

# **METAIS TÓXICOS**

# **HEAVY METAL**

Manuela Rocha 2016

# Generalidades

Conhecer os metais pesados mais tóxicos:

**Mercúrio**

**Chumbo**

**Cádmio**

**Arsénico**

**Tálio**

Densidades g/cm<sup>3</sup>

Hg 13,5	H <sub>2</sub> O 1,0	Fe 7,86	F 1,68	Zn 7,14
Pb 11,3	Mg 1,7	Cu 8,96	Se 4,80	Mn 7,43
Cd 8,7	Al 2,7	I 4,92	Mo 10,2	Cr 7,19
As 5,8				
Tl 11,8		Co 8,90		

## **TOTALMENTE NÃO DEGRADAVEIS**

**Bioacumulação** – aumento progressivo da incorporação num organismo de um poluente por via directa ou por via alimentar (organismos aquáticos)

**Bioampliação** – aumento da concentração de certas substancias de nível trófico para nível trófico, ao longo das cadeias alimentares

afecta organismos que não foram directamente expostos.

Humanos/Hg ----- Organismos Aquáticos/todos

**Não aparecem sintomas até as concentrações serem suficientemente elevadas**

Causa toxicidade:  
Hidrofóbicos  
Lipofílicos  
Persistentes  
Cumulativos

**TOXICIDADE – efeito negativo provocado pela presença de substâncias, ingeridas, inaladas ou absorvidas, em concentrações acima de um limite.**

Toma diária aceitável ADI (mg/kg)/ dose diária máxima MDD / dose de referencia de toxicidade RfD

# Interacções

## •Aditiva

o efeito combinado é igual à soma dos efeitos isolados de cada um deles.

## •Sinergismo

o efeito combinado é superior à soma dos efeitos

## •Potencialização

o efeito de um agente é aumentado quando em combinação com outro agente

## •Antagonismo

a interacção reduz os efeitos

### EFEITOS

Agudo  
Crónico

### CLASSIFICAÇÃO DOS TÓXICOS

Mutagénico

radiações

Teratogénico

talidomida, PCB, Pb e As

Cancerígeno

..... Metais pesados

Alergénico

Asfixiante

CO

Neurotóxicos

DDT, dioxinas, Pb e Hg

Hepatotóxicos

CCl<sub>4</sub> ..... Metais Pesados

Fitotóxicos

# *Sola dosis facit venenum (só a dose faz o veneno).*

*Paracelso*

O termo Dose Letal Média **LD<sub>50</sub>** refere a dose de uma substancia tóxica que mata 50% da população de referencia em 14 dias.

(tipicamente ratos quando tem a ver com toxicidade humana)

**LD<sub>50</sub>** - mg/Kg

**LC<sub>50</sub>** (Concentração Letal 50%)

**LCt<sub>50</sub>** ( Concentration Letal e Tempo) – mg-min/m<sup>3</sup>

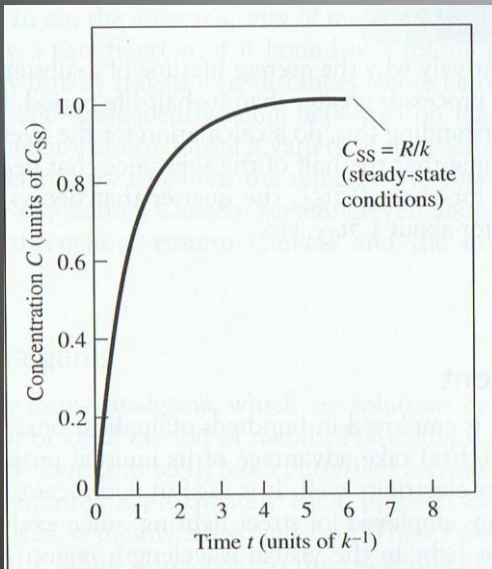
Classe de toxicidade	Dose Letal Oral
Supertóxico	< 5mg/kg
Extremamente tóxico	5,1-50 mg/kg
Muito tóxico	51-500 mg/kg
Moderadamente tóxic	0,51 - 5 g/kg
Ligeiramente tóxico	5,1 - 15 g/kg
Praticamente atóxico	Maior do que 15 g/kg

