

Alexandre Santos Pimenta e Benedito Rocha Vital

Departamento de Eng<sup>o</sup> Florestal - Universidade Federal de Viçosa - 36570-000 - Viçosa - MG

Gilvanda Silva Nunes e Claudio Pereira Jordão

Departamento de Química - Universidade Federal de Viçosa - 36570-000 - Viçosa - MG

Recebido em 31/5/93; cópia revisada em 3/5/94

The concentrations of lead, zinc and cadmium in latex paints, oil-based paints, as well as in polyurethanic varnishes and enamels, products commonly sold and used in Brazil, were determined. Also determined were the concentrations of lead and cadmium in samples of hair taken from a group of professional painters, as well as from a control group of workers not involved with painting. In the samples of paints, levels of lead up to 150 times higher than the recommended were found, especially in yellow, orange and green paints, regardless of the brand. One of the varnishes sampled also presented high content of lead. With respect to the hair of the painters an average of 24,1 µg/g of lead and 1,3 µg/g of cadmium was found, indicating the occurrence of occupational contamination by lead.

**Keywords:** lead; cadmium; occupational contamination; painters.

## INTRODUÇÃO

A penetração de metais pesados tóxicos no meio ambiente vem se agravando principalmente com a expansão de determinados setores industriais<sup>1</sup>. A contaminação do meio ambiente e das populações humanas associadas podem ocorrer em todas as fases da industrialização desses metais, sob a forma de efluentes líquidos, sólidos e gasosos, bem como durante a utilização, reciclagem e descarte de seus produtos finais<sup>2,3</sup>. Contaminações graves de seres humanos por metais pesados estão também associadas ao exercício de determinadas profissões. Casos de intoxicação por chumbo, por exemplo, ocorrem frequentemente entre trabalhadores da indústria extrativa do metal e fábricas de acumuladores elétricos. A mesma contaminação ocorre com menor frequência entre trabalhadores das indústrias de acabamento de peças metálicas e em cortadores de estruturas de aço pintadas com tintas à base de chumbo, além de outras indústrias onde materiais particulados muito finos, denominados aerodispersóides, permanecem suspensos no ar durante o horário de trabalho<sup>4</sup>. O cádmio pode, em alguns casos, estar associado ao chumbo, tanto na intoxicação ocupacional como não-ocupacional em fundições de chumbo e indústrias de baterias<sup>5</sup>.

Segundo Preuss<sup>7</sup>, as tintas à base de chumbo foram largamente empregadas em aplicações residenciais na Europa e Estados Unidos até os anos 40 e, em menor extensão, até os anos 70, quando severas restrições foram impostas ao seu uso. Atualmente, nos Estados Unidos a concentração máxima permitida de chumbo em tintas e vernizes para residências, brinquedos e móveis, é de 0,06% (m/m), limitada pela CPSC (Consumer Products Safety Commission)<sup>6</sup>. Entretanto, essa especificação não se estende a tintas industriais, artísticas e gráficas, dentre outras. A contaminação ocupacional ocorre principalmente quando pintores profissionais cortam, raspam e lixam paredes, tábuas, metais, móveis ou outros objetos pintados ou envernizados com produtos contendo chumbo. A poeira fina (diâmetro inferior a 10 µm) é o agente nocivo, contaminando o profissional por via oral e inalatória<sup>4</sup>. De acordo com Tavares e Carvalho<sup>3</sup>, a maior parte do chumbo e do cádmio depositada nos alvéolos pulmonares, sob a forma de poeira fina, é absorvida em 24 horas. Cassens e Feist<sup>6</sup> chamam a atenção para o fato de que esse

tipo de poeira não é totalmente removido do ambiente doméstico ou de trabalho com o uso de métodos convencionais de limpeza. Microgotículas de tintas e vernizes podem também contaminar o profissional durante o acabamento de superfícies com o uso de pistola pneumática.

