

Série
Cadernos de Referência
Ambiental
v. 6

Ecotoxicologia do cádmio e seus compostos

Luiza M. N. Cardoso

Doutor

Alice A. M. Chasin

Doutor



Salvador
2001

Série Cadernos de Referência Ambiental, v. 6

Ecotoxicologia do cádmio e seus compostos

Copyright © 2001 Centro de Recursos Ambientais - CRA

Todos os direitos reservados e protegidos pela Lei 5988 de 14/12/73.

Nenhuma parte deste livro poderá ser reproduzida ou transmitida sem autorização prévia por escrito da Editora, sejam quais forem os meios empregados: eletrônicos, mecânicos, fotográficos, gravações ou quaisquer outros.

GOVERNO DO ESTADO DA BAHIA

CÉSAR BORGES

**SECRETARIA DO PLANEJAMENTO,
CIÊNCIA E TECNOLOGIA**

LUIZ CARREIRA

CENTRO DE RECURSOS AMBIENTAIS - CRA

FAUSTO AZEVEDO



Catálogo na Fonte do Departamento Nacional do Livro

N194e

Cardoso, Luiza Maria Nunes.

Ecotoxicologia do cádmio e seus compostos /

Luiza M. N. Cardoso, Alice A. M. Chasin. -

Salvador : CRA, 2001.

122 p. ; 15 x 21cm. - (Cadernos de referência
ambiental ; v. 6)

ISBN 85-88595-04-4

1. Cádmio - Aspectos ambientais. 2. Cádmio -
Toxicologia. I. Chasin, Alice Aparecida da Matta. II.
Centro de Recursos Ambientais (BA) III. Título. IV.
Série.

CDD - 363.738

CENTRO DE RECURSOS AMBIENTAIS - CRA

Rua São Francisco, 1 - Monte Serrat

42425-060 – Salvador - BA - Brasil

Tel.: (0**71) 310-1400 - Fax: (0**71) 314-1414

cra@cra.ba.gov.br / www.cra.ba.gov.br

Os metais apresentam uma longa e remota intimidade com a história da humanidade. Não fossem eles, seja por uma beleza encantadora, seja por características imediatamente úteis em cada momento próprio, e, por óbvio, não teríamos chegado até aqui, pelo menos na forma como hoje nos conhecemos.

Presentes nas ferramentas que permitiram grandes saltos evolutivos, presentes em processos de magia, nas artes também, e depois nas ciências, eles são, indubitavelmente, parceiros na grande escalada humana.

Mas apesar de tanta e tão extensa convivência, nem todos os registros são positivos. Isto é, muitos dos metais, ao lado de seus indiscutíveis benefícios, também se mostram associados a um legado de injúrias e dores, no plano coletivo e no individual. A bem da verdade, esses fatos negativos não derivaram de malignidades inerentes aos metais, porém de usos inadequados que, por várias vezes, deles foram feitos.

A pergunta que então se explicita é se podem eles, além de suas vantagens, muitas já bem conhecidas e dominadas, trazer embutidas quantidades de perigo e de ameaça. A resposta é sim. A pergunta subsequente automática fica sendo: e como tirar cada proveito de seu uso impedindo simultaneamente qualquer possibilidade ameaçadora?

Aí a resposta é uma só: conhecimento, o qual precisa ser permanentemente buscado e atualizado.

Eis o propósito desses sete volumes que inauguram a série *Cadernos de Referência Ambiental*, publicação do Núcleo de Estudos Avançados do Meio Ambiente (NEAMA), do CRA, cobrindo mercúrio, cobre, chumbo, ferro, cromo, cádmio e manganês.

Construir e estimular inteligência de gestão ambiental é o propósito do NEAMA. Tal missão se coaduna com o que acabamos de antes escrever. Destarte, poderíamos resumir assim: essa é uma modesta

contribuição para melhor virmos a entender, no ambiente local, a ecocinética e a ecodinâmica de alguns metais de nosso interesse imediato. Esses textos, ora entregues à comunidade, todos de alta qualidade científica, fazem parte de um grande esforço para planejar as ações de gerenciamento de suas presenças em nossos compartimentos ambientais. Às revisões monográficas devem-se seguir medidas concretas de determinação e vigilância ambientais e de inventário do uso corrente.

É motivo de múltiplo júbilo poder redigir esta singela nota. Primeiro, por um dia haver tido a pretensão de ser um profissional dessa especialidade: ecotoxicólogo. Segundo, por estar vivendo a honrosa oportunidade de liderar o CRA, quando a instituição lança ousados projetos de aprimoramento da gestão ambiental, inclusive no que concerne à produção, sistematização e circulação de informações técnico-científicas.

E, em terceiro lugar, por apresentar aos leitores um conjunto de textos produzidos por oito especialistas, de respeitáveis currículos em toxicologia e comprovadas experiências profissionais, e que nos têm distinguido com suas amizades.

Poucas vezes na história dos órgãos ambientais do país houve a feliz reunião dos fatores que levaram a este importante produto agora lançado pelo CRA. Que seu valor e sua utilidade atinjam a todos quanto estão empenhados em construir e garantir um ambiente melhor.

Centro de Recursos Ambientais

Fausto Azevedo

Diretor Geral



O Centro de Recursos Ambientais - CRA, ao criar o Núcleo de Estudos Avançados do Meio Ambiente - NEAMA, dá um passo significativo na busca da excelência técnico-científica sobre as questões ambientais e do desenvolvimento sustentável no Estado da Bahia.

As monografias sobre a ecotoxicologia dos metais Cádmiio, Chumbo, Cobre, Cromo, Ferro, Manganês e Mercúrio marcam o início da publicação, pelo NEAMA, da Série Cadernos de Referência Ambiental, que divulgará o conhecimento técnico-científico de interesse das universidades, institutos de pesquisas, empresas, organizações governamentais e não governamentais como subsídio às ações e programas governamentais e privados e da sociedade, cujo desenvolvimento interfere na conservação e na qualidade ambientais.

Esta publicação fornece uma base sólida sobre a identificação de cada metal e seus compostos; as propriedades físico-químicas; a ocorrência, o uso e as fontes de exposição; o transporte, a distribuição e a transformação no meio ambiente; os padrões de contaminação ambiental e da exposição humana; as formas tóxicas e os efeitos à saúde; a avaliação dos riscos à saúde humana e ao meio ambiente.