Botox – 0,000001mg/Kg

Cianeto – 6,4 mg/Kg

Água – 90g / Kg

# Bioacumulação – o organismo acumula até a velocidade de eliminação igualar a velocidade de ingestão



Aumento da concentração do metal com o tempo

R – velocidade de ingestão  
 $kC$  – velocidade de eliminação (1ª ordem)  
 $C_{ss}$  – concentração estacionária do elemento

$$T_{1/2} = 0,693 / k \quad \longrightarrow \quad C_{ss} = R t_{1/2} / 0,693$$

$$C_{ss} = 1,44 R t_{1/2}$$

**Quanto MAIOR o tempo de meia vida MAIOR o nível estacionário de acumulação**

Exemplos:

no corpo humano

$t_{1/2}$  para a forma  $Hg^{2+}$  = 6 dias;

se  $R = 1$  mg/ dia (Hg) »»»  **$C_{ss} = 1,44 \times 1 \times 6 = 9$  mg**

$t_{1/2}$  para a forma metilmercúrio = 70 dias;

se  $R = 0,5$  ppm / dia (Hg) »»»  **$C_{ss} = 35$  mg**

# MERCÚRIO Hg

Formas químicas: **ESPECIAÇÃO**

Metilmercúrio  $\text{CH}_3\text{HgX}$

Fenilmercúrio  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}^+$

Mercúrio elementar - vapor

Mercúrio elementar - líquido

Ião mercúrico (II)  $\text{Hg}^{2+}$

Ião mercúrio (I)  $\text{Hg}_2^{2+}$

Amalgamas

MUITO VOLATIL  
GRANDE MOBILIDADE



Solos, sedimentos  
e matrizes aquosas

## Proveniência:

Condutor elétrico ; Lampadas ; Hg absorve no UV e emite no visível.

Queima de carvão e combustível ; Incineração municipal ( pilhas)

Amalgamas com quase todos os metais: Extração de Ouro e Prata

*1g de Hg por cada 1g de Ag*

*Amalgama dentária  $\frac{1}{2} \text{Hg} + \frac{1}{2} (\text{Ag} + \text{Sn} + \text{Zn} + \text{Cu})$*

Vulcões (antigamente eram a maior fonte de Hg para a atmosfera)

Processo de Obtenção de Cloro e Hidróxido de Sódio – o mercúrio é recuperado mas algum vai para o ar e para a água de circulação.



# Mecanismo da toxicidade

## Grande afinidade dos cátions metálicos para o Enxofre



Toxicidade depende da especiação do metal (forma química)  
do pH  
Carbono dissolvido e em suspensão

Compostos metilados de mercúrio são solúveis em tecido biológico

→ atravessa todas as membranas protectoras (cerebro, feto ...)

**Bioacumula e bioamplia em todos os organismos**

ostras e mexilhões podem concentrar Hg e Cd até 100 000 x conc na água

**COMIDA !!!**

# metilmercúrio

$\text{Hg}^{2+}$  ou  $\text{Hg}^{---}$  ligação covalente  $--- \text{CH}_3^- \gggg \text{Hg}(\text{CH}_3)_2$   
dimetilmercúrio

Condições anaeróbicas e aeróbicas

Lamas de rios e lagos

Inundações de áreas agrícolas

Em presença de bactérias e

Microorganismos (através da metilcobalamina) METILAÇÃO

Águas neutras e ácidas  $\gggg \text{CH}_3\text{HgX}$  (X= Cl, OH)  
metilmercúrio

Bioacumula e bioamplia nos animais aquáticos em todo o corpo

Limite admitido em peixes – 0,5 ppm

**POTENTE TOXINA**

Detectado no cabelo

Limite mercurio total 50 ppm

# Mercúrio elementar Hg

Sistema nervoso central

Hg líquido baixa toxicidade >> Muito volátil  
>> pulmões >> corrente sanguínea >> cérebro

Desordens nervosas  
Tremores musculares  
Insanidade, depressão

# Mercúrio Iónico Hg(I e II)

não é muito móvel em membranas biológicas mas sim nos solos e água adsorvido em partículas (origem atmosférica)

Fígado e rins

## Exemplos



$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  (solúvel) “*doido como um fazedor de chapéus*”

HgO utilizado nos electrodos das baterias de mercúrio para evitar a corrosão  
(lanternas normais e aparelhos de audição) --- incineração --- ar --- águas naturais ---- solos