De acordo com Carvalho et al.<sup>8</sup>, concentrações de chumbo e cádmio em cabelos têm-se mostrado de grande utilidade em estudos epidemiológicos, uma vez que o cabelo concentra mais chumbo por unidade de peso que qualquer outro dos tecidos humanos. Chumbo e cádmio, como outros metais pesados, são incorporados às proteínas do pêlo a nível de folículos, devido à abundante presença de grupamentos sulfidrila, de tal forma que é impossível removê-los. O metal presente nos pêlos pode ser originário da absorção do organismo ou absorvido pela superfície do pêlo e incorporado à estrutura protéica, de forma que não existem ainda técnicas de laboratório capazes de distinguir entre o chumbo de origem endógena e exógena.

O presente estudo teve como objetivos (i) determinar as concentrações de chumbo, cádmio e zinco em tintas látex, base óleo, esmalte sintético e vernizes poliuretânicos, utilizados no Setor de Pintura da Universidade Federal de Viçosa e (ii) avaliar os níveis de contaminação por chumbo e cádmio em pintores profissionais dessa instituição. A contaminação foi avaliada através das concentrações dos referidos metais em amostras de cabelos.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Alíquotas de tintas e vernizes foram retiradas de latas novas (1 galão) de marcas e cores mais consumidas no Setor de Pintura da Universidade Federal de Viçosa (Coral, Ypiranga, Cipla e Suvinil), totalizando 25 amostras. A rotina analítica para obtenção dos extratos ácidos das tintas e vernizes foi adaptada a partir da norma técnica ISO nº 6713<sup>9</sup>. Amostras pesando cerca de 0,1 g foram simultaneamente atacadas com 10 mL de HNO<sub>3</sub> e 5 mL de HCl concentrados, a quente. Após fervura branda por 90 min, foram acionados 2 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 30% (m/m) e mais 5 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado. Em seguida, aguardou-se a redução do volume até quase segura, e adicionou-se água deionizada até volume de aproximadamente 10 mL, quando então os extratos foram resfriados. Posteriormente, os

extratos foram centrifugados a 5.000 rpm durante 10 min e os volumes completados com água deionizada para 25 mL, sendo então armazenados sob refrigeração a 4°C.

Foram coletadas amostras de cabelos com pesos variando de 0,3 a 0,4 g, de dois grupos, um constituído de pintores profissionais e o outro, de pessoas não envolvidas com a profissão (não-pintores). As amostras de cabelos dos dois grupos foram lavadas, em sequência, com água destilada, solução de HNO<sub>3</sub> a 1% e água deionizada. Em seguida, foram solubilizadas em 10 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado a quente. Após fervura branda por 30 min, foram adicionados 2 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 30% (m/m). Uma vez reduzidos os volumes até próximo à secura, as soluções foram resfriadas, transferidas quantitativamente para balões volumétricos de 10 mL e os volumes completados até a marca.

Nos extratos de tintas e de cabelos, as concentrações de chumbo, cádmio e zinco foram determinadas utilizando-se um espectrofotômetro de absorção atômica Carl Zeiss JENA modelo AAS 3. Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. As curvas de calibração foram construídas a partir de soluções-estoque de 1000 ppm (Merck), considerando-se as faixas de sensibilidade para cada elemento<sup>10</sup>.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As concentrações de chumbo, cádmio e zinco nas tintas látex, base óleo, metálicas e vernizes poliuretânicos são mostrados no Quadro 1. Nesse quadro constam, também, informações relativas à cor, à marca e ao uso mais comum do produto na UFV/MG. Foram observados baixos teores de chumbo, cádmio e zinco nas tintas látex, estando o chumbo em teores abaixo da especificação de 0,06% da CPSC<sup>6</sup>. As tintas metálicas normalmente compõem-se de pós de alumínio, cobre, zinco ou aço inox dispersos num veículo líquido adequado<sup>7</sup>. A tinta metálica analisada (Ypiranga Alumilack) não apresentou indícios de cádmio e zinco, apresentando, entretanto, traços de chumbo, possivelmente oriundos dos secantes misturados durante o processo de fabricação. O mesmo ocorreu com os vernizes poliuretânicos. O verniz da marca Ypiranga (amostra 9) apresentou concentrações elevadas de chumbo. Dentre as amostras de tintas, as que apresentaram maiores teores de chumbo foram as do tipo óleo brilhante (cores platina e branco gelo), significando teores aproximadamente 7 vezes maiores que o recomendado. Por outro lado, o cádmio e o zinco estão presentes em teores relativamente baixos nas tintas analisadas.