Ao disponibilizar as investigações desenvolvidas por especialistas das diversas áreas do conhecimento, cumpre o NEAMA o seu papel de promover e apoiar o desenvolvimento de pesquisas em ciências ambientais, proporcionando a qualificação do capital humano e institucional em práticas aplicadas à gestão dos recursos naturais, inserindo a temática ambiental no âmbito da sociedade.

Centro de Recursos Ambientais

Teresa Lúcia Muricy de Abreu

Diretora de Recursos Ambientais

Série Cadernos de Referência Ambiental

v. 1 - Ecotoxicologia do mercúrio e seus compostos

v. 2 - Ecotoxicologia do cobre e seus compostos

v. 3 - Ecotoxicologia do chumbo e seus compostos

v. 4 - Ecotoxicologia do ferro e seus compostos

v. 5 - Ecotoxicologia do cromo e seus compostos

SOBRE OS AUTORES

Luíza Maria Nunes Cardoso

Graduada em Química pelo Instituto de Química (IQ) da Universidade de São Paulo (USP). Mestre em Química (Química Analítica) (IQ/USP). Doutor em Química (Química Analítica) (IQ/USP). Pesquisador Titular da Fundação Jorge Duprat Figueiredo de Segurança e Medicina do Trabalho (Fundacentro). Pesquisa e Desenvolvimento, Coordenação de Higiene do Trabalho, Divisão de Higiene do Trabalho, Linhas de Pesquisa em Saúde do Trabalhador (Ambiente de Trabalho, Saúde do Trabalhador, Riscos Químicos, Segurança Química e Indústria Química). Serviço Técnico Especializado, Coordenação de Higiene do Trabalho (Especificação - Análises Ambientais e Avaliação Ambiental).

Alice Aparecida da Matta Chasin

Farmacêutica-bioquímica pela Universidade Estadual Paulista. Mestre em Análises Toxicológicas pela Faculdade de Ciências Farmacêuticas (FCF) da Universidade de São Paulo (USP). Desenvolveu parte de seu programa de doutorado no *Center for Human Toxicology* da *University of Utah* (USA), com bolsa de estudos do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). Doutor em Toxicologia (FCF/USP). Perito Criminal Toxicologista no Núcleo de Toxicologia Forense do Instituto Médico Legal do Estado de São Paulo. Professor Titular de Toxicologia no Curso de Farmácia e Bioquímica da Faculdade de Ciências Farmacêuticas e Bioquímicas “Oswaldo Cruz”, responsável pelas disciplinas Toxicologia Geral, Toxicologia Industrial e Gestão da Qualidade; membro da *The International Association of Forensic Toxicologists* (TIAFT) e representante da entidade no Brasil. Orientadora do Curso de Pós-Graduação (FCF/USP).

PRODUÇÃO DE MONOGRAFIA

InterTox

www.intertox.com.br

intertox@uol.com.br

COORDENAÇÃO TÉCNICA

Alice A. M. Chasin

COORDENAÇÃO ADMINISTRATIVA

Moysés Chasin

TECNOLOGIA DA INFORMAÇÃO

Marcus E. M. da Matta

PRODUÇÃO EDITORIAL



alquimed@svn.com.br

COORDENAÇÃO EDITORIAL

E PROJETO GRÁFICO

Ricardo Baroud

REVISÃO DE TEXTOS

Helena Guimarães

PRODUÇÃO ARTÍSTICA

lynunesmaia@bol.com.br

CONCEPÇÃO, COORDENAÇÃO

E CAPA

Magaly Nunesmaia

CAPA E ILUSTRAÇÕES

Antonello L'Abbate

PRODUÇÃO GRÁFICA



COORDENAÇÃO E IMPRESSÃO GRÁFICA

Jeffrey Bittencourt Ordine

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA

Patrícia Chastinet

Índice

1 Identificação do metal e seus compostos.....	17
1.1 Sinônimos e nomes comerciais.....	18
1.2 Identificadores.....	18
1.3 Aspecto e forma.....	19
2 Propriedades físico-químicas.....	21
3 Ocorrência, uso e fontes de exposição.....	25
3.1 Ciclo e ocorrência na natureza.....	26
3.2 Produção, importação, exportação.....	28
3.3 Uso industrial.....	30
3.4 Fontes de contaminação ambiental.....	34
3.4.1 Naturais.....	34
3.4.2 Antropogênicas.....	34
3.5 Contaminação ambiental.....	37
3.5.1 Ar.....	37
3.5.2 Água.....	37
3.5.3 Solo.....	39
4 Transporte, distribuição e transformação no meio ambiente.....	41
4.1 Transporte ambiental e distribuição.....	42
4.1.1 Ar.....	42
4.1.2 Água e sedimento.....	42
4.1.3 Solo.....	44
4.1.4 Efluentes e lodo de esgoto.....	44
4.1.5 Biodegradação e degradação abiótica.....	46

4.2 Bioacumulação.....	47
4.2.1 Microrganismos.....	47
4.2.2 Plantas e animais aquáticos.....	47
4.2.3 Plantas e animais terrestres.....	49
4.3 Riscos ao meio ambiente e acidentes relatados.....	52
4.3.1 Acidentes.....	52
4.3.2 Casos relatados.....	54
5 Padrões de contaminação ambiental e de exposição humana.....	55
5.1 Exposição ambiental.....	56
5.1.1 Ar.....	56
5.1.2 Água.....	56
5.1.3 Solo.....	57
5.1.4 Biota aquática e terrestre.....	60
5.2 Exposição da população em geral.....	62
5.2.1 Ar.....	62
5.2.2 Alimentos e bebidas.....	62
5.2.3 Água para consumo.....	66
5.2.4 Outras exposições.....	67
5.3 Exposição ocupacional.....	68
5.4 Ingresso corpóreo humano total.....	70
6 Formas tóxicas e efeitos à saúde.....	79
7 Toxicocinética.....	85
7.1 Absorção.....	86
7.1.1 Dérmica.....	86
7.1.2 Respiratória.....	86
7.1.3 Gastrointestinal.....	87
7.2 Distribuição.....	87
7.3 Eliminação.....	88
7.3.1 Biotransformação.....	88
7.3.2 Excreção.....	89
8 Toxicodinâmica.....	91
9 Avaliação dos riscos à saúde humana e ao meio ambiente.....	95

