estudo na Indonésia)	2.000	52
1996	Manufatura de baterias	72	48
1997	42 oficinas de conserto de radiadores, no Colorado, EUA	22%	>40
1992	Instrutores de tiros em galerias internas em Nova York	37	>40
1994	Seis clubes de tiro ao alvo, em Nova Zelândia; atiradores com média de atividade de 70min/semana, durante seis meses, quando os níveis de chumbo em sangue foram obtidos		55



Importante na exposição ocupacional

Fig. 12.4 — Toxicocinética do chumbo no organismo humano

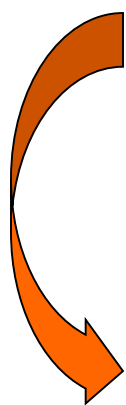
Chumbo



- Meia-vida no sangue: 36 dias (mais de 95% está ligado aos eritrócitos)
- Meia-vida nos tecidos moles: 40 dias
- Meia-vida nos ossos: 27 anos (94% da carga corpórea)

Chumbo

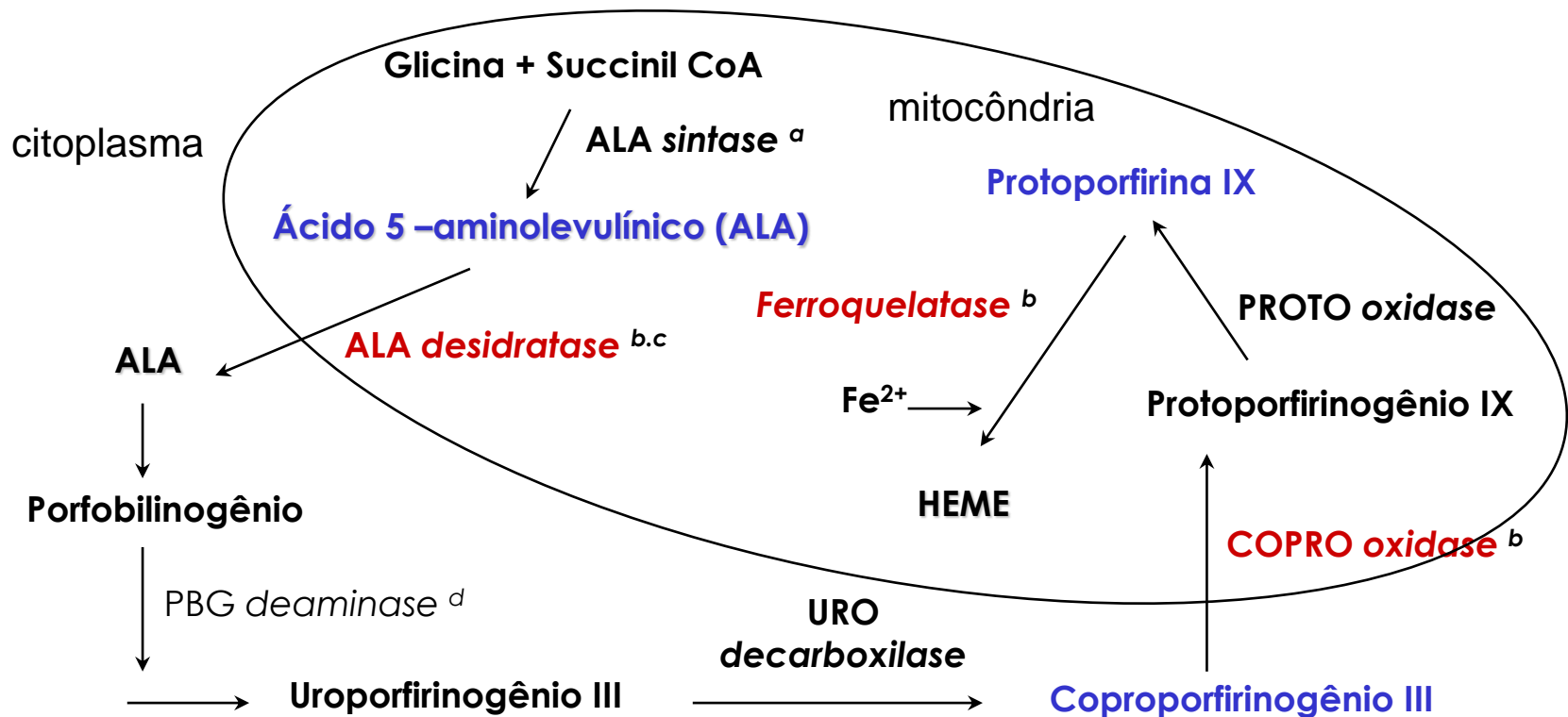


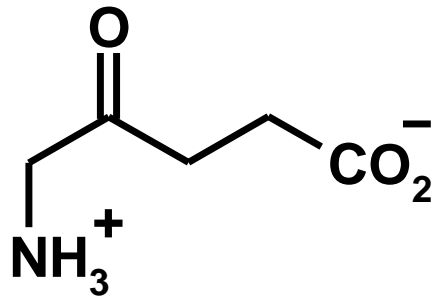
