

UNIVERSIDADE SAGRADO CORAÇÃO

LEONARDO RAMPAZO

**DETERMINAÇÃO DE CHUMBO E CÁDMIO POR
ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA
EM ÁGUAS DO RIO BAURU**

Bauru
2009

LEONARDO RAMPАЗO

**DETERMINAÇÃO DE CHUMBO E CÁDMIO POR
ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA
EM ÁGUAS DO RIO BAURU**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Centro de Ciências Exatas e Sociais Aplicadas como parte dos requisitos para a obtenção do título de Bacharel em Química, sob a orientação da Profa. Dra. Márcia Aparecida Zeferino Garcia.

Bauru
2009

R177d

Rampazo, Leonardo

Determinação de chumbo e cádmio por espectrofotometria de absorção atômica em águas do Rio Bauru / Leonardo Rampazo -- 2009.
55f.

Orientadora: Profa. Dra. Márcia Ap. Zeferino Garcia.

Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Química) - Universidade Sagrado Coração - Bauru - SP.

1. Água. 2. Chumbo. 3. Cádmio. 4. Absorção Atômica I. Garcia, Márcia Ap. Zeferino. II. Título.

LEONARDO RAMPAZO

**DETERMINAÇÃO DE CHUMBO E CÁDMIO POR
ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA
EM ÁGUAS DO RIO BAURU**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Centro de Ciências Exatas e Sociais Aplicadas como parte dos requisitos para a obtenção do título de bacharel em Química, sob a orientação da Prof^ª. Dra. Márcia Aparecida Zeferino Garcia.

Banca examinadora:

Profa. Dra. Márcia Aparecida Zeferino Garcia
Universidade Sagrado Coração

Prof. Ms. Dorival Rodrigues
Universidade Sagrado Coração

Profa. Ms. Beatriz Antoniasi Tavares
Universidade Sagrado Coração

Data: ___/___/___

Dedico este trabalho a
minha família, amigos,
namorada, professores e
a todos que de alguma
maneira me ajudaram.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus acima de tudo, pela vida e sabedoria, pela oportunidade dos estudos.

Aos meus pais, Edes e Fátima, aos meus irmãos Daniel e Fábio, minhas cunhadas Elizabeti e Andreza, minha sobrinha Yasmin e minha namorada pela atenção, ajuda, incentivo, conselhos em decisões, afeto, compreensão, paciência, amor, carinho, pelo apoio em todas as horas da vida e que me deram força para continuar a lutar e buscar meu objetivo final quando o cansaço veio à tona;

Aos amigos da república AKASALAH, de Torrinha e aos meus novos amigos de Química da Universidade do Sagrado Coração, pelo companheirismo e amizade por todos esses anos.

A minha orientadora Márcia que acreditou, incentivou e trabalhou junto no desenvolvimento deste projeto.

“O único lugar onde o sucesso vem antes do trabalho é no dicionário.”

Albert Einstein

RESUMO

Há muitos anos os metais pesados tem sido uma grande preocupação para a humanidade. A contaminação por chumbo e cádmio traz grande preocupação principalmente para a cidade de Bauru – SP, já que existem nela, inúmeras fábricas de baterias, uma das principais fontes de contaminação por estes metais. A preocupação com o meio ambiente, em especial com a água tem crescido nas últimas décadas. Cada vez mais os órgãos reguladores procuram tornar os limites de tolerância mais rigorosos. O chumbo e o cádmio são dois dos principais contaminantes dos mananciais, fruto do processo de industrialização das grandes metrópoles, principalmente na nossa região, onde já foi comprovado e identificado uma importante contaminação por chumbo há alguns anos atrás. Usando como referência os limites exigidos pela CETESP este trabalho, mostra como pode ser feito um monitoramento simples das águas residuais do Distrito Industrial de Bauru utilizando a técnica de absorção atômica. Os resultados obtidos nos 05 pontos amostrados atenderam aos novos limites de tolerância.

Palavras-chave: Água. Chumbo. Cádmio. Absorção Atômica

ABSTRACT

Heavy metals have been a huge concern for the humanity for many years. The contamination for lead and cadmium brings great concern, mainly for the city of Bauru - SP, because there are many factories of batteries, one of the main source of contamination for these metals. The concern with the environment, specially with the water, has grown in the last few decades. More and more, the regulating agencies try to become the limits of tolerance more rigorous. The lead and the cadmium are two of the main contaminants of the sources, consequence of the process of industrialization of the large cities, mainly in our region, where it was already verified and identified an important contamination for lead some years ago. Using as reference the limits demanded for the CETESP, this work shows how a simple monitoring of residual waters of the Industrial District of Bauru can be made using the technique of atomic absorption. The final results in the 05 (five) showed points met the new limits of tolerance.

Keyword: Water. Lead. Cadmium. Atomic Absorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Chumbo na tabela periódica	14
Figura 2 – Amostra do metal chumbo	15
Figura 3 – Cádmio na tabela periódica	17
Figura 4 – Amostra de cádmio	18
Figura 5 – Os efeitos do chumbo no organismo humano	22
Figura 6 – Brinquedos pintados com tintas a base de chumbo	24
Figura 7 – A parte interna de uma bateria	27
Figura 8 – Mapa de risco de uma das indústrias avaliadas por Mattos	28
Figura 9 – Baterias de celular/ computador e de filmadora	32
Figura 10 – Célula fotovoltaica solar	33
Figura 11 – Lâmpada de cátodo oco	37
Figura 12 – Esquema de um espectrofotômetro de absorção atômica	37
Figura 13 – Espectrofotômetro de Absorção atômica	38
Figura 14 – Mapa da localização do Rio Bauru	39
Figura 15 – Pontos de amostragem	40
Figura 16 – Equipamento utilizado nas análises quantitativas	42

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Reações de uma pilha de NiCd	32
Quadro 2 – Reações dos compostos organometálicos de cádmio	34
Quadro 3 – Curva analítica para determinação de cádmio	46
Quadro 4 – Curva analítica cádmio	46
Quadro 5 – Curva analítica para determinação de chumbo	47
Quadro 6 – Curva analítica chumbo	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades químicas e físicas do chumbo	15
Tabela 2 – Propriedades do cádmio	18

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	CHUMBO.....	13
1.1.1	Propriedades químicas e características do chumbo	14
1.2	CÁDMIO.....	16
1.2.1	Propriedades químicas e características do cádmio	17
1.3	Toxicidade.....	19
1.3.1	Chumbo	20
1.3.2	Cádmio	24
1.4	APLICAÇÕES.....	26
1.4.1	Chumbo	26
1.4.2	Cádmio	31
1.5	EMISSÃO E TRANSPORTE.....	35
1.6	ANÁLISE DOS RESÍDUOS DE METAIS PESADOS.....	36
1.6.1	Absorção Atômica	36
1.7	AMOSTRAGEM.....	39
2	JUSTIFICATIVA	41
3	MATERIAIS E MÉTODOS	42
3.1	EQUIPAMENTOS.....	42
3.2	REAGENTES.....	43
3.3	VIDRARIAS.....	43
3.4	PROCEDIMENTO.....	43
3.4.1	Digestão das amostras coletadas	43
3.4.2	Análise de chumbo por Espectrofotometria de Absorção Atômica por chama	44
3.4.3	Análise de cádmio por Espectrofotometria de absorção atômica por chama	44
3.4.4	Preparo do Branco	45
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5	CONCLUSÃO	49
	REFERÊNCIAS	51

1 INTRODUÇÃO

Há aproximadamente 2.000 anos a.C, os metais já eram conhecidos pelo homem, e talvez por isso acredita-se que eles sejam os agentes tóxicos mais antigos. A presença de um metal em um determinado local está associada a sua localização geográfica, independente se na água ou no solo, podendo ser benéfico ou maléfico para o meio ambiente e para a saúde humana, pois toda a forma de vida é afetada pela presença de metais, principalmente os metais pesados, dependendo da dose e da forma química que apresenta (CAMPOS, [200?])

Entre as principais características dos metais pesados, está sua capacidade bioacumulativa nos tecidos dos seres vivos e no meio ambiente, o que significa que esses metais ou resíduos não podem ser eliminados eficazmente. Existem metais pesados que não poluem e não comprometem a saúde dos seres vivos e do meio ambiente, como cobalto, cobre, manganês, zinco e outros, pois esses metais são essenciais para o desenvolvimento humano. Mas existem metais pesados como chumbo, cádmio e mercúrio, que não apresentam nenhuma função aparente nos seres vivos e o seu acúmulo só traz prejuízos para a saúde humana e ao meio ambiente(TYTA, [200?])

Os metais pesados arsênio, mercúrio, alumínio, titânio, estanho e tungstênio e dentre eles chumbo e cádmio são classificados como micro contaminantes, que agridem o meio ambiente, pois são absolutamente não-degradáveis; Assim eles se concentram onde houver a manifestação de toxicidade, se acumulando principalmente no solo e sedimentos, mas são encontrados também em águas e ar (CAMPOS, [200?])

Ao longo das últimas décadas, a corrida para o desenvolvimento industrial ocorreu de uma maneira desordenada, mostrando que o homem não sabe lidar e não respeita a natureza. A contaminação da atmosfera e dos nossos rios com produtos químicos e gases tóxicos continua acontecendo mundialmente, constituindo-se em uma crescente agressão ao meio ambiente que, em ritmo acelerado se degrada, comprometendo a qualidade de vida.

Diversas substâncias como metais pesados, petróleo, óxidos de nitrogênio, dióxido de enxofre e o monóxido de carbono estão classificados pela ONU – Organização das Nações Unidas, entre os dez principais agentes de poluição com influência no meio ambiente e na saúde.

Ultimamente, com o despertar da consciência ecológica quanto a importância do meio ambiente, iniciou-se uma mudança de atitude e comportamento; que já começa a desacelerar sua corrida a com um pensamento preocupado com o desenvolvimento associado à preservação do meio ambiente. A visão da empresa moderna e atualizada é daquela que, além de ser eficaz produtivamente e competitivamente, é também a que menos polui e mais investe na preservação do meio ambiente e na proteção da saúde do trabalhador.

O objetivo deste trabalho é dar subsídios para os órgãos públicos municipais de Bauru-SP, com o efeito de informar, avaliar e controlar as quantidades de chumbo e cádmio que podem estar sendo descartado de forma inadequada no rio Bauru na região do distrito industrial. Para isso cinco amostras de água de pontos distintos do Rio Bauru, no Distrito Industrial, foram coletadas e avaliadas experimentalmente por espectroscopia de absorção atômica para determinar a concentração destes dois metais pesados.

1.1 CHUMBO

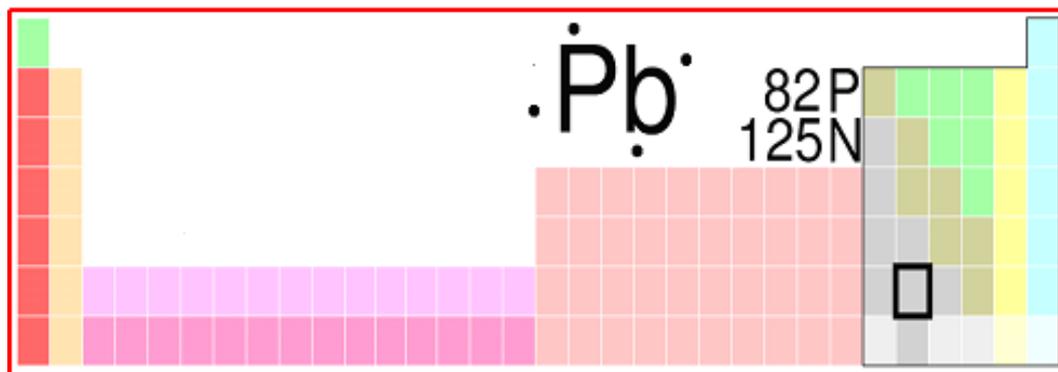
O chumbo é usado pela humanidade por, pelo menos, 7000 anos, pois é (e continua sendo) muito difundido na natureza e de fácil extração. Também oferece facilidade de manuseio por ser altamente maleável, ductil e de baixo ponto de fusão.