10 Metodologia analítica.....	99
11 Gestão de resíduos.....	103
11.1 Gerenciamento.....	104
11.2 Recuperação de solo.....	107
12 Conclusões e recomendações.....	109
Referências bibliográficas.....	115

Lista de Tabelas

TABELA 1 – Identificadores do Cádmio e de seus principais compostos.....	19
TABELA 2 – Principais propriedades físico-químicas do cádmio e seus principais compostos.....	23
TABELA 3 – Níveis considerados naturais do cádmio no ambiente	28
TABELA 4 – Produção e reservas mundiais de cádmio.....	29
TABELA 5 – Principais usos e consumo de cádmio nos EUA em 1987 e 1988.....	32
TABELA 6 – Concentrações de cádmio ($\mu\text{g/g}$) no composto orgânico produzido na Usina de Vila Leopoldina	35
TABELA 7 – Concentrações de cádmio ($\mu\text{g/g}$) no composto orgânico produzido nas Usinas de Compostagem de Vila Leopoldina e São Mateus (LIMPURB, 1997).....	36
TABELA 8 – Estimativa das emissões (toneladas por ano) atmosféricas de cádmio de atividades naturais e antropogênicas em regiões, em países e no mundo	38
TABELA 9 – Potenciais incrementos na concentração de metais em solo pelo uso de lodo de esgoto na agricultura	45
TABELA 10 – Níveis típicos de cádmio no ar atmosférico.....	56

TABELA 11 – Níveis de cádmio no solo em algumas localidades estudadas.....	58
TABELA 12 – Concentrações máximas permitidas de diferentes metais em lodo de esgoto utilizado na agricultura, segundo diversos países.....	58
TABELA 13 – Análises de algumas águas, sedimentos, composto e biocomposto realizadas no Brasil.....	59
TABELA 14 – Concentração de cádmio em diferentes alimentos ($\mu\text{g/kg}$ em peso úmido).....	63
TABELA 15 – Concentração média de cádmio ($\mu\text{g/kg}$ em peso úmido) em alguns vegetais em áreas contaminadas no Reino Unido.....	63
TABELA 16 – Concentrações de metais (mg/kg) em culturas crescidas em solos contaminados com poeira de uma fundição de zinco e chumbo, Estados Unidos	64
TABELA 17 – Concentração de cádmio em alguns alimentos no Brasil.....	65
TABELA 18 – Concentrações de cádmio em água potável com tubulações de cobre e galvanizada e em diversas situações.....	66
TABELA 19 – Diferenças entre as concentrações de cádmio em cigarros de diferentes procedências.....	68
TABELA 20 – Concentração média de cádmio no ar em uma indústria de baterias na Suécia.....	69
TABELA 21 – Limites/Padrões de exposição ocupacional ao cádmio e seus compostos e classificação quanto ao reconhecimento da sua carcinogenicidade	72
TABELA 22 – Resumo dos níveis de cádmio no arroz em locais contaminados do Japão e ingresso diário e condições de saúde da população local.....	74

TABELA 23 – Estimativa da média diária do ingresso de cádmio baseado na análise de alimentos de vários países	75
TABELA 24 – Ingresso corpóreo total pelas diferentes fontes de exposição para população em geral em áreas consideradas não contaminadas.....	76
TABELA 25 – Ingresso corpóreo total pelas diferentes fontes de exposição para população em geral em áreas consideradas contaminadas.....	77
TABELA 26 – Estimativa de ingresso corporal através da exposição ocupacional.....	77
TABELA 27 – Resumo das estimativas de ingresso diário para diversas formas de exposição ao cádmio (em µg)	77
TABELA 28 – Resumo de alguns efeitos sobre a saúde após exposição crônica ao cádmio.....	81
TABELA 29 – Principais métodos adotados para a análise de cádmio e seus compostos em ar.....	101
TABELA 30 – Principais métodos adotados para a análise de cádmio e seus compostos em diferentes matrizes	102
TABELA 31 – Tratamento, custo, incompatibilidade e procedimentos em situações de emergência para o cádmio.....	106

O metal cádmio não é empregado puro, mas ligas que com ele se fazem são preciosas. Alguns de seus compostos são usados em pigmentos e produtos químicos



gravação em metal

Esboço da estrutura cristalina

1

Identificação do metal e seus compostos

1.1 Sinônimos e nomes comerciais

- Cádmiu metálico
cádmiu elementar
- *Cadmium* (latim, inglês)
poeiras de cádmio
pó de cádmio
cádmiu coloidal
kadmium (alemão)
- Óxido de cádmio
fumos de cádmio
monóxido de cádmio
- Cloreto de cádmio
dicloreto de cádmio
cloreto hidratado de cádmio
- Sulfito de cádmio
monossulfito de cádmio
cádmiu amarelo
cádmiu laranja
greenockite
capsebon
- Carbonato de cádmio
otavite
monocarbonato de cádmio
- Sulfato de cádmio
sulfato de cádmio

1.2 Identificadores

A TABELA 1 resume alguns identificadores do cádmio e de seus principais compostos.

TABELA 1 – Identificadores do Cádmio e de seus principais compostos

	Cádmio metálico	Óxido de cádmio	Cloreto de cádmio	Sulfito de cádmio	Carbonato de cádmio	Sulfato de cádmio
Fórmula Molecular	Cd	CdO	CdCl ₂ ; CdCl ₂ H ₂ O	CdS	CdCO ₃	CdSO ₄
Nº CAS	7440-43-9	1306-19-0	10108-64-2	1306-23-6	513-78-0	10124-36-4
Família Química	Metal	Óxido metálico	Sal metálico	Sal metálico	Sal metálico	Sal metálico
Massa Molecular	112,41	128,41	183,32	144,47	172,42	208,47
Nº ONU (UN/NA)	2570	2570	2570	2570	2570	2570
Nº RTECS	EU9800000	EV1925000	EV0175000	EV3180000	FF9320000	EV2700000
Guia Nº ERG2000	154 – Substância tóxica e/ou corrosiva (não combustível)	154 – Substância tóxica e/ou corrosiva (não combustível)	154 – Substância tóxica e/ou corrosiva (não combustível)	154 – Substância tóxica e/ou corrosiva (não combustível)	154 – Substância tóxica e/ou corrosiva (não combustível)	154 – Substância tóxica e/ou corrosiva (não combustível)
Nº de Resíduo Perigoso na EPA	D006	D006	D006	D006	D006	D006

FONTES – ATSDR, 1997; HSDB, 2001; MEDITEXT, 2001; OHM/TADS, 2001; RTECS, 2001

1.3 Aspecto e forma

O Cádmio pode apresentar-se na cor prata-esbranquiçado, azulado ou metálico lustroso. Tem consistência mole e pode ser facilmente cortado com uma faca. O sal de cloreto de cádmio é um sólido cristalino branco. A abundância do cádmio na crosta terrestre situa-se em torno de 0,1 a 0,2 ppm (ATSDR, 1997; MEDITEXT, 2001).