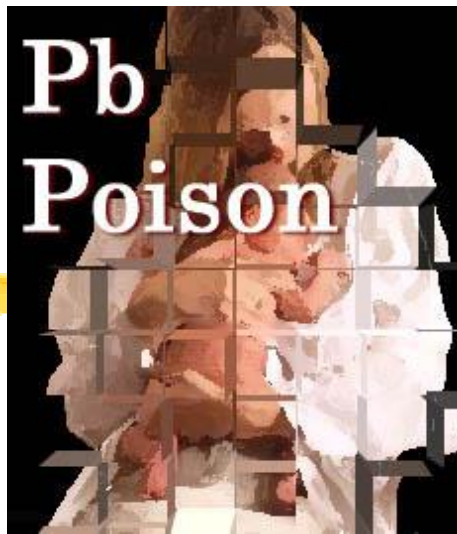
- Toxicidade
 - Pb^{+2} forma produtos estáveis com biomoléculas tiólicas, inativando enzimas
 - Pb^{+2} substitui íons de Ca^{+2} e Zn^{+2} em várias proteínas e enzimas, resultando em perda de suas atividades biológicas
- 

São disparados eventos bioquímicos importantes que comprometem a vida celular

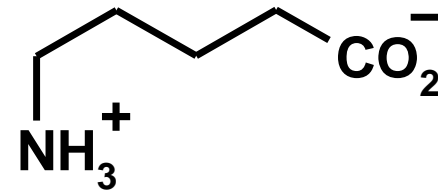
Síntese do Heme

ALA: primeiro precursor da biossíntese do grupo heme acumulado e excretado na urina de indivíduos expostos ao chumbo e portadores de porfirias.





ALA



GABA

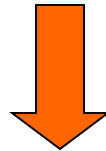
Manifestações neuropsiquiátricas do saturnismo foram atribuídas à competição reversível entre ALA e GABA por sítios de ligação de GABA nas membranas de células nervosas