O chumbo foi mencionado no "Livro do Exodus". A peça mais antiga de chumbo descoberta pelos arqueólogos data de 3800 a.C. e, está guardada no Museu Britânico. Há evidências de que, por volta de 3000 a.C., os Chineses já produziam este metal. Há indícios, também de, que os fenícios exploravam o chumbo em 2000 a.C. Encanamentos de chumbo com as insígnias de imperadores romanos, de 300 a.C, ainda estão em serviço. Hipócrates, no ano 600 a.C., já descrevia a "cólica do chumbo" e Ramazzini também descreve com detalhes o Satunismo. Os alquimistas achavam que o chumbo era o mais velho dos metais e associavam este metal ao planeta Saturno, e que na astrologia representa a passagem do tempo, tudo o que é velho, decrépito, antigo e deteriorado. A associação do chumbo com saturno também se devia ao simbolismo alquímico geral do chumbo, de representar tudo o que é pesado, denso, obscuro e lento. O símbolo "Pb" do chumbo é uma abreviatura do nome latino "plumbum" (CHUMBO..., [200-?])

A partir de 700 d.C. os alemães iniciaram a exploração deste metal, juntamente com a da prata, nas minas existentes nas montanhas de Hartz, no vale do Reno e na Boêmia a partir do século XIII. Na Grã-Bretanha, a partir do século XVII, principalmente nas regiões de Derbyshire e Gales as indústrias de fundições deste metal prosperaram.

1.1.1 Propriedades químicas e características do chumbo

O chumbo é um elemento químico de símbolo Pb , número atômico 82 (82 prótons e 82 elétrons), com massa atômica igual a 207,2 u, pertencente ao grupo 14 da classificação periódica dos elementos químicos. A figura 1 localiza o metal



chumbo na tabela periódica.

Figura 1 – Chumbo na tabela periódica

Fonte: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Pb-TableImage.png>. Acesso em: 26 set. 2009.

À temperatura ambiente, o chumbo encontra-se no estado sólido. É um metal tóxico, pesado, macio, maleável e pobre condutor de eletricidade. É usado na construção civil, baterias de ácido, em munição, proteção contra raios-X , e forma parte de ligas metálicas para a produção de soldas, fusíveis, revestimentos de cabos elétricos, materiais antifricção, metais de tipografia, etc. O chumbo tem o número atômico mais elevado entre todos os elementos estáveis (CHUMBO..., [200-?])

O chumbo apresenta quatro isótopos naturais, que são respectivamente com sua abundância natural: ^{204}Pb (1.4%), ^{206}Pb (24.1%), ^{207}Pb (22.1%) e ^{208}Pb (52.4%) e três isótopos sintéticos: ^{202}Pb , ^{205}Pb e ^{210}Pb (LEE,1999)

O chumbo é um metal pesado (densidade relativa de $11,4\text{g/cm}^3$ a 16°C), de coloração branca-azulada, tornando-se acinzentado quando exposto ao ar. e altamente resistente à corrosão. A figura 2 mostra o pó de chumbo e uma liga de chumbo.



Figura 2 - Amostra do metal chumbo

Fonte: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Pb,82.jpg>. Acesso em: 26 set. 2009

O chumbo se funde com facilidade ($327,4^\circ\text{C}$), com temperatura de vaporização a 1725°C . Os estados de oxidação que pode apresentar são 2 e 4. É relativamente resistente ao ataque dos ácidos sulfúrico e clorídrico, porém se dissolve lentamente em ácido nítrico. O chumbo é um anfótero, pois quando na presença de um ácido tem características de uma base e quando na presença de uma base, apresenta características ácidas. O chumbo forma muitos sais, óxidos e organometálicos. A tabela 1 mostra as principais propriedades deste metal pesado (CHUMBO..., [200-?])

Tabela 1- Propriedades químicas e físicas do Chumbo

Geral	
Nome, símbolo, número	Chumbo, Pb, 82
Classe, série química	Metal, representativo (família do carbono)
Grupo, período, bloco	14, 6, p
Densidade, dureza	11340 kg/m^3 , 1,5

Cor e aparência	Branco azulado
Propriedades atômicas	
Massa atômica	207,2(1) u
Raio médio [†]	180 pm
Raio atômico calculado	154 pm
Raio covalente	147 pm
Raio de van der Waals	202 pm
Configuração eletrônica	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²
Estados de oxidação (Óxido)	4, 2 (anfótero)
Estrutura cristalina	Cúbica de face centrada
Propriedades físicas	
Estado da matéria	Sólido
Ponto de fusão	600,61 K (327,46 °C)
Ponto de ebulição	2022 K (1749 °C)
Entalpia de vaporização	177,7 kJ/mol
Entalpia de fusão	4, 799 kJ/mol
Pressão de vapor	4,21 x 10 ⁻⁷ Pa a 600 K
Velocidade do som	1260 m/s a 293,15 K
Informações diversas	
Eletronegatividade	2,33 (Pauling)
Calor específico	129 J/ (kg·K)
Condutividade elétrica	4,81 x 10 ⁶ m ⁻¹ ·Ω ⁻¹
Condutividade térmica	35,3 W/(m·K)
1° Potencial de ionização	715,6 kJ/mol
2° Potencial de ionização	1450,5 kJ/mol
3° Potencial de ionização	3081,5 kJ/mol
4° Potencial de ionização	4083 kJ/mol
5° Potencial de ionização	6640 kJ/mol

Fonte: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Chumbo>. Acesso em: 27 set. 2009.

1.2 CÁDMIO

O cádmio (do latim, *cadmia*, e do grego *kadmeia*, que significa "calamina", o nome que recebia antigamente o carbonato de zinco) foi descoberto na Alemanha em 1817 por Friedrich Strohmeyer, observando que algumas amostras de calamina com impurezas mudavam de cor quando aquecidos, o que não ocorria com a

calamina pura. O novo elemento, cádmio, foi encontrado como impureza neste composto de zinco. Por aproximadamente um século a Alemanha foi o principal produtor deste metal.

Na Conferência Internacional de Pesos e Medidas ocorrida em 1927 se redefiniu o metro segundo uma linha espectral do cádmio. Entretanto, esta definição foi mudada posteriormente (CÁDMIO..., [200-?])

1.2.1 Propriedades químicas e características do cádmio

O cádmio é um elemento químico de símbolo Cd de número atômico 48 (48 prótons e 48 elétrons) e de massa atômica igual a 112,4 u. À temperatura ambiente, o cádmio encontra-se no estado sólido.

Está situado no grupo 12 (2 B) da classificação periódica dos elementos. É um metal branco azulado, relativamente pouco abundante. É um dos metais mais tóxicos, apesar de ser um elemento químico essencial, necessário em quantidades muito pequenas, entretanto, sua função biológica não é muito clara.

Normalmente é encontrado em minas de zinco, sendo empregado principalmente na fabricação de pilhas (CÁDMIO..., [200-?])

A figura 3 localiza o metal de cadmio na tabela periódica.

Figura 3 - Cádmio na tabela periódica

Fonte: <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/archive/8/8b/20060207080059%21Cd-TableImage.png>
Acesso em: 27 set. 2009

O cádmio apresenta seis isótopos naturais: ^{108}Cd (0,89%), ^{110}Cd (12,49%), ^{111}Cd (12,8%), ^{112}Cd (24,13%), ^{114}Cd (28,73%) e ^{116}Cd (7,49%); E também dois sintéticos: ^{109}Cd e ^{113}Cd (LEE, 1999)

O cádmio é um metal cinza prateado, dúctil e maleável. Pode-se cortá-lo facilmente com uma faca. Em alguns aspectos é similar ao zinco, encontrado em pequena quantidade na natureza e em geral associado a outros minérios de zinco,

como a esfarelita (ZnS), na qual se encontra na proporção de 0,1 a 0,5%. O cádmio ocorre também na forma de sulfeto (CdS), minério sem importância comercial. É quase sempre obtido como o subproduto dos minérios de zinco, cobre e chumbo, por destilação em colunas de fracionamento. A figura 4 mostra uma amostra de cádmio. Seu estado de oxidação mais comum é o +2. Pode apresentar o estado de oxidação +1, mas é muito instável. A tabela 2 apresenta as propriedades do metal.



Figura 4 – Amostra de cádmio

Fonte : nautilus.fis.uc.pt/.../img/nitrato_cadmio.gif. Acesso em: 17 nov. 2009

Tabela 2 – Propriedades do cádmio

Geral	
Nome, símbolo, número	Cádmio, Cd, 48
Classe, série química	Metal, metal de transição
Grupo, período, bloco	12, 5, d
Densidade, dureza	8650 kg/m ³ , 2
Cor e aparência	Cinza prateado metálico
Propriedades atômicas	
Massa atômica	112, 411(8) u
Raio médio	155 pm
Raio atômico calculado	161 pm
Raio covalente	148 pm
Raio de van der Waals	158 pm
Configuração eletrônica	[Kr]4d ¹⁰ 5s ²
Estado de oxidação (óxido)	2 (levemente básico)
Estrutura cristalina	Hexagonal
Propriedades físicas	

Estado da matéria	Sólido
Ponto de fusão	594,22 K (321,07 °C)
Ponto de ebulição	1040 K (767 °C)
Entalpia de vaporização	100 kJ/mol
Entalpia de fusão	6,192 kJ/mol
Pressão de vapor	14,8 Pa a 597 K
Velocidade do som	2310 m/s a 293,15 K
Informações diversas	
Eletronegatividade	1,69 (Pauling)
Calor específico	233 J/(kg·K)
Condutividade elétrica	$13,8 \times 10^6 \text{ m}^{-1} \cdot \Omega^{-1}$
Condutividade térmica	96,8 W/(m·K)
1° Potencial de ionização	867,8 kJ/mol
2° potencial de ionização	1631,4 kJ/mol
3° potencial de ionização	3616 kJ/mol

Fonte: <http://pt.wikipedia.org/wiki/C%C3%A1dmio> ; Acesso em: 28 set. 2009

1.3 TOXICIDADE

Os efeitos tóxicos dos metais sempre foram considerados como eventos de curto prazo, agudos e evidentes, como anúria (diminuição de urina durante um período de 24 horas) e diarreia sanguinolenta. Atualmente, ocorrências a médio e longo prazo são observadas, e as relações causa-efeito são pouco evidentes e quase sempre subclínicas. Geralmente esses efeitos são difíceis de serem distinguidos e perdem em especificidade, pois podem ser provocados por outras substâncias tóxicas ou por interações entre esses agentes químicos. A manifestação dos efeitos tóxicos dos metais está associada à dose e estes podem distribuir-se por todo o organismo, afetando vários órgãos, alterando os processos bioquímicos, organelas e membranas celulares (CAMPOS, [200?])

Quando no organismo humano, o chumbo e o cádmio, assim como outros metais pesados, eles são rapidamente ligados aos cátions de enxofre, do grupo sulfidrila (-SH), pois apresentam grande afinidade a esse grupo. Do ponto de vista bioquímico, o grupo -SH estão presentes nas enzimas responsáveis pelo controle da atividade celular e transporte de oxigênio. Quando a ligação metal-enxofre ocorrer e

afetar a enzima em sua totalidade, ela continuará funcionando, mas afetará a saúde humana desfavoravelmente, podendo levar a morte (HENRIQUES,2005)

1.3.1 Chumbo

As principais vias de exposição do chumbo são: oral, inalatória e cutânea. A ingestão é a principal via de exposição para a população em geral, sendo especialmente importante nas crianças. No caso da exposição ocupacional a via de maior importância é a inalação. Contudo, os efeitos tóxicos são os mesmos, qualquer que seja a via de exposição. A via cutânea tem apenas um papel importante na exposição ao chumbo orgânico. Outra via de exposição que pode influenciar os níveis de chumbo na corrente sanguínea é a endógena. Uma vez absorvido, o chumbo pode ser armazenado no tecido mineralizado (ossos e dentes) por longos períodos. Quando há necessidades de cálcio esse chumbo pode ser novamente libertado na corrente sanguínea; isto acontece sobretudo na gravidez, lactação e osteoporose e é especialmente perigoso para o feto em desenvolvimento. Penetrando no organismo por via respiratória o chumbo em parte é excretado e em parte circula como fosfato de chumbo, indo depositar nas trabéculas ósseas em substituição ao cálcio onde fica 90% do chumbo absorvido; Sua meia vida nesse local é de 20 anos. Daí pode ser mobilizado, mantendo a intoxicação, mesmo muitos anos depois de cessada a exposição (TOXICOLOGIA..., [200-?])