Apresenta várias propriedades físicas e químicas semelhantes ao zinco, o que explica a ocorrência dos dois metais juntos na natureza. Em minerais e minérios o cádmio e zinco são encontrados geralmente em uma relação que varia, respectivamente, entre 1:100 e 1:1000 (ILO, 1998), sendo que ocorre principalmente sob a forma de sulfetos.

Há oito isótopos estáveis com as seguintes abundâncias: 106 (1,21%), 108 (0,88%), 110 (12,39%), 111 (12,75%), 112 (24,07%), 113 (12,26%), 114 (28,86%), 116 (7,58%) e dois radioisótopos, 109 e 115 (HSDB 2001; MEDITEXT, 2001).

*Utiliza-se o
sulfito de
cádmio na
pintura,
obtendo-se
as cores
amarelo,
laranja e
vermelho*



2

Propriedades físico-químicas

O metal cádmio pertence, junto com o cobre e zinco, ao grupo IIb da Tabela Periódica. É um elemento relativamente raro e não é encontrado na natureza em estado puro. Ele está associado principalmente a sulfetos em minérios de zinco, chumbo e cobre. Não obstante este fato, sua primeira purificação ocorreu em 1817, sendo que a sua produção comercial somente se tornou importante no início do século. O cádmio é, portanto, um metal do século 20 (WHO, 1992). A TABELA 2 resume as principais propriedades físico-químicas do cádmio e seus principais compostos.

O cádmio não reage com bases, porém reage com ácidos clorídrico e sulfúrico a quente, produzindo gás hidrogênio altamente inflamável. Além disso, reage facilmente com ácidos diluídos (HSDB, 2001; ILO, 1998).

A poeira de cádmio entra em ignição espontaneamente quando em contato com o ar sendo inflamável e explosiva quando exposta ao calor e chama, ou por reação química com agentes oxidantes. O cádmio explode em contato com o HNO_3 , quando aquecido com nitrato de amônio e tem uma reação muito violenta com fluoreto de nitrila (HSDB, 2001; ILO, 1998).

Quando aquecido a altas temperaturas emite fumos de cádmio altamente tóxicos. Cádmio é vagarosamente oxidado pela umidade do ar a óxido de cádmio (ILO, 1998) e também é um grande absorvedor de nêutrons (HSDB, 2001)

TABELA 2 – Principais propriedades físico-químicas do cádmio e seus principais compostos

Propriedades físico-químicas	Cádmio metálico	Óxido de cádmio	Cloreto de cádmio	Sulfito de cádmio	Carbonato de cádmio	Sulfato de cádmio
Cor	Prata esbranquiçada	Marrom escuro	Incolor	Amarelo ou laranja brilhante	Branco	Incolor
Ponto de fusão (°C)	320,9	ND	568	1.750	Decompõe-se a partir de 500	1.000
Ponto de ebulição (°C)	767	Sublima a 1.559	960	Sublima em nitrogênio a 980	ND	ND
Densidade relativa	8,65g/cm ³ a 25°C	Cristais, 8,15 g/cm ³ ; pó amorfo, 6,95 g/cm ³	3,33 g/cm ³ a 20°C	4,82 g/cm ³ , estrutura hexagonal; 4,5 g/cm ³ , estrutura cúbica	4,26 g/cm ³ a 4°C	4,69 g/cm ³
Solubilidade em H ₂ O	Insolúvel	Insolúvel	Solúvel	Solúvel a 1,3mg/L a 18°C	Insolúvel	Solúvel
Solubilidade em outros líquidos	Solúvel em ácidos e solução de nitrato de amônio e ácido sulfúrico quente	Solúvel em ácidos diluídos e fracamente em sais de amônio	Solúvel em acetona e fracamente em metanol e etanol	Solúvel em ácidos minerais concentrados ou diluídos a quente	Solúvel em ácidos diluídos e solução de amoníaco concentrada	Insolúvel em álcool, acetona e amônia
Pressão de vapor	1 mmHg a 394°C	1 mmHg a 1.000°C	10 mmHg a 656°C	ND	ND	ND
Temperatura de auto-ignição	250°C	ND	ND	ND	ND	ND
Coeficiente de partição óleo/água	ND	ND	ND	ND	ND	ND

ND - não disponível

FONTES – ATSDR, 1997; CHEMINFO, 2000; HSDB, 2001; MEDITEXT, 2001; OHM/TADS, 2001; RTECS, 2001

A primeira manifestação de pintura rupestre são as chamadas “mãos em negativo”. Depois... pinturas de animais, cenas de caça, colheita...



3

*Ocorrência,
uso e fontes
de exposição*

3.1 Ciclo e ocorrência na natureza

O cádmio é extensamente distribuído pela crosta terrestre e apresenta concentração média em torno de 0,1 mg/kg. Altas concentrações podem ser encontradas em rochas sedimentares e fosfatos marinhos que, freqüentemente, contêm aproximadamente 15 mg cádmio/kg (WHO, 1992).

As condições climáticas também levam ao transporte de cádmio através dos rios até os oceanos, representando o maior fluxo global do ciclo do cádmio. Um cálculo grosseiro estima que em torno de 15.000 toneladas/ano participam do ciclo natural desta maneira (WHO, 1992).