$\text{Hg}_2^{2+} \rightarrow + \text{Cl}^-$  (no estomago) produz  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  insolúvel não muito toxico  
Utilizado em farmácia e cosméticos

## Toxicidade das espécies de mercúrio

<b>Espécie química</b>	<b>Toxicidade</b>
Hg	Praticamente inerte e não-tóxico; vapor muito tóxico quando inalado
Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Insolúvel sob forma de cloreto; baixa toxicidade
Hg <sup>2+</sup>	Tóxico mas dificilmente transportado através de membranas biológicas
RHg <sup>+</sup>	Muito tóxico particularmente o CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup> (metilmercúrio); causa danos irreversíveis a nível dos nervos e cérebro.
R <sub>2</sub> Hg	Baixa toxicidade mas pode ser facilmente convertido a RHg <sup>+</sup> , em meio ácido.
HgS	Muito insolúvel e não tóxico; encontra-se sob esta forma nos solos.

# CHUMBO Pb

Formas químicas:

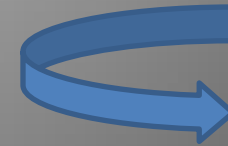
Chumbo organico

Iónico Pb(II) /  $Pb^{2+}$

Pb(IV) ( $PbO_2$ )

Chumbo elementar - sólido

Comida, Ar e Água



mais facilmente absorvido pelo organismo

**Bioacumula mas Não Bioamplia na cadeia alimentar**

Absorção oral (10% num adulto, 40% numa criança), **inalado (90%)**,  
liga-se à hemoglobina e deposita-se nos ossos

Concentrações perigosas de  $Pb^{2+}$  podem ocorrer em matrizes aquosas ácidas em contacto com compostos insolúveis de Pb

**Compostos tetraalquilados de Pb NÃO** se formam na natureza **NÃO** são solúveis  
Evaporam da gasolina >> pele >> fígado >>  $PbR_4 \rightarrow PbR_3^+$  **NEUROTOXICO**  
**FATAIS**

# Proveniência:

**Construção** (impermeabilização e insonorização)

**Electrónica e latas**



**Comida nas latas !!**

**Munições** para caçadores (e pesos para pesca)

**Canos ou juntas** (nas canalizações antigas, principalmente se as águas são ácidas ou macias – as águas duras estão mais protegidas com a formação de carbonato de chumbo)

**Pigmentos** antigos ou exteriores (  $\text{PbCrO}_4$ , **amarelo**, usado em autocarros e para riscar as estradas,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ , **vermelho brilhante** em tintas anticorrosivas,  $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ , **branco** muito usado em pinturas de interior)

**Vidrado cerâmico**  $\text{PbO}$  **amarelo** que em contacto com a comida:



**Pesticidas** ( arseniato de chumbo)  $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$

**Baterias** (electrodos  $\text{Pb}$  e  $\text{PbO}_2$ ) *85% do Pb disponível*



**Aditivos de gasolina** (organico tetravalente - tetraetilchumbo)

banido e substituído

## **Toxicidade:**

Proporcional à quantidade presente nos tecidos moles (rins, fígado e músculos estriados) SATURNISMO

Deposita-se nos ossos substituindo o cálcio, podendo dissolver-se no sangue

Níveis elevados é veneno metabólico e reprodutivo

**Efeitos tóxicos:**

cólicas, fraqueza muscular, encefalopatia, disfunção renal

---

Maior grupo de risco – fetos e crianças até aos 7 anos

**Não há limite máximo!!**

**Mercurio mais tóxico que Chumbo  
Chumbo maior exposição que Mercúrio**

**RoHS** (Restriction of Certain Hazardous Substances, Restrição de Certas Substâncias Perigosas) - diretiva europeia proíbe que certas substâncias perigosas sejam usadas em processos de fabricação de produtos: **cádmio (Cd), mercúrio (Hg), cromo hexavalente (Cr(VI)), bifenilos polibromados (PBBs), éteres difenil-polibromados (PBDEs) e chumbo (Pb).**

1 de Julho de 2006 - a partir desta data nenhum produto usando essas substâncias poderá ser vendido na Europa.

**WEEE** (Waste from Electrical and Electronic Equipment, Lixo vindo de Produtos Eletricos-Electrónicos).

A solda tradicional é composta de 63% de estanho (Sn) e 37% de chumbo (Pb)

A **prata, o cobre e o bismuto** estão a ser usados na nova composição de solda sem Chumbo.