O sistema nervoso, a medula óssea e os rins são considerados órgãos críticos para o chumbo. Este metal interfere nos processos genéticos ou cromossômicos e produz alterações na estabilidade da cromatina em cobaias, inibindo reparo de DNA e agindo como promotor do câncer (CAMPOS, [200?])

Muito da sua toxicidade no Sistema Nervoso Central pode ser atribuída à alteração de enzimas e proteínas estruturais, mas existem outros alvos. O chumbo é um cátion divalente que se liga aos grupos sulfidrilo das proteínas e interfere na formação da mielina, na integridade da barreira hematoencefálica, na síntese de colágeno e na permeabilidade vascular. Em doses elevadas pode levar a edema e

hemorragia cerebrais que bloqueiam a entrada de cálcio para os terminais nervosos, inibindo as ATPases do cálcio, sódio e potássio, afetando assim o transporte membranar, inibe ainda a utilização de cálcio pelas mitocôndrias diminuindo a produção de energia essencial às funções cerebrais e interfere no funcionamento dos receptores do cálcio acoplados a segundos mensageiros.

Além de o chumbo provocar efeitos no sangue, medula óssea, sistema nervoso central, ele também prejudica os rins, resultando em anemia, inapetência (anorexia), encefalopatia, dores de cabeça; dificuldade de concentração e memorização, depressão, tonturas, sonolência, fadiga, irritabilidade, cólicas abdominais e dores musculares, dores nos ossos e articulações, insuficiência renal e hipertensão; é tóxico para a reprodução e desenvolvimento humanos. As cólicas abdominais são raras e algumas vezes confundidas com quadros agudos cirúrgicos abdominais, pois a rigidez da parede é freqüente, e a dor não cede facilmente com analgésicos.

A exposição das crianças, mesmo a níveis baixos de chumbo, pode ao longo do tempo provocar redução do QI, dificuldades de aprendizagem ou problemas de comportamento. As mulheres grávidas devem ter especial cuidado porque o feto em desenvolvimento é muito sensível aos efeitos da exposição ao chumbo. Chumbo inorgânico ataca com maior violência os ossos, enquanto o chumbo orgânico, por ser mais lipossolúvel que o anterior, causa distúrbios de ordem neurológica. (TOXICOCINÉTICA..., [200-?])

A absorção do chumbo no organismo é influenciada por vários fatores, entre eles estão o tamanho do particulado, rota de exposição em que o chumbo percorrerá, espécie química formada, solubilidade em água, e variações individuais fisiológicas e patológicas. A absorção do chumbo no sangue pode ser superior a 50% da dose inalada/ingerida para gases de exaustão e sais altamente solúveis.

Pessoas que apresentam problemas respiratórios, fumantes, pessoas que apresentam atividade ciliar prejudicada, favorecem assim uma maior absorção das partículas de chumbo no trato respiratório (MOREIRA, 2004).

No exame clínico o paciente mostra-se emagrecido, com mucosas descoradas, hipertensão leve a moderada a habitualmente apresentando um sinal característico, o “anel de Burton”, que é uma linha azulada na gengiva próxima a implantação dos dentes, que fica caracterizado a intoxicação por chumbo.

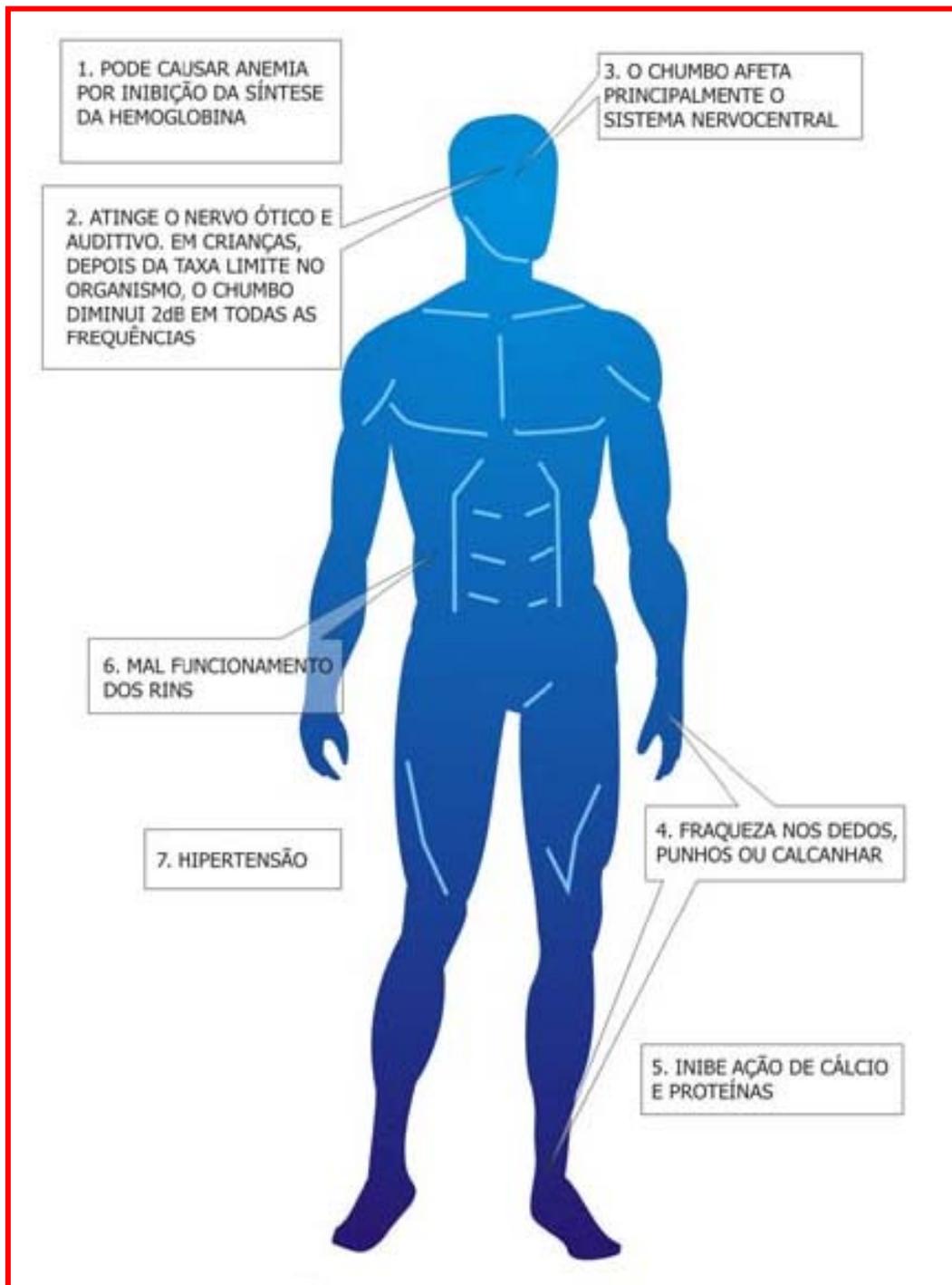


Figura 5 - Os efeitos do chumbo no organismo humano

Fonte: [http://www.cimm.com.br/portal/conteudo/noticias/imagem/Image/chumbo\(1\).jpg](http://www.cimm.com.br/portal/conteudo/noticias/imagem/Image/chumbo(1).jpg). Acesso em: 30 set. 2009

A distribuição do chumbo pelo organismo depende de sua taxa de transferência da corrente sanguínea para os diferentes órgãos e tecidos.

Existem várias diferenças entre crianças e adultos, relacionando-as com a idade e de como o chumbo se manifesta no organismo. Uma vez absorvido o chumbo se distribui entre o sangue, os tecidos moles (rins, medula óssea, fígado e cérebro) e os tecidos mineralizados (ossos e dentes)

Cerca de 90% do chumbo no sangue será encontrado nos glóbulos vermelhos, nos ossos cerca de 94% para adultos e 73% a 80% para crianças. O tempo de meia-vida do chumbo no sangue é de aproximadamente 35 dias, nos tecidos moles, 40 dias e nos ossos a eliminação do chumbo é extremamente lenta (MOREIRA, 2004)

O chumbo absorvido é excretado pela urina (76%), fezes (16%), cabelos, unhas e suor (8%), independentemente da via de exposição (TOXICOLOGIA..., [200-?])

O hemograma mostra eritropenia, hemoglobina baixa e pontilhado basófilo. Ao se avaliar os indicadores biológicos do chumbo têm-se dois tipos de exames:

- Os *indicadores de exposição*, que medem a dose interna do chumbo no organismo, como por exemplo, a dosagem deste no sangue, que tem um valor de referência. Até 40 mg/100ml é o mais indicado. Deve ser feito juntamente com um indicador de efeito (TRAVASSOS, 2003).
- Os *indicadores de efeito* avaliam a ação tóxica do metal no organismo. O mais indicado é a dosagem de ALA (ácido delta amino levulínico) na urina, que tem valor de referência de até 4,5 mg/l. A norma regulamentadora NR 7, da Portaria n. 3214 do Ministério do Trabalho, define como limite biológico de exposição o valor de 15 mg/l, atingido este valor o trabalhador deve ser imediatamente afastado do trabalho (TRAVASSOS, 2003).

Mesmo que as autoridades de saúde pública tenham descoberto a toxicidade do chumbo a décadas, ele continua presente na tinta e nos canos de casas mais velhas e outras edificações erguidas antes de 1978. A tinta feita à base de chumbo se descasca, e fragmentos que se destacam de paredes internas e externas são uma das fontes de contaminação. A figura 6 mostra alguns brinquedos pintados com tintas à base de chumbo, o que é um perigo para as crianças. Já a água que percorre canos de chumbo pode ser outra fonte de contaminação. Algumas reformas domésticas, como a remoção de paredes de gesso pintadas, podem levar poeira

com o elemento químico ao ar. Além disso, o chumbo de recipientes de metal soldados, louças, vidros e brinquedos podem servir como outras fontes de exposição caseira.



Figura 6 - Brinquedos pintados com tintas a base de chumbo
Fonte: <http://forum.outerspace.terra.com.br/showthread.php?t=206925>.
Acesso em: 17 nov. 2009

1.3.2 Cádmi

A exposição ocupacional ao cádmio pouco tem sido estudada no Brasil, embora a importação do metal tenha crescido de maneira importante. O número de trabalhadores expostos é desconhecido, porém o crescente consumo desse metal faz supor que a exposição seja significativa. A toxicidade que apresenta é similar a do mercúrio; possivelmente se liga a resíduos de cisteína. A metalotioneína, que apresenta resíduos de cisteína, se liga seletivamente com o cádmio.

A via respiratória é descrita como a principal via de introdução do metal no organismo dentro do ambiente industrial. A quantidade de cádmio absorvido por essa via depende de alguns fatores:

1. Tamanho, forma química e solubilidade das partículas retidas;
2. Quantidade do metal depositada;
3. Mecanismo de depuração.

Quando absorvido por via respiratória é armazenado nos pulmões rins e fígado, nestes dois últimos ligados à proteína metalotioneína. Devido ao seu baixo peso molecular, essa proteína é filtrada através do glomérulo, reabsorvida pelas células do túbulo proximal, onde o metal é liberado. É considerado como substância sabidamente carcinogênica. Aproximadamente 70% do cádmio absorvido pelo organismo humano ficam ligados à hemoglobina (TRAVASSOS, 2003).