No Quadro 2 são mostradas as concentrações de chumbo, cádmio e zinco em tintas do tipo esmalte sintético. Praticamente todas as cores e marcas apresentaram altos teores de chumbo, variando de 4 a 150 vezes o valor recomendado pela legislação americana. As percentagens mais elevadas de chumbo

estão associadas às cores laranja, amarelo e verde, independente da marca da tinta, possivelmente devido à presença de pigmentos coloridos e secantes à base desse metal. Foram verificados apenas traços de cádmio nas amostras analisadas, enquanto os maiores teores de zinco foram encontrados em amostras de cores pérola, branca e platina, estas últimas acetinadas. As altas percentagens de chumbo determinadas principalmente nas tintas do tipo esmalte sintético estão muito acima do aceitável, caso sejam destinadas às aplicações em residências, móveis infantis e brinquedos. De acordo com Cassens e Feist<sup>6</sup>, nos Estados Unidos, tintas ou vernizes contendo tais teores de chumbo, somente acidentalmente chegam às mãos de consumidores comuns, sendo especialmente destinados ao uso em indústrias, estaleiros, rodovias, entre outros usos especiais. É interessante observar que todas as tintas e vernizes analisadas no presente trabalho podem ser compradas livremente por qualquer usuário em lojas especializadas de qualquer cidade brasileira.

As percentagens de chumbo e cádmio nos cabelos dos não-pintores e dos pintores, com seus respectivos tempos de serviço em anos, são apresentadas no Quadro 3. Foram encontradas as concentrações médias de 24,1 µg/g de chumbo e 1,3 µg/g de cádmio nos cabelos dos pintores. A média geral foi calculada considerando-se zero os valores não-detectados. A concentração média de chumbo obtida para os pintores foi significativamente maior ( $p \leq 0,05$  pelo teste de Tukey) que a obtida para os não-pintores (6,97 µg/g), o que reflete a ocorrência de contaminação ocupacional.

Pode-se comparar as concentrações médias de chumbo e cádmio obtidas neste estudo para os cabelos dos pintores com os dados disponíveis, relativos à presença desse metais em populações brasileiras, que se referem a pescadores adultos do estado da Bahia<sup>5,8</sup>. Foram observadas concentrações médias de 90,3 µg/g de chumbo e 5,7 µg/g de cádmio em pescadores adultos residentes próximo a uma fundição de chumbo, local considerado altamente poluído. Pescadores adultos de áreas não-poluídas apresentaram níveis médios de 13,3 µg/g de chumbo e menos de 0,5 µg/g de cádmio nos cabelos. O nível médio de cádmio nos cabelos dos pintores amostrados (1,34 µg/g), pode ser comparado com as médias citadas por Carvalho et al.<sup>11</sup> obtidas para adultos do sexo masculino sem exposição ocupacional dos Estados Unidos: 0,54 a 2,61 ppm. Como se pode observar, a concentração média de cádmio obtida está dentro dos níveis considerados aceitáveis. De acordo com os autores citados acima, não existe um critério estabelecido para o teor médio limite de cádmio em cabelos humanos que seja amplamente aceito como indicativo de risco ou de necessidade de investigação toxicológica, ao contrário do chumbo, que não deve ultrapassar

Quadro 1. Teores [% (m/m)] de metais pesados em tintas látex, base óleo e vernizes poliuretânicos\*.