# Cadmio Cd

**Formas químicas:**

**Cádmio elementar -sólido**

**Iónico  $Cd^{2+}$**

## COMIDA

marisco e miudezas 100ppb

Batatas, trigo, arroz e grãos

**Bioacumula mas Não Bioamplia na cadeia alimentar**

**Cádmio é MUITO TÓXICO – dose LETAL 1g**

Humanos estão protegidos a baixos níveis crónicos de Cd pela proteína Metalotionina (regula o metabolismo do zinco) – complexa todo o cadmio ingerido que é eliminado pela urina. Em excesso – fígado e rins

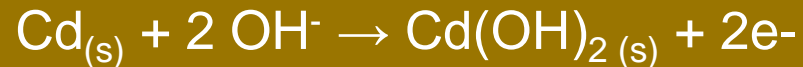
## Proveniência:

Subproduto da fundição do Zinco, Chumbo e Cobre

Queima do carvão

Baterias Nicad recarregáveis

(cada uma contém cerca de 5g que será lançado no ambiente se as baterias forem incineradas com o lixo) - calculadoras



Pigmento (na forma iônica) muito usado para colorir plásticos.

Muito conhecido o uso do amarelo brilhante de Sulfureto de Cádmio CdS

utilizado por VanGogh. Cor depende do tamanho das partículas.

CdSe para colorir plásticos.

Incineração de plásticos e materiais com estes pigmentos

Células fotoelétricas e ecrãs de TV – CdSe

Reciclagem de Aço com Cádmio

Fertilizantes fosfatados têm Cádmio

**Humanos não recebem da água ou do ar mas sim:**

**Tabaco** – contém Cádmio que é absorvido pelas folhas a partir do solo e água de irrigação

**Comida** – plantas absorvem Zinco e Cádmio da água de irrigação.

Contaminação dos solos pelos fertilizantes fosfatados e pelas lamas das indústrias » Áreas de maior risco são **Japão e Europa Central** com mais operações industriais. “Mal de itai-itai”

### **Efeitos tóxicos:**

**$\text{Cd}^{2+}$  substitui  $\text{Ca}^{2+}$**

**< mesma carga e mesmo tamanho >**

lão  $\text{Cd}^{2+}$  solúvel na água com exceção do CdS que precipita.  
nefrotoxicidade, , cancro (pulmão, próstata, rins e estômago)  
Foi demonstrada peroxidação lipídica

### **Toxicocinética:**

**<5% absorvido pelo tracto intestinal;**  
**10-40% absorvido por inalação e distribuído pelo fígado e rins;**  
 **$t_{1/2}$  biológico pode ser até 30 anos;**

# Arsênio As

$\text{As}_2\text{O}_3$  – Arsenico **veneno comum em Roma**

$s^2p^3$  **As(III)**  
As(V) 

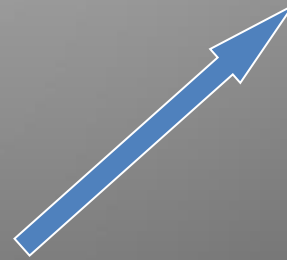
Compostos metilados

Ácidos ( $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ) solúveis em água

**Água de beber**

≈ 2,5ppb

Tabaco+inalação  
(sinérgico)



**Arsénio é um veneno agudo na forma  $\text{AsH}_3$  e  $\text{As}(\text{CH}_3)_3$   
(danos a nível gastrointestinal)**

Exposição crónica - carcinogénico: pulmões, pele, fígado, rins e pâncreas  
As(III) fica retido muito tempo no corpo ligado a grupos sulfidrilo

# Proveniência:

**insecticidas**  $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$  arseniato de chumbo – ambos As(V)

**herbicidas** arseniato de cálcio, arseniato de sódio e Verde de Paris

$\text{Cu}_3(\text{AsO}_3)_2$  - na forma de As(III) a mais tóxica + Ácidos arsénicos

Acompanha fosfatos comerciais: (As semelhante ao P)

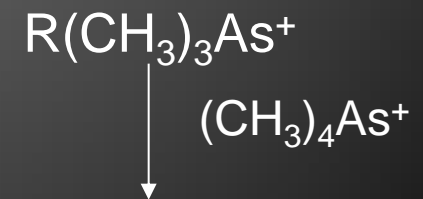
**Minagem** de Ouro, Chumbo, Cobre e Níquel