No homem, alguns dos efeitos tóxicos resultantes da exposição prolongada ao cádmio relacionam-se aos rins, pulmões, ossos, fígado entre outros. (ABREU, 2002)

A ingestão de cádmio pode causar várias doenças, entre elas, danos no trato respiratório, hipertensão, difusões renais e lesões no fígado. Além de todas essas enfermidades citadas anteriormente, o cádmio ainda pode provocar, se inalado, problemas na fibrose e edema na faringe (SILVA, [200?])

Efeitos neuropsicológicos foram atribuídos à exposição ao cádmio, como alterações na memória, alterações cognitivas, velocidade psicomotora entre outras. O cádmio interfere em várias funções importantes do sistema nervoso, mas os mecanismos de neurotoxicidade permanecem incertos.

Alterações na olfação são descritas em trabalhadores com exposição crônica a fumos de cádmio, sendo encontrada a hiperosmia em diversos graus desde leve até severa. As lesões renais induzidas pelo cádmio são irreversíveis. Foi evidenciado ainda que, mesmo após o término da exposição ao metal, a lesão glomerular ainda progride.

A meia vida do metal no organismo é de mais de 15 anos e a polineuropatia pode se desenvolver com o passar dos anos, mesmo após o término da exposição. A concentração acumulada de Cd aumenta com a idade e é maior em fumantes. O valor de referência do cádmio no sangue é de 1,0 mg/dl (TRAVASSOS, 2003).

1.4 APLICAÇÕES

1.4.1 Chumbo

O mais amplo uso do chumbo é na fabricação de acumuladores. A bateria de chumbo-ácido foi inventada por Gaston Planté em 1860 (Planté, 1860), período que remonta aos primórdios das células galvânicas. Durante estes 141 anos esta bateria sofreu aprimoramentos tecnológicos dos mais diversos possíveis, fazendo com que a bateria de chumbo-ácido continue sendo uma das baterias mais confiáveis do mercado, atendendo as mais diversas aplicações. Ela é usada como bateria de arranque e iluminação em automóveis, como fontes alternativas em *no breaks*, em sistemas de tração para veículos e máquinas elétricas, etc.

A composição básica da bateria é essencialmente, chumbo, ácido sulfúrico e materiais plásticos. O chumbo está presente na forma de chumbo metálico, ligas de chumbo, dióxido de chumbo e sulfato de chumbo. O ácido sulfúrico se encontra na forma de solução aquosa com concentrações variando de 27% a 37% em volume. O funcionamento da bateria se baseia na seguinte reação:



que é por sua vez resultado das duas semi-reações:



Sendo assim, na bateria existe um ânodo de chumbo e um cátodo de dióxido de chumbo. Durante a descarga tanto o ânodo quanto o cátodo são convertidos à sulfato de chumbo. No processo de recarga o sulfato de chumbo é convertido à chumbo e dióxido de chumbo, regenerando o ânodo e o cátodo, respectivamente. Nas baterias automotivas atuais, este material é suportado em grades de ligas de chumbo. A figura 7 mostra como se apresenta uma bateria na sua parte interna. (PARISE, [200?])

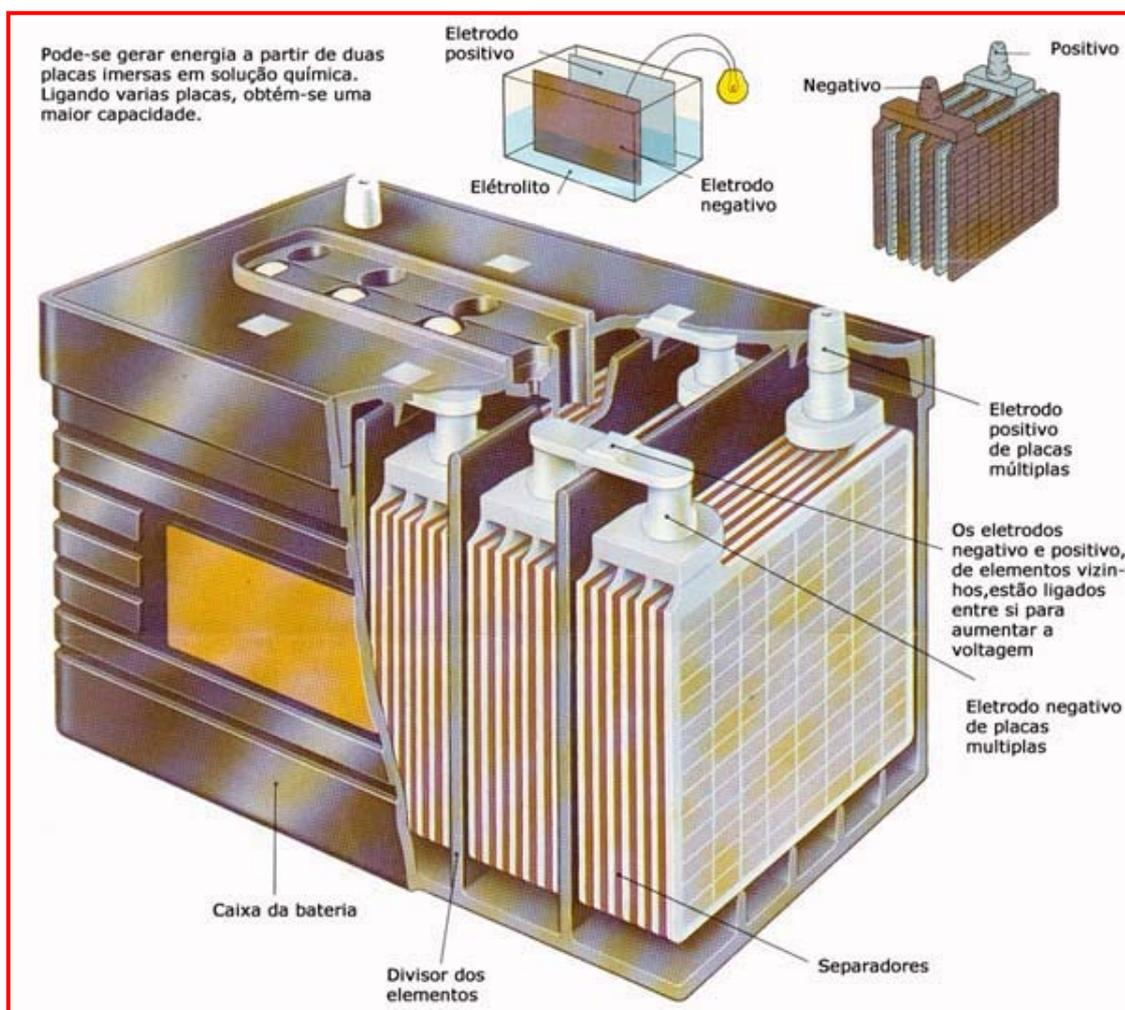


FIGURA 7 – A parte interna de uma bateria.

Fonte: <http://www.oficinaecia.com.br/bibliadocarro/imagens/a085.jpg>. Acesso em: 28 set. 2009

Muitas pesquisas já foram realizadas para avaliar os riscos deste processo industrial, com visão ambiental e ressaltando os riscos inerentes a saúde do trabalhador. Os resultados sugerem um conjunto de recomendações, baseadas na literatura científica e nas normas de segurança e medicina do trabalho explicitado pela legislação brasileira.

Um esquema, da figura 8, mostra o resultado de um trabalho científico (MATTOS, 2003) feito para avaliar os principais pontos de risco no interior de duas fábricas de baterias chumbo-ácido localizadas no estado do Rio de Janeiro.

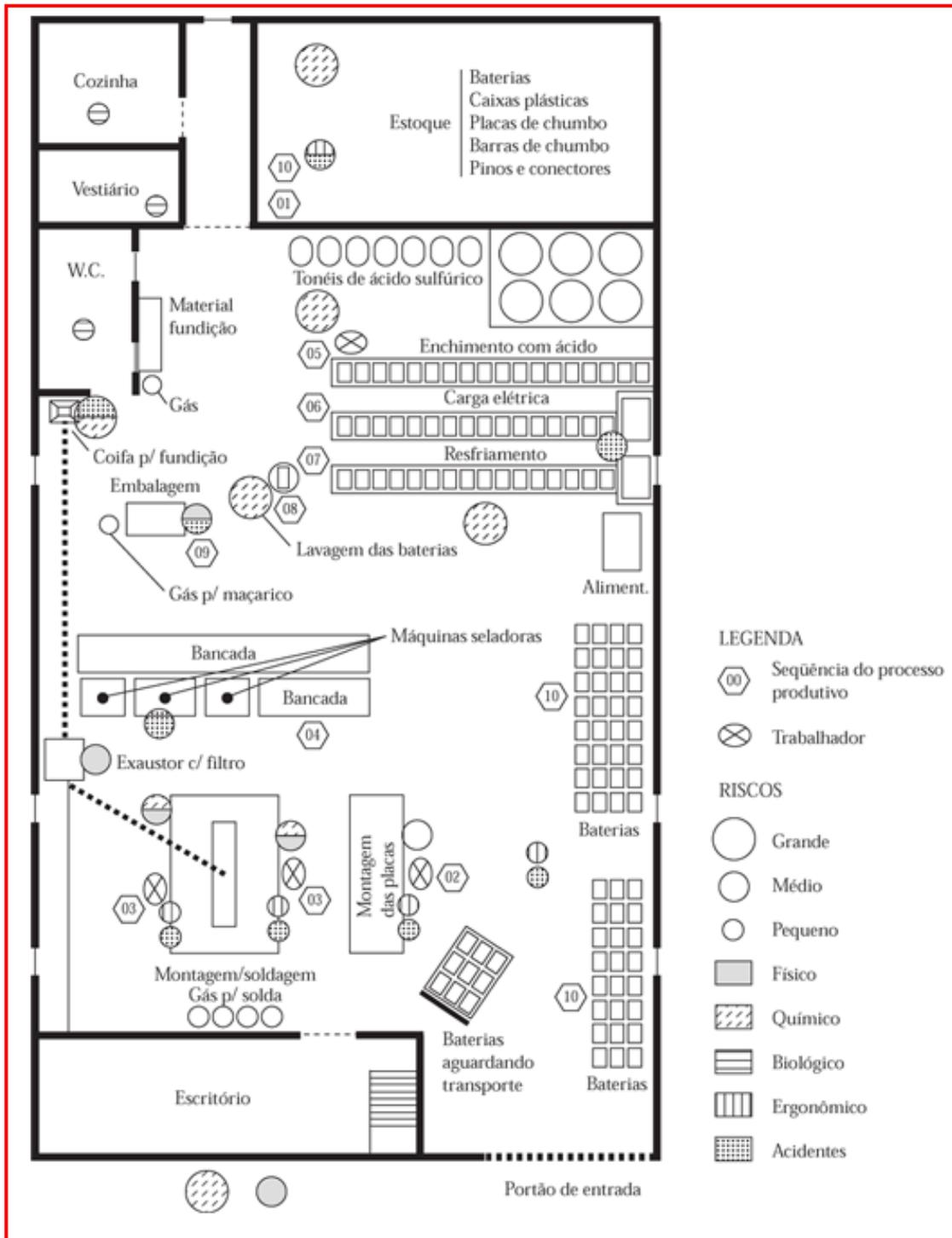


Figura 8 – Mapa de risco de uma das indústrias avaliadas por Mattos.
 Fonte : MATTOS,2003

No processo da fabricação das baterias chumbo-ácido automotiva existem alguns pontos de exposição onde o risco de contaminação será maior. O processo tem início na recepção e estocagem da matéria-prima, e depois têm-se as etapas que se seguem (MATTOS, 2003):

- montagem – as placas de chumbo, os pinos e os conectores são encaixados, formando um conjunto a ser soldado posteriormente, por meio de um maçarico;
- soldagem – um maçarico une as placas de chumbo entre si e aos pinos e conectores. Após a solda, as placas são resfriadas com água;
- montagem interna – as placas, já unidas, são organizadas no interior das caixas plásticas de acordo com sua polaridade;
- lacre – as caixas plásticas recebem uma tampa de mesmo material e são lacradas através do calor produzido por uma máquina seladora, formando uma estrutura monolítica;
- enchimento – depois de lacradas, as estruturas são preenchidas com solução de ácido sulfúrico e água;
- carga elétrica – as baterias permanecem por 48 horas recebendo carga elétrica proveniente de um gerador;
- resfriamento – são necessárias, aproximadamente, três horas para que as baterias esfriem após carregadas;
- embalagem para finalizar – um filme plástico que ao ser aquecido promove um lacre. A partir daí, a bateria fica liberada para estoque e venda.