Nº	Cor	Marca/tipo	Uso	Chumbo	Cádmio	Zinco
1	Branco neve	Ypiranga Látex Super Concretina	Interiores/Exteriores	0,004	0,001	n.d.
2	Branco neve	Ypiranga Látex Paredex	Interiores/Exteriores	0,005	0,001	0,021
3	Camurça	Coralmur Látex	Exteriores	0,005	0,001	n.d.
4	Branco neve	Corallatex	Interiores	0,005	0,001	0,012
5	Branco gelo	Coralsol óleo brilhante	Madeira	0,427	nd	0,009
6	Platina	Coralsol óleo brilhante	Madeira	0,412	0,002	0,008
7	Metálica prata	Ypiranga Alumilack	Metal	0,011	nd	nd
8	Verniz incolor	Suvinil Brilhante	Madeira	0,005	0,001	0,041
9	Verniz incolor	Ypiranga Sparlack	Madeira	0,240	0,001	0,023

nd: não detectado.

\* Médias de 2 repetições.

**Quadro 2.** Teores [% (m/m)] de metais pesados em tintas tipo esmalte sintético\*.

Nº	Cor	Marca/tipo	Uso	Chumbo	Cádmio	Zinco
10	Verde Brasil	Ypiranga Esmalte Sint.	Madeira/Metal	1,67	nd	nd
11	Grafite	Coralit Esmalte Sint.	Madeira/Metal	0,25	0,001	nd
12	Camurça	Ypiranga Esmalte Sint.	Madeira/Metal	0,66	0,001	0,03
13	Azul oceano	Ypiranga Esmalte Sint.	Madeira/Metal	1,15	0,001	nd
14	Laranja	Coralit Esmalte Sint.	Madeira/Metal	9,04	nd	nd
15	Branco	Ypiranga Nivelite Fundo Fosco	Metal	0,13	nd	0,49
16	Platina	Cipla Esm. Sint. Acetinado	Madeira/Metal	0,28	nd	0,80
17	Pérola	Cipla Esm. Sint. Acetinado	Madeira/Metal	0,30	nd	0,84
18	Amarelo	Cipla Esm. Sint. Acetinado	Madeira/Metal	3,80	nd	0,04
19	Amarelo	Coralit Esmalte Sint.	Madeira/Metal	8,33	0,001	nd
20	Branco	Coralit Esmalte Sint.	Madeira/Metal	0,75	nd	0,06
21	Preto	Coralit Esmalte Sint.	Madeira/Metal	0,76	nd	nd
22	Metálica prata	Coralit Esmalte Sint.	Metal	0,01	0,003	nd
23	Azul céu	Coralit Esmalte Sint.	Madeira/Metal	0,71	nd	nd
24	Cinza escuro	Coralit Esmalte Sint.	Madeira/Metal	0,47	0,001	0,01
25	Verde colonial	Coralit Esmalte Sint.	Madeira/Metal	3,39	0,004	nd

nd: não detectado.

\* médias de 2 repetições.

10 µg/g. Dessa forma, a possível contaminação ocupacional, por chumbo, dos pintores profissionais detectada no presente trabalho, não chega aos níveis daquelas observadas por Carvalho et al.<sup>11</sup>, todavia ultrapassa o limite de segurança citado acima.

**Quadro 3.** Teores (µg.g<sup>-1</sup>) de chumbo e cádmio em cabelos humanos\*.

	Pintores		Tempo de Serviço dos Pintores (anos)	Não-Pintores Chumbo
	Chumbo	Cádmio		
	20,4	2,0	1	24,5
	8,1	3,8	3	nd
	nd	3,7	3	24,4
	nd	6,4	6	nd
	31,7	1,4	9	15,9
	45,3	nd	13	nd
	nd	3,8	14	25,8
	nd	nd	15	nd
	nd	1,3	15	7,4
	42,6	nd	16	nd
	1,1	1,4	17	nd
	23,7	0,3	18	nd
	129,7	nd	18	nd
	34,8	nd	18	nd
	29,3	0,1	20	nd
	33,4	nd	20	nd
	28,9	nd	30	12,4
	4,9	nd	42	15,1
Média Geral	24,1	1,34	-	6,97

nd: não detectado.

\* médias de duas repetições.

**Quadro 4.** Teores médios (µg.g<sup>-1</sup>) de chumbo e cádmio nos cabelos dos pintores, para diferentes classes de tempo de serviço.