**Produção de Ferro e Aço**

Conservante da Madeira – arseniato de cobre

Combustão do carvão de que é contaminante

**Comida**, carne e mariscos, **As** ocorre em **formas orgânicas**  
**solúveis**



**Não tóxicas**



**excretáveis**

Os cientistas Johns Hopkins, Baylor e Stanford descobriram que o arsenito, um contaminante de águas comum em muitas partes do mundo, afecta um mecanismo especial de dobramento de proteínas em leveduras, chamado TCP, que também está presente em humanos (processo químico pelo qual as proteínas assumem sua forma funcional)

### Plantas acumuladoras de metais pesados:

*Thlaspi*, são capazes de acumular zinco, cádmio ou chumbo a)

*Alyssum pintodasilvae* ou *Alyssum serpyllifolium*,  
acumulam elevadas quantidades de níquel c)

*Brassica juncea* podem acumular e tolerar Pb, Cd, Cr, Ni, Zn, Se e Cu b)

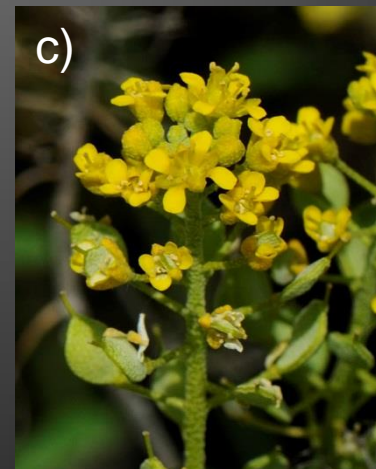
a)



b)



c)



## Formas mais tóxicas

Arsina **AsH<sub>3</sub>**, composto de As(III) que é a forma mais tóxica.

Alguns compostos de Arsénio em contacto com um metal como o alumínio em condições húmidas podem dar origem ao gás Arsina.



### Papel de parede ( pigmentos)

- em condições húmidas
- exposição ao gás **As(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**

## Mecanismos de toxicidade:

As<sup>3+</sup> - liga-se a grupos tiol / bloqueia o metabolismo energético

As<sup>5+</sup> - menor formação de ATP

## Toxicocinética:

Conjunto de fenómenos que afectam o tóxico desde a sua entrada no organismo até à saída

T<sub>1/2</sub> do arsénio inorgânico no sangue é de 10h

do arsénio orgânico é de aproximadamente 30h;

2-4 semanas após exposição, a maior parte do arsénico residual no corpo é encontrado em tecidos ricos em queratina (unhas, cabelo, pele)

## Valores de referencia para Metais Pesados na água potável

Metal	US	WHO
As	50 ppb	10 ppb
Cd	5 ppb	3 ppb
Pb	15 ppb	10 ppb
Hg	2 ppb	1 ppb



# Tálio TI

Mar  $\approx 0,01$  ppm

Rio  $\approx 0,04$  ppm

Foi usado em insecticidas,  
veneno para ratos  
e depilatórios

$< 0,1 \text{ mg/m}^3$

Largamente distribuído em muitos minerais

Pirites talíferas – matéria prima para produção de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  –  
fuligem das instalações – extracção do Tálio

Combustão do carvão mineral e cimenteiras

Tl(I) semelhante ao Potássio

Compostos de Tálio usados no fabrico de vidros para a industria óptica  
(elevado indice de refracção)

Detectores de IV e Radiação-gama

Medicina Nuclear – Cloreto de Tálio<sup>201</sup>

Materiais supercondutores

## **E arma de envenenamento:**

1949 – Caroline Grills “ tia Thally”(Sidney, Austrália) – 4 homicídios

**1962 – Graham Young ( Grã Bretanha):  
preso e libertado, assassinou a partir de 1971 muitos funcionários de uma  
companhia de manufactura de lentes fotográficas - administrava Talio em  
chavenas de chá !**

Análise das cinzas das vitimas revelaram uma média de 9 mg de Tálío

*Filme britânico “The young poisoner’s handbook”*

*Livro Agatha Christie “The Pale Horse”*

O Talio também produz um encolhimento característico da raíz do cabelo  
que provoca a sua queda;  
Danos nos nervos periféricos;  
Cancerígeno