Como o chumbo é um dos metais mais utilizados na indústria, apenas sendo ultrapassado por outros como o ferro, o cobre, o zinco e o alumínio existem importantes aplicações deste metal. A principal aplicação do chumbo e do seu óxido (PbO) já foi citada que é no fabrico de baterias elétricas para veículos automotivos. Outras aplicações seriam:

- na fabricação de forros para cabos, elemento de construção civil, pigmentos, soldas suaves e munições;
- A fabricação de chumbo tetra etílico (TEL);

- Compostos organoplúmbicos para aplicações como catalisadores na fabricação de espumas de poliuretano;
- Como tóxico para as pinturas navais com a finalidade de inibir a incrustação nos cascos, inibidores da corrosão do aço;
- O chumbo é resistente ao ataque de muitos ácidos, porque forma seu próprio revestimento protetor de óxido. Como consequência desta característica, chamada de passivação, o chumbo é muito utilizado na fabricação e manejo do ácido sulfúrico.
- Manta protetora para os aparelhos de raios-X. Em virtude das aplicações cada vez mais intensas da energia atômica, torna-se cada vez mais importante as aplicações do chumbo como blindagem contra a radiação;
- Utilizado como forro para cabos de telefone e de televisão. A ductilidade única do chumbo o torna particularmente apropriado para esta aplicação, porque pode ser estirado para formar um revestimento contínuo em torno dos condutores internos;
- Utiliza-se uma grande variedade de compostos de chumbo, como os silicatos, os carbonatos e os sais de ácidos orgânicos, como estabilizadores contra o calor e a luz para os plásticos de cloreto de polivinila (PVC);
- Usam-se silicatos de chumbo para a fabricação de vidros e cerâmicas. O nitreto de chumbo, $Pb(N_3)_2$, é um detonador padrão para os explosivos;
- Os arseniatos de chumbo são empregados em grande quantidade como inseticidas para a proteção dos cultivos;
- A adição de uma pequena percentagem de arsênio ou antimônio ao chumbo aumenta a sua dureza e resistência mecânica, protegendo-o do desgaste;
- As ligas de cálcio-chumbo e de estanho-chumbo são utilizadas no revestimento de certos cabos elétricos;
- A solda é uma liga de chumbo com estanho, em proporções variáveis de acordo com o ponto de fusão requerido. A adição de bismuto, cádmio ou mercúrio, também pode alterar o ponto de fusão da solda.

1.4.2 Cádmió

Aproximadamente 75% do cádmio produzido é empregado na fabricação de baterias, especialmente nas baterias de níquel-cádmio.

A bateria de níquel cádmio é o primeiro tipo de bateria recarregável a ser desenvolvida. Nestas, o pólo positivo e o pólo negativo encontram-se no mesmo recipiente, com o pólo positivo (ou cátodo) coberto de hidróxido de níquel, e o pólo negativo (ou ânodo) coberto de material sensível ao cádmio. Ambos são isolados por um separador. Os pólos estão imersos em uma substância eletrolítica, que conduz íons, geralmente uma solução de hidróxido de potássio (KOH).

Comumentemente as baterias recarregáveis de NiCd são utilizadas nos telefones celulares. Este tipo de bateria é considerado antigo, sendo substituído por outros tipos de bateria como as de hidreto metálico de níquel (NiMH) e de íon de lítio (Li-ion).

As baterias NiCd são geralmente mais baratas, porém têm menor tempo de vida útil, além de menor capacidade de carga, e podem sofrer de um problema chamado "efeito memória". Quando isso ocorre, a bateria deixa de ser carregada totalmente por sua composição química dar sinal de que a carga está completa. Para entender melhor, imagine que uma bateria tem um efeito memória que atinge 10% de sua capacidade. Isso indica que sua carga será de 90%, pois a bateria indicará que os 10% restantes já estão carregados.

O efeito memória acontece quando resíduos de carga na bateria induzem a formação de pequenos blocos de cádmio. A melhor maneira de evitar o problema é não fazer recargas quando a bateria está parcialmente descarregada. É melhor esperar até a bateria descarregar e deixar de ser possível utilizá-la no aparelho para então recarregá-la (BATERIA..., [200-?])

As bateria NiCd estão cada vez mais em desuso, pois além do efeito memória, de terem menor capacidade e menor tempo de vida útil, esse tipo de bateria é muito poluente, já que o cádmio é um elemento químico altamente tóxico e prejudicial ao meio ambiente. A figura 9, mostra duas baterias de NiCd.

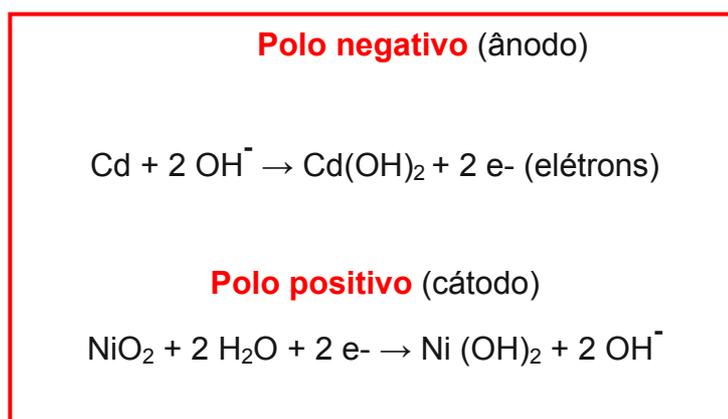


Figura 9 – Baterias de celular/ computador.

Fonte: http://pplware.sapo.pt/wp-content/uploads/2007/04/acer_battery.jpg . Acesso em: 17 nov. 2009

As baterias de níquel-cádmio são uma das mais utilizadas em eletroeletrônicos, são responsáveis por manter aparelhos como filmadoras e celulares em funcionamento, podem ser recarregadas milhares de vezes. Todas as semi-reações que ocorrem para o seu funcionamento podem acontecer de forma reversível. A energia necessária para a recarga desse tipo de bateria é fornecida por um gerador externo.

As semi - reações que ocorrem no interior da bateria de níquel-cádmio são mostradas no quadro 1 abaixo:



Quadro 1 – Reações de uma pilha de NiCd

Fonte: <http://www.baixaki.com.br/imagens/materias/baterias1.jpg> . Acesso em 17 nov. 2009

Os compostos organometálicos de cádmio são considerados quimioseletivos em reações de sínteses orgânicas e apresentam estruturas sem ligações deficientes em elétrons. São menos reativos que os compostos organometálicos de Mg e Zn e apresentam reatividade e nucleofilia superior aos organometálicos de Hg. Os compostos R_2Cd e $RCdX$ (onde R= radical orgânico e X= haleto), são usados em sínteses orgânicas. Devido à nucleofilia relativamente baixa esses compostos são incapazes de atacar centros eletrófilos carbonílicos em ésteres, ácidos carboxílicos, cetonas ou aldeídos. Devido a essa baixa reatividade só são capazes de reagir com carbonilas de haletos de acilo o que os torna quimioseletivos. A reação do quadro 2 mostra como esta reação pode ocorrer.

A figura 10 mostra uma célula solar desenvolvida a base de sulfeto de cádmio.

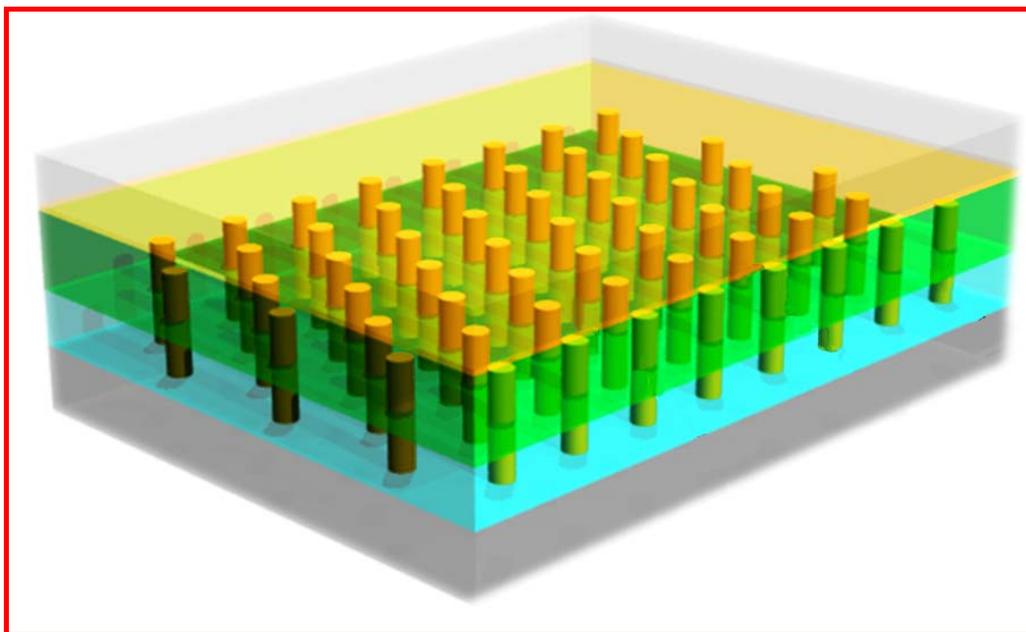
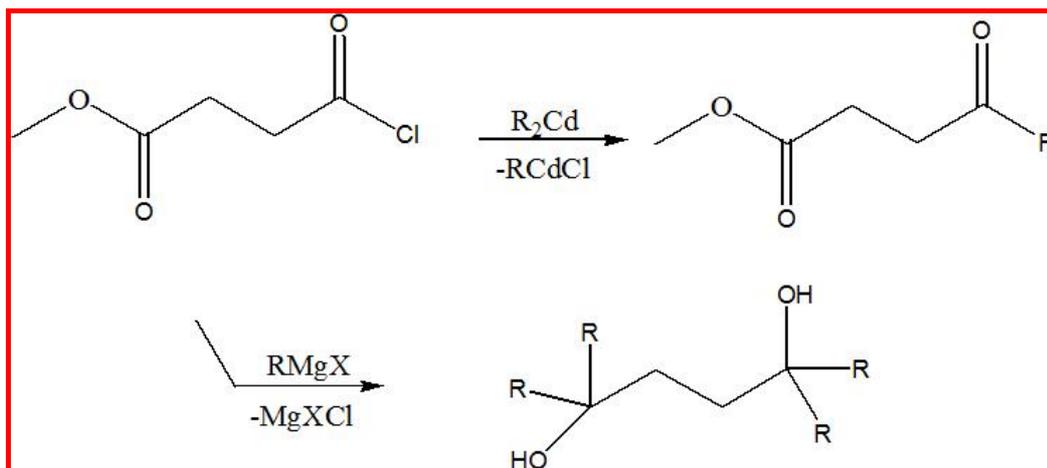


Figura 10 - Célula fotovoltaica solar

Fonte: http://scienceblogs.com.br/chivononpo/2009/07/melhoramentos_para_as_celulas.php
Acesso em: 17 nov. 2009

Um substrato de alumínio forma a base para uma série de nano-pilares de sulfeto de cádmio (CdS) e serve também como eletrodo inferior. Quando inserido em telureto de cádmio transparente dotado de um eletrodo superior de cobre e ouro, forma uma célula solar eficiente e barata



Quadro 2 - Reações dos compostos organometálicos de cádmio

Fonte : <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/5/54/Reatividade.jpg> Acesso em: 17 nov. 2009

Outras aplicações do cádmio são:

- 25% é empregado em galvanoplastia;
- Utilizando sais como pigmentos. Por exemplo, o sulfato de cádmio é empregado como pigmento amarelo;
- É usado em algumas ligas metálicas de baixo ponto de fusão (ligas de Newton e Wood, principalmente);
- Muitos tipos de solda contém este metal;
- Em barras de controle em fissão nuclear;
- Alguns compostos fosforescentes de cádmio são empregados em televisores;
- É empregado em alguns semicondutores;
- Alguns compostos de cádmio são empregados como estabilizantes de plásticos como, por exemplo, no PVC; (APLICAÇÕES..., [200-?])