Alguns depósitos de rochas metamórficas negras em regiões do Reino Unido e dos Estados Unidos contêm elevados níveis de cádmio o que, conseqüentemente, leva aos altos níveis de concentração encontrados naqueles solos (WHO, 1992). Altas concentrações no solo são normalmente encontradas junto às áreas de depósitos de minérios de zinco, chumbo e cobre. Essas áreas são freqüentemente caracterizadas pela contaminação local do solo e aquática. A mineração desses minérios tem aumentado substancialmente a contaminação pelo cádmio. Em áreas distantes desses locais os valores de fundo, ou seja, que ocorrem naturalmente no solo, variam de 0,1 a 0,4 mg/kg de cádmio enquanto os de água doce são inferiores a 0,01-0,06 ng/litro (WHO, 1992).

A principal fonte natural de lançamento de cádmio na atmosfera é a atividade vulcânica. As emissões de cádmio ocorrem tanto durante os episódios de erupção como também durante os períodos de baixa atividade vulcânica. Esta fonte, porquanto muito difícil de ser quantificada, foi estimada como sendo responsável pela emissão de 100 a 500 toneladas do fluxo natural do metal. A atividade vulcânica em mar profundo também faz parte importante do ciclo do cádmio, porém sua quantificação não foi ainda possível obter (WHO, 1992).

Medidas realizadas em estudos mais antigos para o cádmio na atmosfera e nas águas mostram concentração maior que as realizadas em estudos mais recentes. Isso provavelmente deveu-se à amostragem e às técnicas de análises empregadas. Medidas recentes das concentrações de cádmio na atmosfera em áreas remotas mostram uma faixa de 0,01 a 0,04 ng/m³ (WHO, 1992), sendo a concentração de aerodispersóides de cádmio em torno de vulcões muito alta. Por exemplo, o cume do Monte Etna na Sicília, contém em torno de 90 ng/m³ (BUATMENARD, ARNOLD, 1978; WHO, 1992).

A concentração de cádmio em águas superficiais em mar aberto está abaixo de 5 ng/litro. A distribuição vertical do cádmio dissolvido em águas de oceano caracteriza-se por quantidades menores na superfície e um enriquecimento em águas profundas, o que pode ser correlacionado com os níveis de nutrientes nessas áreas (WHO, 1992). Essa distribuição deve-se à absorção do cádmio pelo fitoplâncton em águas superficiais, seu transporte para o fundo, incorporado a fragmentos biológicos e subsequente liberação. Pode ainda ocorrer o enriquecimento das águas superficiais em áreas onde haja correntes marítimas ascendentes, o que leva à elevação dos níveis do metal no plâncton, sem que haja uma correlação com atividade antropogênica naquela região (WHO, 1992). MART, NÜRNBERG (1986), apud ROMÉO et al. (2000), referem que as concentrações de cádmio no Oceano Atlântico medidas nas águas superficiais, ao longo do percurso transversal entre Recife (Brasil) e Lisboa (Portugal), apresentam valor médio de 2 ng/L de Cd, à exceção das correntes ascendentes presentes ao longo da costa do Senegal, onde os valores chegam a 16 ng/L de Cd.

Depósitos de neve e gelo das regiões polares representam o único histórico de poluentes na precipitação atmosférica. Porém, os problemas de contaminação são vários e não se tem dado confiável dos históricos de amostras, frustrando a interpretação relativa às mudanças temporais no ciclo do cádmio. As amostras que foram analisadas revelam que o gelo do Ártico contém em média 5 pg/g, enquanto valores do Antártico são muito menores, em torno de 0,3 pg/g (WHO, 1992).

A TABELA 3 sumariza os níveis considerados naturais do cádmio na natureza.

TABELA 3 – Níveis considerados naturais do cádmio no ambiente

Meio	Concentração	Referência
Atmosfera	0,1 a 4 ng/m ³ 0,01 a 0,04 ng/m ³ (áreas remotas) 90 ng/m ³ (aerodispersóides junto ao vulcão do Monte Etna)	WHO, 1992
Crosta terrestre	0,1 a 0,4 ppm 0,01 a 1,0 ppm	WHO, 1992 ATSDR, 1997
Solos vulcânicos	4,5 ppm	ATSDR, 1997
Rochas sedimentares	até 15 ppm	WHO, 1992
Fosfatos marinhos	~1ppm	CÁDMIO ASSOCIATION, 2001
Sedimentos marinhos	0,1 a 1,0 ppm	ATSDR, 1997
Água do mar	~0,1µg/L <0,5 ng/L (água superficial) 0,02 a 0,1 µg/L	CADMIUM ASSOCIATION, 2001; WHO, 1992 ATSDR, 1997
Água doce	0,01-0,06 ng/L ~0,1µg/L	WHO, 1992 ATSDR, 1997
Gêlo	5 pg/g (Ártico) / 0,3 pg/g (Antártico)	WHO, 1992

3.2 Produção, importação, exportação

O cádmio é um subproduto da produção do zinco, portanto segue normalmente os níveis de produção deste. Em minerais e minérios o cádmio e zinco são encontrados geralmente em uma relação entre 1:100 e 1:1000 (ILO, 1998).

Pequena produção mundial ocorreu na década de 20 sendo seguida de um rápido aumento devido ao desenvolvimento da utilização de cádmio em eletrodeposição. A produção mundial alcançou um patamar na década de 70, voltando a aumentar a partir da década de 80. A produção mundial de cádmio em 1987 foi de 18.566 toneladas (WHO, 1992; WILSON, 1988).

Durante a última década, houve pressão para se regulamentar a redução e/ou eliminação do uso de cádmio em muitos países desenvolvidos. Nos Estados Unidos, agências estaduais e federais têm regulamentações sobre o cádmio ambiental. A fim de harmonizar os diferentes padrões a EPA criou uma lista de poluentes tóxicos persistentes (POPs) e bioacumulativos. O cádmio é um dos 11 metais da lista e uma das metas

é a sua redução em 50% até o ano 2005. A agência internacional do cádmio contrapõe-se a essa regulamentação com o argumento de que esta lista não distingue entre os vários compostos de cádmio e o cádmio metálico. A Comissão Européia, por sua vez, propõe banir todas as baterias de Ni-Cd contendo mais de 0,002% em cádmio até 1º de janeiro de 2008, e aumentar a velocidade de coleta para todo o consumo de baterias industriais e automotivas para 95% em peso até 31 de dezembro de 2003.

A TABELA 4 apresenta a produção e reservas mundiais de cádmio.