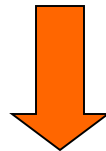
- Autoxidação do ALA



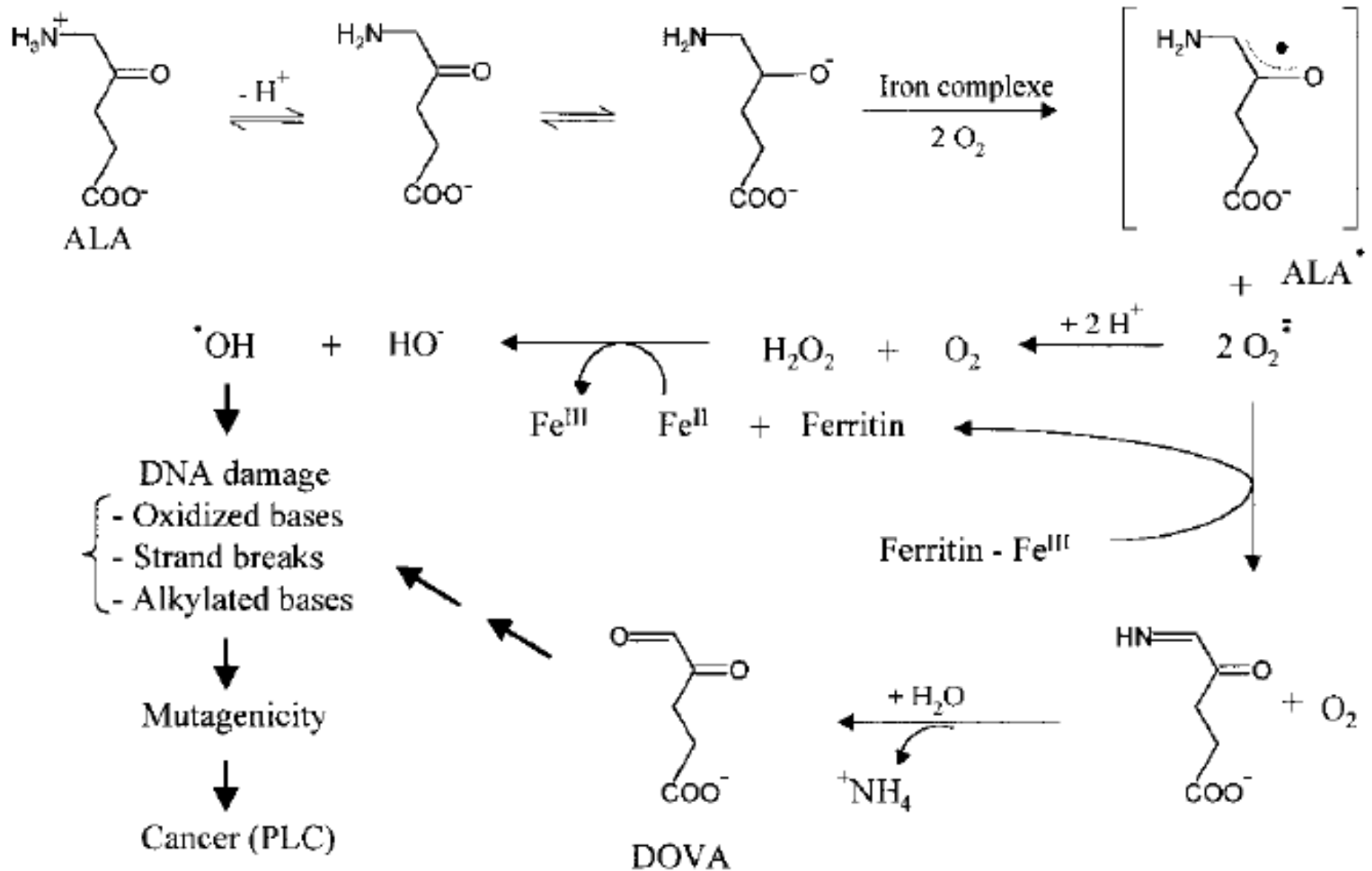
- Espécies reativas de oxigênio
- Ácido 4,5-dioxovalérico (genotóxico e citotóxico)