1.5 EMISSÃO E TRANSPORTE

Os principais emissores de chumbo, cádmio e outros metais em geral são provenientes da gasolina e indústrias de baterias automotivas. No caso da gasolina, as emissões diminuíram nas últimas décadas. (BARDI, 2002)

Os maiores contribuintes para a emissão de chumbo na atmosfera são fundições de metais não ferrosos, fábricas de baterias, plantas químicas e modificação de construções antigas contendo tinta à base de chumbo. Outra forma de emissão de chumbo que prejudica a saúde humana é através de tintas, utilizada em pinturas, brinquedos pintados, cosméticos faciais, tintura de cabelo, impressão colorida, água de tubulação com solda de chumbo, os remédios populares, a fumaça do cigarro, etc. (MOREIRA, 2004)

Para o cádmio, os maiores contribuintes para sua emissão são: fungicidas, baterias, tratamento da borracha, produção de pigmentos, indústrias de galvanoplastia dando brilho e resistência à corrosão a objetos. (DUARTE, 2000)

O chumbo e cádmio são transportados principalmente por via aérea, na forma de gás ou adsorvidos na forma de material particulado, onde são depositados em águas e solos (BARDI, 2002)

De acordo com a legislação ambiental, o decreto nº 8.468, 8 de setembro de 1976, artigo 18, a emissão de efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nas coleções de água, desde que obedeçam várias condições, entre elas, de que a concentrações de chumbo seja de no máximo 0,5 mg/l e de cádmio de no máximo 0,2 mg/l. (CONAMA,2005)

1.6 ANÁLISE DOS RESÍDUOS DE METAIS PESADOS

1.6.1 Absorção Atômica

Na espectrofotometria de absorção atômica em chama, a amostra é aspirada diretamente para uma chama onde é atomizada. A atomização produz uma dispersão atômica gasosa da amostra, e então um feixe de luz é direcionado através da chama, passando por um monocromador e chega a um detector que mede a quantidade de luz absorvida pelo elemento atomizado. As lâmpadas, de cátodo oco utilizadas, consistem de um tubo de vidro com grossas paredes contendo Neônio ou Argônio à baixa pressão (1-2 atm), provido de um cátodo feito ou recoberto do elemento de interesse, comumente em forma de cilindro fechado em uma das extremidades, e um ânodo em forma de fio de Tungstênio. A face frontal da lâmpada é feita de quartzo ou vidro, de acordo com os comprimentos de onda a se transmitir.

Existem lâmpadas de cátodo oco com mono-elementar onde se encontra somente o elemento de interesse no cátodo, e com a de multi-elementos há mais de um elemento no cátodo, o que geralmente varia entre 2 e 6 elementos. O agrupamento de mais de um elemento em um cátodo acaba gerando perda de performance, que pode ser muito significativa para 6 elementos.

Em uma lâmpada de multi-elementos há uma quantidade menor de átomos de cada elemento, o que faz com que a intensidade da luz emitida seja significativamente menor, também apresenta menor tempo de vida útil, uma vez que é utilizada para muitos elementos. Esta menor intensidade gera ruído maior na linha de base e piora o limite de detecção. A combinação entre baixo limite de detecção e curva de calibração gera o efeito de reduzir a faixa de concentração que pode ser medida.

A figura 11 mostra uma lâmpada de cátodo oco e a figura 12 mostra um esquema simplificado do interior de um espectrofotômetro de absorção atômica.

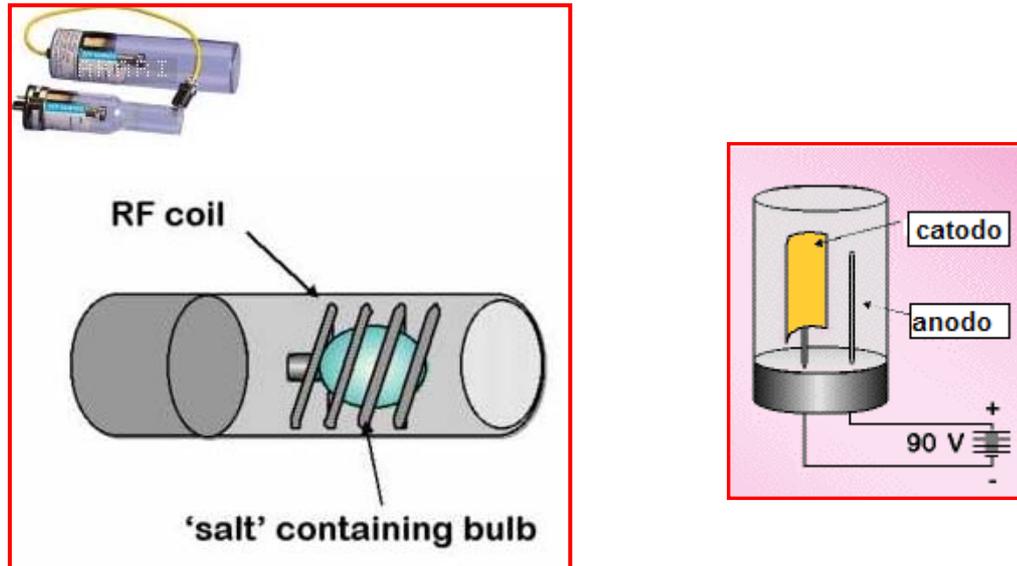


Figura 11- Lâmpada de cátodo oco

Fonte: [37&://www.akarilampadas.com.br/produto/37&ada-catodo-oco-34.php](http://www.akarilampadas.com.br/produto/37-lampada-catodo-oco-34.php). Acesso em: 17 nov. 2009

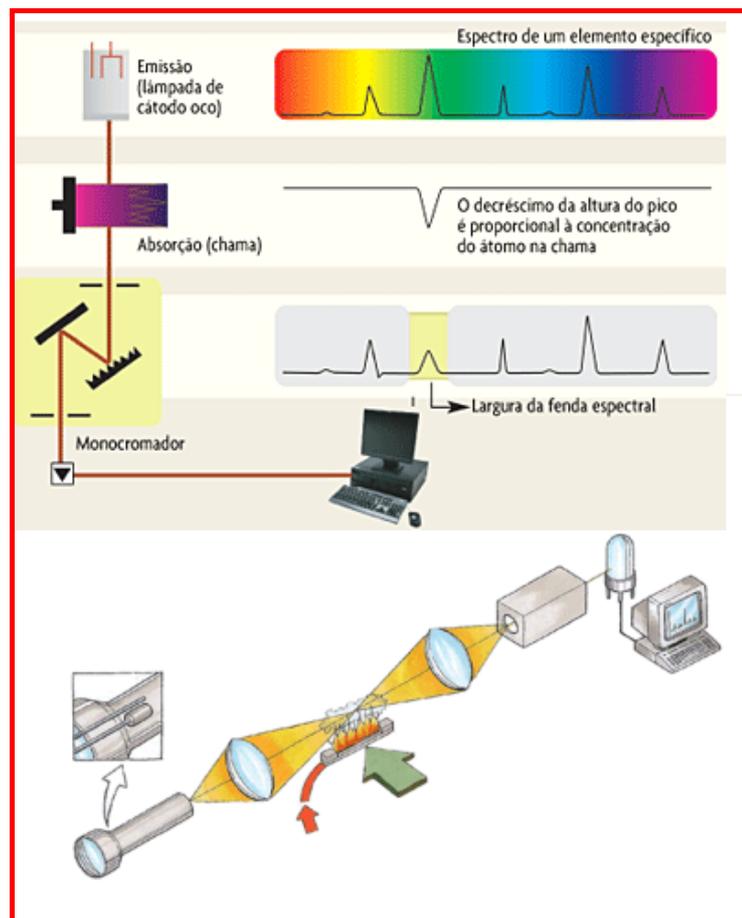


Figura 12 – Esquema de um espectrofotômetro de absorção atômica

Fonte : <http://veja.abril.com.br/saladeaula/200906/imagens/atomica.gif>. Acesso em: 17 nov. 2009

Como cada metal tem seu comprimento de onda específico de absorção, uma lâmpada contendo o elemento a ser analisado é usada, isso faz com que esse método seja relativamente isento de interferências por radiação espectrais.

A quantidade de energia do comprimento de onda específico absorvido na chama, que se processam quando átomos gasosos, neutros e no estado fundamental do elemento passam a um nível energético mais alto, é proporcional a concentração do elemento na chama. A chama a ser utilizada é de Ar/Acetileno. (HARRIS, 2005).



Figura 13 – Espectrofotômetro de Absorção atômica

Fonte :http://www2.geo.ua.pt/Laboratorio/Absorcao_Atomica.asp. Acesso em: 4 out. 2009

1.7 AMOSTRAGEM

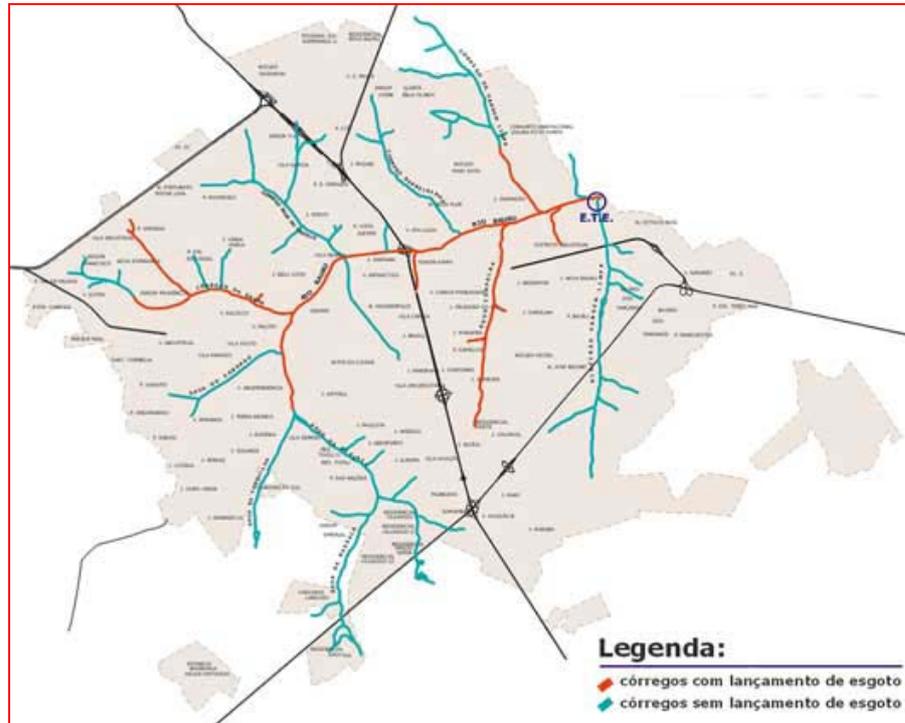


Figura 14 – Mapa da localização do Rio Bauru

Fonte : http://pt.wikipedia.org/wiki/Rio_Bauru. Acesso em: 8 out. 2009

O rio Bauru, é um rio brasileiro do estado de São Paulo. Nasce na região sul de Bauru muito próximo da área urbana e tem sua foz no rio Tietê entre os municípios de Boracéia, Pederneiras e Itapuá. Tem um curso de cerca de 42 quilômetros.