TABELA 4 – Produção e reservas mundiais de cádmio

País	Produção (toneladas)		Reservas (toneladas)
	1999	2000*	
EUA	1.190	1.200	90.000
Austrália	600	630	110.000
Bélgica	1.400	1.200	-
Canadá	1.390	2.350	55.000
China	2.200	2.250	13.000
Alemanha	1.100	1.100	6.000
Japão	2.600	2.550	10.000
Cazaquistão	1.060	1.000	25.000
México	1.300	1.100	35.000
Rússia	900	850	16.000
Outros países	5.360	5.070	240.000
Total mundial (arredondado)	19.100	19.300	600.000

* estimativa

FONTE – U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2001

O Brasil tem uma produção mineral bastante diversificada e destaca-se, no contexto mundial, como grande exportador. A auto-suficiência do país estende-se à maioria dos produtos minerais. A dependência externa reside, particularmente, no petróleo bruto, carvão metalúrgico, potássio e matérias-primas para a metalurgia de metais não

ferrosos, cobre, zinco e, por consequência, o cádmio. O cádmio não aparece entre as principais reservas de minerais brasileiros, porém o zinco aparece em pequena proporção (BRASIL, 1999). Os QUADROS 1 e 2 apresentam, respectivamente, reserva e beneficiamento de zinco e importação/exportação de cádmio.

QUADRO 1 – Reserva e beneficiamento de zinco no Brasil

Reservas mundiais 1998 (milhares toneladas)	Reservas brasileiras 1998 (milhares de toneladas)	Participação brasileira %	Beneficiamento brasileiro (milhares de toneladas)			Principais estados produtores
			1996	1997	1998	
444.600	5.600	1,3	117	153	87	Minas Gerais (100%)

FONTE – BRASIL, 1999

QUADRO 2 – Dados de importação e exportação de cádmio no Brasil

Importação						Exportação					
Quantidade (t)			Valor FOB (US\$)			Quantidade (t)			Valor FOB (US\$)		
1994	1995	1996	1994	1995	1996	1994	1995	1996	1994	1995	1996
124	181	177	355	94		-	0	2	-	1	

FOB - *Free on board* (sem o valor de transporte)

FONTE – BRASIL, 1999

Como se vê, o Brasil não é auto-suficiente em cádmio e não possui reservas importantes nem mesmo de zinco, e por isso o cádmio também não aparece como investimento em pesquisa mineral. O zinco, por sua vez, aparece nos investimentos de pesquisa com um total de investimento em 1994, 1995 e 1996 de, respectivamente, US\$ 258, 1.533 e 645 mil, representando em % dos investimentos totais, respectivamente, 0,35, 2,02 e 0,60% (BRASIL, 1999).

3.3 Uso industrial

O cádmio tem utilização limitada. As principais aplicações do cádmio recaem sobre cinco categorias principais (WHO, 1992):

- *em revestimento do aço e do ferro*

O cádmio é altamente resistente à corrosão e por este motivo é usado extensivamente para eletrodeposição sobre outros metais, principalmente aço e ferro. É utilizado em parafusos, porcas, fechaduras e várias partes de aeronaves e motores de veículos, equipamentos marítimos e máquinas industriais (HSDB, 2001; ILO, 1998).

- *como estabilizador para cloreto de polivinila (PVC)*

O cádmio também é utilizado sob a forma de vários sais inorgânicos. O mais importante é o estearato de cádmio, que é utilizado como estabilizador em plásticos de cloreto de polivinil - PVC (ILO, 1998).

- *em pigmentos para plástico e vidro*

Os sulfetos de cádmio e selenitos são usados em misturas para uso como pigmentos, incluindo os fosforosos. O sulfeto e o sulfosselenito de cádmio são usados como pigmentos amarelo e vermelho para plásticos e vidros, entre outros (ILO, 1998).

- *baterias de níquel-cádmio*

Em países industrializados, 55% do cádmio consumido em 1994 o foi em pequenas baterias recarregáveis, principalmente de níquel-cádmio, usadas, na maioria das vezes, em telefones celulares (ILO, 1998).

- *ligas*

O cádmio também é usado em ligas, como constituinte de ligas fundíveis metálicas de Lichtenberg, Abel, Lipowitz, Newton e Wood, e em ligas de latão (ILO, 1998).

Além desses usos, outros são citados na literatura:

- fotocélulas e células solares (sulfeto de cádmio) (ILO, 1998)
- fungicida (cloreto de cádmio) (ILO, 1998)
- pirotecnia (ILO, 1998)
- aditivo em indústria têxtil (ILO, 1998)
- produção de filmes fotográficos (ILO, 1998)
- manufatura de espelhos especiais (ILO, 1998)

- coberturas de tubos eletrônicos a vácuo (em eletrodos em lâmpadas de vapor de cádmio) (HSDB, 2000; ILO, 1998)
- semicondutores (ILO, 1998)
- vidro e cerâmicas esmaltadas (ILO, 1998)
- solda para alumínio (MEDITEXT, 2000)
- sistema de proteção contra incêndio (MEDITEXT, 2000)
- reagente analítico para a determinação de nitrato de amônia (HSDB, 2000)
- televisão (HSDB, 2000)
- absorvedor de nêutrons em reatores nucleares (HSDB, 2000)
- amálgama em tratamento dentário (1Cd:4Hg) (HSDB, 2000)
- carregador de reatores de Jones (HSDB, 2000)
- uso como anti-helmíntico para suínos e eqüinos (sais de cádmio, especialmente o óxido antrasilato, são usados ou seu uso foi sugerido para este fim) (ATSDR, 1997; HSDB, 2001)
- em barras de controles de reatores (ATSDR, 1997; MEDITEXT, 2000)
- fios de transmissão de energia (MEDITEXT, 2000)

O uso do cádmio em eletrodeposição decresceu consideravelmente entre 1982 e 1992, porém seu uso na produção de baterias cresceu. A TABELA 5 lista os percentuais relativos aos principais usos do cádmio utilizado nos EUA nos anos de 1987 e 1988.