Classe	Tempo de serviço		Chumbo	Desvio padrão	Cádmio	Desvio padrão
	(anos)	Frequência (pintores)				
I	1 a 6	4	7,13 a	8,34	3,96 a	1,82
II	9 a 15	5	15,40 a	21,63	1,30 b	1,55
III	16 a 20	7	42,10 c	40,80	0,26 c	0,52
IV	30 a 42	2	16,9 b	17,00	nd	-

nd: não detectado.

\* Médias seguidas da mesma letra, na vertical, não diferem estatisticamente ao nível de 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey.

Pelos dados constantes no Quadro 3, torna-se fácil descartar a existência de correlação entre os teores de chumbo encontrados nos cabelos dos profissionais, e o tempo de serviço. No Quadro 4, têm-se as médias gerais para os teores de chumbo e cádmio, dentro de quatro diferentes classes de tempo de serviço. A apuração em classes foi feita a partir de 1 ano, com incrementos de 5, 6, 4 e 12 anos, para as classes I, II, III e IV, respectivamente. Devido às diferenças entre as frequências e também aos valores discrepantes, em cada classe, tomados no cômputo das médias, foram verificados consideráveis desvios em torno destas. Entretanto, fica clara a não-correlação, quando se verifica teor médio de chumbo igual nas classes II e IV, e bem menor que o encontrado na classe III (P<0,05 pelo teste de Tukey). Isto indica que, no caso, maiores tempos de serviço não implicaram necessariamente em maiores períodos de exposição, nem maior risco de contaminação em alguns pintores. Seria necessário um maior universo amostral, para que se pudesse estudar tal correlação.

De modo geral, sabe-se que os pigmentos à base de chumbo formam películas pintadas muito duráveis e flexíveis. Embora haja um consenso com respeito à sua substituição por outros pigmentos à base de metais menos tóxicos, sua utilização ainda é amplamente praticada, e pode oferecer sérios riscos para

usuários profissionais e não-profissionais, caso não sejam observadas as normas de segurança, não só durante a utilização desses produtos, como também durante a eliminação de películas (de tintas) antigas, através dos métodos convencionais já mencionados anteriormente.

#### AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi possível graças ao apoio dos Departamentos de Química e de Engenharia Florestal - UFV, e da Sociedade de Investigações Florestais - SIF - Viçosa - MG.

#### REFERÊNCIAS

1. Stoker, H. S.; Seager, S. L.; *Environmental Chemistry: air and water pollution*, 2<sup>th</sup> Ed., Scott, Foresman and Co. (1976).
2. Moore, J. W.; Moore, E. A.; *Environmental Chemistry*. Academic Press, New York (1976).
3. Tavares, T. M.; Carvalho, F. M.; *Quim. Nova* (1992), **15**, 147.
4. Adad, J. M. T.; O combate às doenças ocupacionais - saturnismo. Informativo Interno - CFQ, Conselho Federal de Química, Jul/Ago/Set. (1988).
5. Carvalho, F. M.; Silvany Neto, A. N.; Chaves, M. E. C.; Melo, A. M. C.; Galvão, A. L.; *Ciência e Cultura* (1989), **41**, 646.
6. Cassens, D. L.; Feist, W.C.; Exterior wood in the South: selection, applications and finishes. Madison, Forest Products Laboratory. FPL/GTR, 69 (1991).
7. Preuss, H. P.; *Pigments in paints*. Park Ridge, Noyes Data Corporation (1974).
8. Carvalho, F. M.; Tavares, T. M.; Souza, S.P.; Linhares, P.; *Environmental Research*. (1984), **33**, 300.
9. ISO - International Organization for Standardization. *Paints and varnishes: preparation of acid extracts from paints in liquid or powder form*, 6713 (1984).
10. Price, W. J.; *Spectrochemical analysis by atomic absorption*. 2<sup>th</sup> Ed., Wiley and Sons, New York (1983).
11. Carvalho, F. M.; Tavares, T. M.; Souza, S. P.; Linhares, P.; *Ciência e Cultura* (1983), **35**, 360.