A cidade de Bauru joga todo o seu esgoto *in natura* no Rio Bauru e seus 10 afluentes. Aproximadamente são lançados 1000 l/s no Rio Bauru, sendo que 85% de despejo residencial e 15% de despejo industrial.

Foram coletadas 5 (cinco) amostras em 5 (cinco) pontos do Rio Bauru, que posteriormente foram analisadas em laboratório. Os pontos coletados foram identificados por P1, P2, P3, P4 e P5.

P1: estação ferroviária;

P2 : próximo a rodoviária na Av. Nuno de Assis

P3: Rua Waldemar Pereira da Silveira, início do Distrito industrial.

P4: Rua João Carlos, Núcleo Habitacional Mary Dota.

P5: Entre as Ruas W Quatro e Ay Quatro, a aproximadamente 400 m para frente, fim do distrito industrial.



FIGURA 15 – Pontos de amostragem

Fonte: http://maps.google.com.br/maps?hl=pt-BR&source=hp&q=AV.+Rodrigues+Alves++Bauru&um=1&ie=UTF-8&hq=&hnear=Av.+Rodrigues+Alves++Bauru++SP,+17013-000&gl=br&ei=S_cFS7rxIJLClAfUgtCiDA&sa=X&oi=geocode_result&ct=image&resnum=1&ved=0CAkQ8gEwAA Acesso em: 19 nov. 2009

2 JUSTIFICATIVA

Existe um problema muito grande com a contaminação de metais pesados no meio ambiente, nos rios, no solo, lençóis freáticos, ar, água utilizada para consumo humano, e em alimentos, que provocam problemas para o meio ambiente e para a saúde humana. Entre os metais pesados que causam grande preocupação, estão o chumbo e o cádmio, que por muitos anos foram liberados no meio ambiente sem controle algum.

Devido aos graves problemas ambientais encontrados e vividos atualmente por esse problema da contaminação desses metais, este trabalho visa estudar e analisar esses elementos em água residuais, próximo a uma indústria de baterias automotivas determinando se estão dentro do limite para consumo humano, determinados pela CETESB.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia utilizada neste trabalho foi retirada do Standard Method for the examination of Water and Wastewater. Para a digestão das amostras de águas superficiais para os metais chumbo e cádmio, o método utilizado foi o SM 3030 E, digestão com ácido nítrico p.a., adequadas para amostras limpas, com baixa turbidez ou substâncias facilmente oxidáveis. Para a análise dos metais por Absorção Atômica pelo método de chama, foi utilizado SM 3111B – Método chama com acetileno/Ar. A figura 16 mostra uma foto do equipamento de absorção atômica utilizado para as análises quantitativas de chumbo e cádmio.



FIGURA 16 – Equipamento utilizado nas análises quantitativas.

3.1 EQUIPAMENTOS

- Espectrofotômetro de Absorção Atômica AA 904 com nebulizador, queimador para ar e acetileno, monocromador e detector com Software para gerenciamento dos resultados;
- Lâmpada de Catodo oco de chumbo;
- Lâmpada de Catodo oco de cádmio;
- Balança analítica;
- Chapa de Aquecimento.

3.2 REAGENTES

- Água reagente;
- Ácido Nítrico 65% Para Análise – Quimis;
- Acetileno, pureza AA;
- Nitrato de Chumbo (Quimis);
- Nitrato de Cádmio (Quimis);
- Pipetador automático.

3.3 VIDRARIAS

- Béqueres de 250 mL e erlemeyer de 500 mL ;
- Balões Volumétricos de 100, 200, 250 e 1000 mL;
- Vidros de relógio;
- Pipetas Volumétricas;
- Provetas Graduadas;
- Funil;
- Pérolas de vidro;
- Filtro de papel quantitativo;
- Termômetro.

3.4 PROCEDIMENTO

3.4.1 Digestão das amostras coletadas

As digestões das amostras foram realizadas primeiramente seguindo o esquema abaixo para as 15 amostras coletadas, sendo três replicatas para cada ponto de amostragem. Um volume de 200 mL para cada amostra foi concentrado até 100 mL em meio nítrico.

- Utilizou-se proveta de 100 ml para transferir um volume de amostra homogeneizada de 200ml para um erlenmeyer de volume apropriado;
- Adicionou-se 10 mL de Ácido Nítrico concentrado;

- Adicionou-se cacos de porcelana;
- Colocou-se o erlenmeyer na Chapa de Aquecimento;
- Foi aquecido até baixa fervura e evaporou-se até o volume mínimo possível entre 20 - 40 mL sem que ocorresse precipitação (Não evaporar todo o conteúdo do béquer);
- A temperatura foi controlada em torno de 85 – 90°C.

Obs.: O aquecimento de soluções contendo substâncias adversas à saúde deve ocorrer em capela com sistema de exaustão de gases.

- Lavou-se a parede do erlenmeyer com água reagente;
- Filtrou-se a amostra utilizando papel de filtro quantitativo para retirar qualquer resíduo que possa interferir na análise, lavou-se o erlenmeyer e o filtro com água reagente e recolheu-se o filtrado em Balão Volumétrico de 100 mL;
- Esfriou-se e completou-se o volume com água reagente;
- A amostra está pronta para análise.

3.4.2 Análise de chumbo por Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama

- Foi preparada uma solução padrão estoque de chumbo com 1000 mg L⁻¹ a partir do sal de Nitrato de Chumbo em meio nítrico;
- Para construção da curva analítica de chumbo foram preparadas cinco soluções padrão: 0,312 mg L⁻¹, 0,625 mg L⁻¹, 1,250 mg L⁻¹, 2,500 mg L⁻¹ e 5,000 mg L⁻¹.
- As leituras no espectrofotômetro de absorção atômica foram realizadas em chama de ar- acetileno, com a lâmpada de cátodo oco de chumbo, com comprimento de onda de 283,3 nm e corrente de 5,0 mA.

3.4.3 Análise de cádmio por Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama.

- Foi preparada uma solução padrão estoque de cádmio com 160 mg L⁻¹ a partir do sal de Nitrato de Cádmio em meio nítrico.

- Para construção da curva analítica de cádmio foram preparadas cinco soluções padrão de $0,200 \text{ mg L}^{-1}$, $0,400 \text{ mg L}^{-1}$, $0,800 \text{ mg L}^{-1}$, $1,600 \text{ mg L}^{-1}$ e $3,200 \text{ mg L}^{-1}$.
- As leituras no espectrofotômetro de absorção atômica foram realizadas em chama de ar- acetileno, com a lâmpada de cátodo oco de cádmio, com comprimento de onda de $228,8 \text{ nm}$ e corrente de $5,0 \text{ mA}$.

3.4.4 Preparo do Branco

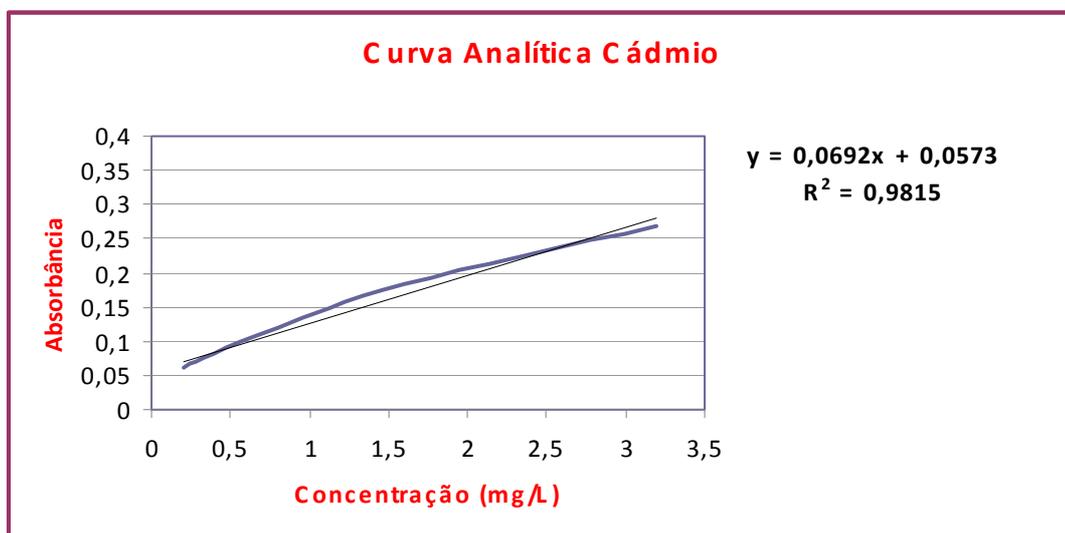
- Foi preparado o branco a 10% em meio de ácido nítrico (PA).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O primeiro ponto da curva analítica para 0,20 mg/L deve estar próximo do limite de detecção pois não houve repetibilidade nos resultados obtidos, o que pode ser comprovada pela regressão linear mostrada no gráfico. Como mostra a equação da regressão linear o valor do coeficiente angular da reta igual a 0,0692, muito baixo, deixa claro que a análise foi realizada muito próxima do limite de detecção.

Curva Analítica para determinação de Cádmio

Absorbância	Concentração mg/L
0,060	0,20
0,082	0,40
0,119	0,80
0,185	1,60
0,270	3,20

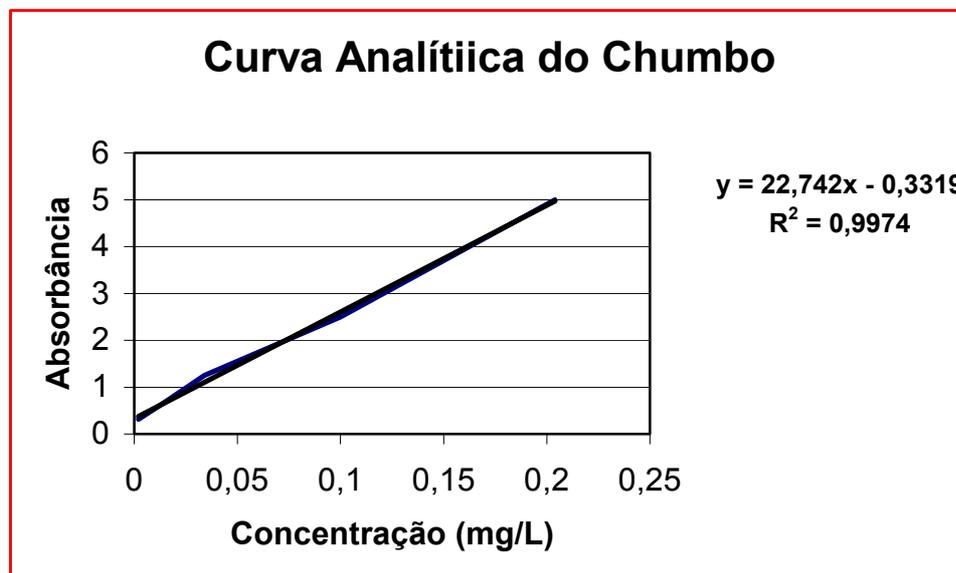


Nos 5 (cinco) pontos amostrados não foi possível quantificar cádmio, pelo menos dentro do limite de detecção do equipamento, isto não significa que as amostras não apresentem contaminação por cádmio, mas mostra que dentro do *range* do equipamento as análises não apresentaram contaminação, mas é possível que exista cádmio em concentrações menores que 0,20 mg/L.

Curva Analítica para determinação de chumbo

Para construção da curva analítica de chumbo, foram preparados 5 (cinco) padrões.