TABELA 5 – Principais usos e consumo de cádmio nos EUA em 1987 e 1988

Uso	Consumo (%)	
	1987	1988
Recobrimento e deposição	30	29
Baterias	3	32
Pigmentos	nc	15
Ligas	nc	9

FONTE – ATSDR, 1997

Dados de 2000 mostram que nos EUA houve uma queda de 50% no consumo de cádmio nos últimos três anos em decorrência das

regulamentações ambientais. O consumo aparente está dividido em 75% para baterias de Ni-Cd, e os 25% estão assim distribuídos: pigmentos 13%; recobrimento e deposição 7%; estabilizadores para plásticos 4% e ligas não ferrosas e outros usos 1%. A produção de cádmio nos EUA nos anos de 1996, 1997, 1998, 1999 e 2000 foi, respectivamente, 1.530, 2.060, 1.240, 1.190 e 1.200 mil toneladas mostrando um declínio devido às normas ambientais (U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2001).

O consumo de cádmio varia de país para país dependendo das restrições ambientais, do desenvolvimento industrial, das fontes naturais e dos níveis comerciais.

O futuro imediato da indústria de cádmio versa sobre o comércio de baterias de Ni-Cd, que continua a crescer, especialmente em países menos desenvolvidos. Tem-se verificado a estabilização na produção de produtos de recobrimento e de pigmentos e não se prevê queda em futuro próximo. Para os estabilizadores e ligas, espera-se uma diminuição e eventual supressão de uso com substituição por produtos livres de cádmio. Por outro lado, numerosas outras aplicações estão aparecendo e podem transformar o consumo de cádmio como, por exemplo, o uso nas telecomunicações, veículos elétricos híbridos, sistemas de armazenamento em áreas remotas e células solares (U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2001).

Há poucos dados sobre o cádmio reciclado. Sabe-se que nos EUA a reciclagem tem recaído somente sobre as baterias de Ni-Cd e de algumas ligas e poeiras de fornos a arco elétrico (EAF). A exata quantidade desta reciclagem é desconhecida. No ano de 2000, a indústria siderúrgica gerou mais de 0,6 milhões de toneladas de poeiras procedentes de fornos a arco elétrico, contendo entre 0,003 a 0,07% em cádmio (U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2001).

Como foi dito anteriormente, o consumo de cádmio e o seu uso têm variado muito, principalmente nestes últimos anos, e o uso em baterias tem superado os usos mais tradicionais, como pigmentos, estabilizadores e recobrimentos. Atualmente o consumo de cádmio no Ocidente tem o seguinte perfil: 70% em baterias, 13% em pigmentos, 7% em estabilizantes; 8% em recobrimento e 2% em ligas e outros usos como, por exemplo, em componentes eletrônicos (CADMIUM ASSOCIATION, 2001).

3.4 Fontes de contaminação ambiental

Numerosas atividades humanas resultam em lançamentos de significativa quantidade de cádmio para o meio ambiente. As fontes individuais de cádmio variam consideravelmente de país para país. A emissão de cádmio tem origem em duas grandes categorias: fontes naturais e antropogênicas. As emissões ocorrem para o ar, água e solo, e o intercâmbio entre os três meios é considerado importante. O montante emitido no ar tem maior mobilidade do que na água, que por sua vez é maior que no solo (WHO, 1992).

3.4.1 Naturais

As principais fontes naturais de cádmio são: rochas sedimentares e rochas fosfáticas de origem marítima, que podem chegar a concentrações de até 500 ppm (WHO 1992). As condições climáticas e a erosão dessas rochas resultam no transporte, via água dos rios, de grande quantidade de cádmio para os oceanos, num valor estimado em torno de 15 mil toneladas/ano (OECD 1994; WHO 1992). A atividade vulcânica é considerada a maior fonte natural de lançamento de cádmio para atmosfera e se estima que seja em torno de 820 toneladas/ano (CADMIUM ASSOCIATION, 2000; OECD, 1994). Incêndios em florestas também têm sido citados como fontes naturais de emissão de cádmio para o ar e acredita-se que esta fonte contribua com quantidade estimada entre 1 a 70 toneladas/ano (CADMIUM ASSOCIATION, 2000).

3.4.2 Antropogênicas

As maiores fontes antropogênicas de cádmio podem ser divididas em duas categorias: a primeira é relativa às atividades envolvendo mineração, produção, consumo e disposição de produtos que utilizam cádmio (baterias de Ni-Cd, pigmentos, estabilizadores de produtos de policloreto de vinila (PVC), recobrimento de produtos ferrosos e não ferrosos, ligas de cádmio e componentes eletrônicos); a segunda categoria consiste de fontes “inadvertidas” nas quais o cádmio é um constituinte natural do material que está sendo processado ou consumido: metais não-ferrosos, ligas de zinco, chumbo e cobre, emissões de indústrias de ferro e aço, combustíveis fósseis (carvão, óleo, gás, turfa e madeira) e cimento e fertilizantes fosfatados (ATSDR, 1997; OECD, 1994; WHO, 1992).

O lixo urbano contém Cd, proveniente de várias fontes, que contaminam o composto orgânico, que é o produto da reciclagem da parte orgânica do lixo e o chorume, líquido gerado no lixo e que é lançado em corpos receptores (rios) ou penetra no solo alcançando águas subterrâneas (TEVES, 2001).

A TABELA 6 apresenta os teores de cádmio no composto orgânico no período de outubro/92 a setembro/93, na Usina de Vila Leopoldina, município de São Paulo, segundo OLIVEIRA (1995), citado por TEVES (2001). A TABELA 7 refere-se aos resultados obtidos pela LIMPURB¹ nos produtos de compostagem das Usinas de Vila Leopoldina e São Mateus no período de março/94 a julho/96. A comparação entre as TABELAS 6 e 7 mostra que os níveis de cádmio, que estavam acima dos limites entre outubro de 92 e setembro de 93, diminuíram para valores menores no período de março de 94 a julho de 96. A hipótese levantada para justificar estes resultados é a de que as amostras analisadas pela LIMPURB¹ sejam do composto cru, sem a devida maturação e perda de umidade.