**Danos a proteínas, membranas, mitocôndrias, DNA, receptores
protéicos de GABA**



Efeitos bioquímicos e clínicos da exposição ao chumbo



Effects of Inorganic Lead on Children and Adults

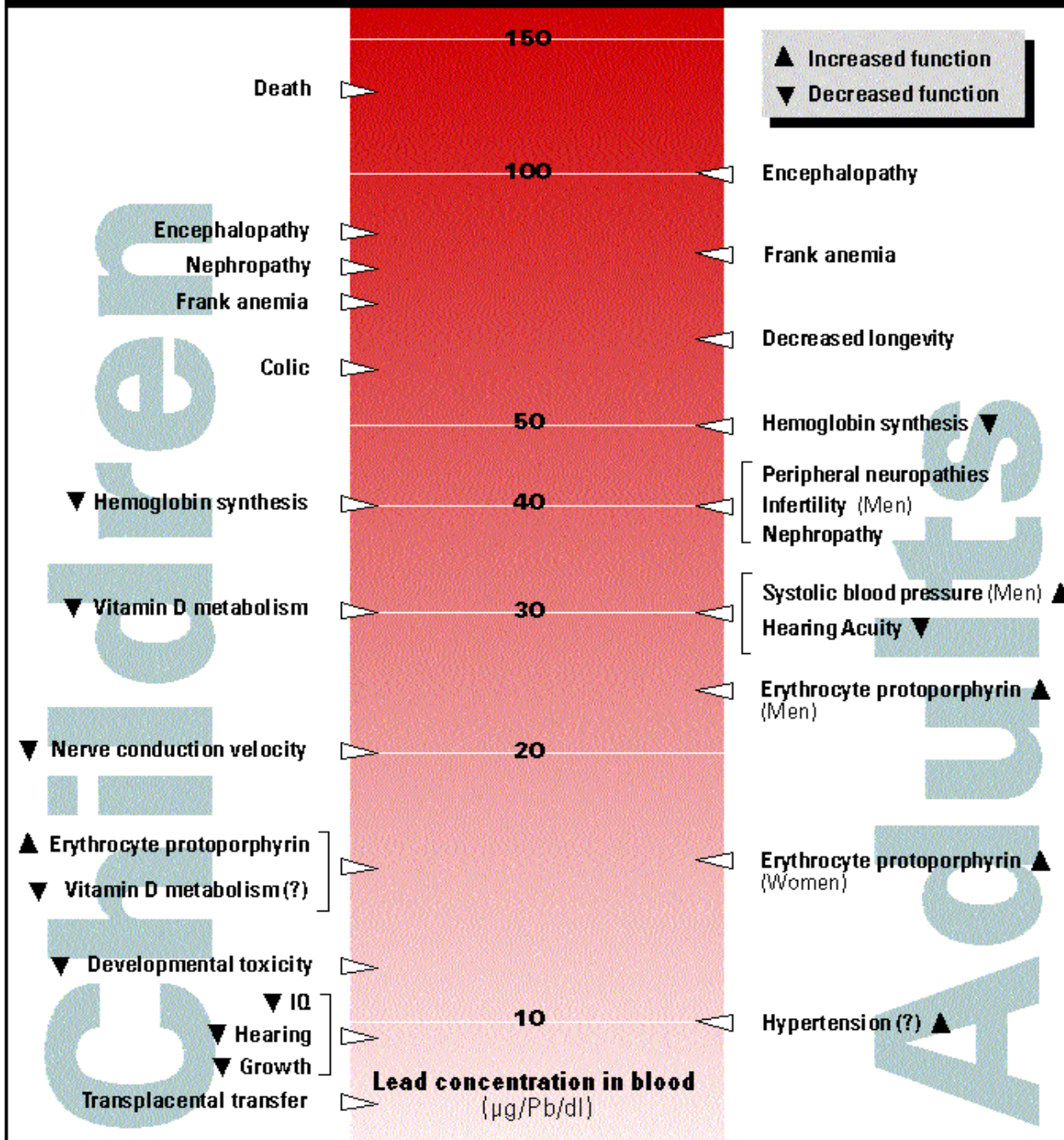
Emergência médica
 $\geq 70 \mu\text{g/dL}$

Intervenção médica e ambiental
 $45 - 69 \mu\text{g/dL}$

Avaliação médica e ambiental
 $20 - 44 \mu\text{g/dL}$

Intervenção nutricional e educacional
 $15 - 19 \mu\text{g/dL}$

Avaliação frequente
 $10 - 14 \mu\text{g/dL}$



Chumbo



- Existe associação entre exposição ao metal e distúrbios no metabolismo de carboidratos e neurotransmissores
- Há desmielinização e degeneração axonal no sistema nervoso periférico, prejudicando as funções psicomotoras e neuromusculares

**Neuropatia periférica devida
à exposição ao chumbo.
Fraqueza na musculatura
extensora, principalmente de
membros superiores, com o
sinal da mão caída.**



Chumbo



- **Efeitos sistêmicos**

- **Disfunções do sistema nervoso central e periférico**
- **Elevação da pressão sanguínea**
- **Cólica (dor abdominal, constipação, câibras, náusea, vômito, anorexia, perda de peso)**
- **Anemia**
- **Insuficiência renal**
- **Gota**
- **Prejuízo do desenvolvimento de ossos e dentes**
- **Infertilidade masculina**
- **Aumento de abortos e natimortos, distúrbios neurológicos na progênie.**

Controle da exposição ao chumbo no Brasil

- Chumbo em sangue
 - IBMP: 60 $\mu\text{g/dL}$
- Ácido δ -aminolevulínico na urina (ALAU)
 - IBMP: 10 mg/g creatinina ou 15 mg/L
- Zincoprotoporfirina no sangue (ZPP)
 - IBMP: 100 $\mu\text{g/dL}$
- Limite na água utilizada para consumo: 0,01 mg/L – Portaria n. 518, 25/03/2004, Ministério da Saúde
- Limites em alimentos: 0,05 mg/kg a 2,0 mg/kg – Portaria n. 685, 27/08/1998, Anvisa

Bibliografia



- Casarett and Doull's Toxicology. The basic science of poisons (ed.7, cap. 23)
- Metais. Gerenciamento da toxicidade (Azevedo, F.A. e Chasin, A.A.M.), 2003