Absorbância	Concentração mg/L
0,002	0,313
0,013	0,625
0,034	1,250
0,100	2,500
0,204	5,000



Resultados :

Cálculo da Concentração das amostras:

$Y = Ax + B$, onde:

Y = Absorbância da amostra;

A = Valor encontrado no cálculo do gráfico (22.742) – coeficiente angular

B = Valor encontrado no cálculo do gráfico (-0.3319) – coeficiente linear

X = Concentração da amostra(mg/L).

Ponto 1: $0.006 = 22.742x - 0.3319 = 0,0149\text{mg/L} / 2 = 0,00745 \text{ mg/L}$

Ponto 2: $0.013 = 22.742x - 0.3319 = 0,0152 \text{ mg/L} / 2 = 0,00760 \text{ mg/L}$

Ponto 3: $0.037 = 22.742x - 0.3319 = 0,0162\text{mg/L} / 2 = 0,00810 \text{ mg/L}$

Ponto 4: $0.029 = 22.742x - 0.3319 = 0,0159 \text{ mg/L} / 2 = 0,00795 \text{ mg/L}$

Ponto 5: $0,015 = 22.742x - 0.3319 = 0,0152 \text{ mg/L} / 2 = 0,00760 \text{ mg/L}$

Para análise do chumbo, foi possível avaliar apenas uma amostra de cada ponto, pois provavelmente algum resíduo sólido da amostra provocou um entupimento no sistema de aspiração do equipamento de absorção atômica, impossibilitando a análise das demais amostras. Este fato ocorreu pois não se tinha disponível um sistema filtrante adequado para os tamanhos das partículas presentes nas amostras.

5 CONCLUSÃO

Os métodos propostos mostraram-se simples e confiáveis para a determinação de Pb nas amostras de água. Embora, o limite de detecção e o limite de quantificação para a determinação de chumbo (Pb) em amostras de água tenham sido menores, a possibilidade de se trabalhar com amostragem direta de águas residuais tornou este trabalho bastante atrativo, pois mostrou que este monitoramento pode ser feito em trabalhos de rotina dentro de um laboratório, que tenha o equipamento de Absorção atômica. Para as amostras de chumbo a única dificuldade apresentada para as análises foi à filtração, pois não dispúnhamos de um papel analítico adequado para esta separação.

Os resultados obtidos ficaram abaixo do valor permitido pela legislação, respectivamente: 0,5 mg/L para chumbo e 0,2 mg/L para cádmio.

Para a determinação de Cádmio, como o limite de tolerância permitido pela legislação é menor, foi necessário trabalharmos muito próximos do limite de detecção do aparelho, o que aumentou os desvios nas três replicatas avaliadas. Mesmo assim, não foi quantificado cádmio nas amostras de águas avaliadas dentro da faixa de concentração otimizada, o que não significa que não apresente contaminação por traços de cádmio, ou seja, a concentração poderia ser menor que 0,20 mg/L.

No caso do cádmio, para solucionar esse problema, essas análises deveriam ser repetidas utilizando adição de padrão, porém, para realizá-las teríamos que dispor de mais tempo, o que não tínhamos; Ou poderiam ser analisadas pelo método Absorção Atômica com forno de grafite, mas também não dispúnhamos de tal equipamento.

Nestas condições também seria possível solucionar o problema, tanto para o chumbo, quanto para cádmio, utilizando outra metodologia proposta que seria analisá-los por espectrômetria de UV-VIS, porém os metais chumbo e cádmio não seriam atomizados, mas sim complexados com um agente complexante específico para cada um, que não dispúnhamos no momento das análises. Portanto as análises realizadas dentro do tempo disponível e das condições econômicas oferecidas foram satisfatórias e importantes para a conclusão deste trabalho.

REFERÊNCIAS

ABREU M. T.; SUZUKI, F. A. Avaliação audiométrica de trabalhadores ocupacionalmente expostos a ruído e cádmio. **Rev. Bras. Otorrinolaringol**, São Paulo, v. 68, n. 4, 2002. Disponível em:
 <http://images.google.com.br/imgres?imgurl=http://www.scielo.br/img/fbpe/rboto/v68n4/a06grf02.gif&imgrefurl=http://www.scielo.br/scielo.php%3Fscript%3Dsci_arttext%26pid%3DS0034-72992002000400006&usg=__B2d2WWP2tVH8DtEQew6eLZfOIYA=&h=277&w=383&sz=18&hl=pt-BR&start=2&tbnid=cPp_UeC5LzfBJM:&tbnh=89&tbnw=123&prev=/images%3Fq%3Dtoxicidade%2B%2522c%25C3%25A1dmio%2Bno%2Borganismo%2522%26gbv%3D2%26hl%3Dpt-BR>. Acesso em: 2 out. 2009.

BARDI, C. **Química ambiental**. 2. ed. São Paulo: Bookman, 2002. p. 417-431.

BATEIRA NÍQUEL-CÁDMIO. Wikipedia: Disponível em:
 <http://pt.wikipedia.org/wiki/Bateria_de_n%C3%ADquel_c%C3%A1dmio> Acesso em: 29 set. 2009

CÁDMIO. Wikipedia.: Disponível em:
 <<http://pt.wikipedia.org/wiki/C%C3%A1dmio>> Acesso em: 26 Set. 2009

CAMPOS, M. J. A. Metais Pesados e seus efeitos. Disponível em:
 <http://www.mundodoquimico.hpg.ig.com.br/metais_pesados_e_seus_efeitos.htm
 Acesso em: 8 abr. 2009.

CONAMA. Resolução 358. Disponível em:

<http://www.esa.ensino.eb.br/meioambiente/arquivos/CONAMA_RES_CONS_2005_358_residuo_hospitalar.pdf> Acesso em: 20 nov. 2009

CHUMBO: toxicologia. Wikipedia. Disponível em:
 <<http://pt.wikipedia.org/wiki/Chumbo#Toxicologia>>. Acesso em: 30 set. 2009

CHUMBO. Wikipedia. 2009. Disponível em:
 <<http://pt.wikipedia.org/wiki/Chumbo>>. Acesso em: 26 set. 2009.

DEPARTAMENTO DE ÁGUA E ESGOTO. **Tratamento de Esgoto em Bauru**.

Disponível em:

http://images.google.com.br/imgres?imgurl=http://www.daebauru.com.br/site2006/material/imagens/interceptores.jpg&imgrefurl=http://www.daebauru.com.br/site2006/material/trata_esgoto.htm&usg=__AndbxHV81SBndCYWfXt0yjHAMaw=&h=424&w=530&sz=25&hl=pt-BR&start=3&um=1&tbnid=LmOuvY9vO0w1_M:&tbnh=106&tbnw=132&prev=/images%3Fq%3DRio%2BBauru%26hl%3Dpt-BR%26um%3D1 Acesso em: 08 de Out. de 2009

EATON, A. D. et al. **Standard Methods for the examination of water & wastewater**. 21. ed. Washington, USA: Centennial, 2005.

HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa**. 6. ed. São Paulo: LTC, 2005. p. 397-487.

HENRIQUES, A. R. **O uso de Sphagnum no Biomonitoramento da poluição aérea por cádmio**. 2005. 80f. Monografia de Conclusão de Curso (Bacharel em Ciências Biológicas) - Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, RS. Disponível em: <http://74.125.93.132/search?q=cache:0uNQQP45XI0J:www.ufpel.tche.br/prg/sisbi/bibct/acervo/biologia/2005/tcc_ariadne_henriques.pdf+Quando+no+organismo+humano,+o+chumbo+e+o+c%C3%A1dmio,+assim+como+outros+metais+pesados+s%C3%A3o+facilmente+ligados+e+com+rapidez+aos+c%C3%A1tions+de+enxofre,+do+grupo+sulfidril,+pois+tem+grande+afinidade,+que+est%C3%A3o+presentes+nas+enzimas+respons%C3%A1veis+pelo+controle+da+velocidade+do+metabolismo+humano.+Quando+a+liga%C3%A7%C3%A3o+metal-enxofre+ocorrer+e+afetar+a+enzima,+ela+continuar%C3%A1+funcionando+normalmente,+mas+afetar%C3%A1+a+sa%C3%BAde+humana+desfavoravelmente,+podendo+levar+a+morte.&cd=1&hl=pt-BR&ct=clnk&gl=br>. Acesso em: 30 set. 2009.

LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**. 5º Ed. São Paulo. 1999. p.202-232; 425-433.

MATTOS, U. A. et al. Avaliação e diagnóstico das condições de trabalho em duas indústrias de baterias chumbo-ácidas no Estado do Rio de Janeiro. **Ciência & Saúde Coletiva**, São Paulo, v. 8 n. 4, 2003.

MOREIRA J. C.; MOREIRA, F. R. A importância da análise de especificação do chumbo em plasma para a avaliação dos riscos à saúde. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 27 n. 2, Mar./Apr. 2004. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422004000200015&script=sci_arttext&tIng=pt>. Acesso em: 1 abr. 2009.

_____. A cinética do chumbo no organismo humano e sua importância para a saúde. **Ciência e Saúde coletiva**, Rio de Janeiro, v. 9, n. 1, p. 167-181, 2004. Disponível em: <http://docs.google.com/gview?a=v&q=cache:71-f2Xho24UJ:www.scielo.br/pdf/csc/v9n1/19834.pdf+toxicidade+chumbo&hl=pt-BR&gl=br&sig=AFQjCNEKGmEYHSt6e7PYykL0c5VLbN25_Q>. Acesso em: 1 out. 2009.

OYAMADA, N. S.; SILVA, M. G. C. Bioadsorção de cádmio em coluna extratora utilizando alga marinha sargassum sp. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 6., 2005, Campinas. **Anais...** Campinas: Unicamp, 2005. Disponível em: <<http://www.feq.unicamp.br/~cobeqic/tEa16.pdf>>. Acesso em: 1 abr. 2009.

PARISE, G. L. As Baterias de chumbo e o meio ambiente. Disponível em: <<http://www.coladaweb.com/quimica/eletroquimica/as-baterias-de-chumbo-e-o-meio-ambiente/>>. Acesso em: 29 set. 2009.

RIO BAURU. Wikipedia : Disponível em:
<http://pt.wikipedia.org/wiki/Rio_Bauru> Acesso em: 08 out. 2009

ROGÉRIA P. Avaliação do Cádmio (Cd), Chumbo (Pb), Níquel (Ni) e Zinco (Zn), em solos, plantas e cabelos humanos. **Energia na Agricultura**, Botucatu, v. 15, n. 1, 2000 Disponível em:< <http://files.engenharia-ambiental.webnode.com/200000032-7ec0c7fba6/AVALIA%C3%87%C3%83O%20DO%20C%C3%81DMIO-CHUMBO-N%C3%8DQUEL%20E%20ZINCO%20EM%20SOLOS%20PLANTAS%20E%20CABELOS%20HUMANOS.pdf> > Acesso em: 1 abr. 2009.

SOUZA C.R., MORAES GA & BENITO J. **Normas regulamentadoras comentadas. Legislação e segurança e medicina do trabalho**. Rio de Janeiro: editora, 1998.

TAVARES M. T. Avaliação de exposição de populações a metais pesados no ambiente: exemplos do recôncavo baiano. **Química Nova**, São Paulo, v. 15, n.2, 1992. Disponível em:
<[http://quimicanova.s bq.org.br/qn/qnol/1992/vol15n2/v15_n2_%20\(6\).pdf](http://quimicanova.s bq.org.br/qn/qnol/1992/vol15n2/v15_n2_%20(6).pdf)> Acesso em: 1 abr. 2009

TYTA. **Metais Pesados**: Envenenando o Meio Ambiente. 2006. Disponível em:
<<http://pt.shvoong.com/internet-and-technologies/409497-metais-pesados-envenenando-meio-ambiente/>>. Acesso em: 26 set. 2009.

TRAVASSOS, G. **Guia Prático de medicina do Trabalho: a influência dos ambientes de trabalho na saúde de nossos pacientes**. São Paulo: LTr, 2003.