TABELA 6 – Concentrações de cádmio ($\mu\text{g/g}$) no composto orgânico produzido na Usina de Vila Leopoldina

mês/ano	$\mu\text{g de Cd/g do composto}$
nov/92	33
jan/93	27
fev/93	36
mar/93	24
abr/93	22
mai/93	23
jun/93	25
jul/93	23
ago/93	21
set/93	22
Limite (Alemanha)	1,5

FONTE – TEVES, 2001, modificado

¹ LIMPURB - Departamento de Limpeza Urbana do Município de São Paulo

TABELA 7 – Concentrações de cádmio ($\mu\text{g/g}$) no composto orgânico produzido nas Usinas de Compostagem de Vila Leopoldina e São Mateus (LIMPURB, 1997)

mês/ano	$\mu\text{g de Cd/g do composto}$
mar/94	< 0,5
abr/94	< 0,5
jun/94	< 0,5
jul/94	< 0,5
ago/94	3,0
set/94	< 0,5
set/95	2,4
jan/96	2,1
jul/96	ND
Limite (Alemanha)	1,5

ND - Não Detectado

FONTE – TEVES, 2001, modificado

Análises de 65 amostras (61 de “composto” de lixo doméstico em vários graus de maturação e quatro de biocomposto), provenientes de 21 usinas de compostagem brasileiras que operam com diferentes tipos de sistemas, foram realizadas para verificação das concentrações dos seguintes metais: Pb, Cu, Zn, Ni, Cr, Cd, Hg, Fe e Al. As amostras eram procedentes de usinas localizadas nos estados do Rio de Janeiro, São Paulo, Minas Gerais, Espírito Santo, Alagoas, Paraíba, Rio Grande do Norte, Rio Grande do Sul, Distrito Federal e Amazonas. Intervalo de concentração (em mg/kg) para o cádmio, para as amostras de composto maduro, semimaduro e cru foram, respectivamente, 0,1-0,5; 0,3-12,8 e 0,7-4,5. A maioria dos resultados das análises das amostras de composto cru e semimaduro está acima dos valores aceitáveis adotados na Alemanha, de 1,5 mg/kg para uso em solo. Para as amostras de biocomposto os resultados estão abaixo dos valores aceitáveis. O trabalho tenta identificar também as fontes de alguns desses poluentes (GROSSI, 1993).

3.5 Contaminação ambiental

3.5.1 Ar

A estimativa das emissões (toneladas por ano) atmosféricas de cádmio oriundas de atividades naturais e antropogênicas no Reino Unido, Comunidade Européia e no mundo acha-se na TABELA 8.

A média global total das emissões por fontes antropogênicas em 1983 foi de 7.570 toneladas (NRIAGU, PACYNA, 1988) e representa aproximadamente a metade da quantidade de cádmio produzida.

3.5.2 Água

As principais fontes de contaminação das águas são:

- mineração de metais não ferrosos - representa a maior fonte de cádmio para o ambiente aquático. A contaminação ocorre pela drenagem das minas, águas residuais dos processos de mineração, inundação de lagoas de estagnação e chuvas originárias de regiões de mineração. A liberação desses efluentes para corpos de água locais pode levar à grande contaminação rio abaixo da área de mineração. O cádmio contido no minério, a política de manejo da mina e também as condições climáticas e geográficas podem influenciar nas quantidades de cádmio lançadas em diversos locais (WHO, 1992);
- fundições de minério não ferroso - são consideradas importantes fontes antropogênicas para o meio ambiente aquático, devido às descargas de efluentes líquidos produzidos por lavagem dos gases e drenagem de suas águas (WHO, 1998);
- extração de rochas fosfatadas e manufatura de fertilizantes fosfatados - na manufatura de fertilizantes fosfatados há uma redistribuição do cádmio da rocha entre o ácido fosfórico e o resíduo argiloso. Em muitos casos, a argila é disposta em lixos em águas costeiras. Alguns países recuperam esta argila para a construção civil, negligenciando assim estas descargas (WHO, 1992);
- acidificação de solos e lagos: pode aumentar a mobilização do cádmio ali depositado, aumentando seus níveis nas águas superficiais e profundas (WHO, 1992);

TABELA 8 – Estimativa das emissões (toneladas por ano) atmosféricas de cádmio de atividades naturais e antropogênicas em regiões, em países e no mundo

Fonte	Reino Unido¹	Comunidade Econômica Européia²	Mundo³
Fontes naturais	ND	20	800 ⁴
Produção de metais não ferrosos			
- mineração	ND	ND	0,6-3
- zinco e cádmio		20	920-4.600
- cobre	3,7	6	1.700-3.400
- chumbo		7	39-195
Produção secundária		ND	2,3-3,6
Produção de substâncias contendo cádmio	ND	3	ND
Produção de ferro e aço	2,3	34	28-284
Combustão de combustível fóssil			
- carvão	1,9	6	176-882
- óleo		0,5	41-1.400
Resíduo de incinerador	5	31	56-1.400
Lodo de efluente de incinerador	0,2	2	3-36
Manufatura de fertilizantes fosfatados	ND	ND	68-274
Manufatura de cimento	1	ND	8,9-534
Combustão de madeira	ND		60-180
Emissão total	14	130	3.900-12.800

ND - Não Determinado

¹ HUTTON, SYMON, 1986; dados de 1982-1983

² HUTTON, SYMON, 1983; dados de 1979-1980 (nesta época a Comunidade Econômica Européia consistia de Bélgica, Dinamarca, República Federal da Alemanha, Itália, Luxemburgo, Holanda, Irlanda e Reino Unido)

³ NRIAGU, PACYNA, 1988; dados de 1983

⁴ NRIAGU, PACYNA, 1979

FONTE – WHO, 1992

- corrosão em soldas de juntas ou tubos de zinco galvanizados - passagem de água ácida pode dissolver o cádmio e produzir seu aumento na água potável (WHO, 1992).

3.5.3 Solo

A contaminação dos solos pode ocorrer a partir de resíduos sólidos – uma variedade muito grande de atividades humanas resulta em substancial carga de cádmio que, em nível nacional e regional, pode chegar a toneladas (WHO, 1998).

Os resíduos de maior significado como potenciais contaminantes do solo, por seu alto teor em cádmio, são:

- resíduos sólidos da produção de metais não ferrosos;
- manufatura de artigos contendo cádmio;
- resíduos de cinzas de incineradores.

Estes resíduos devem ser dispostos em embalagens hermeticamente fechadas e em locais adequados, de modo a prevenir a contaminação de águas subterrâneas.

Outros resíduos sólidos que também contêm cádmio, mas em proporções menores, são:

- cinzas da queima de combustíveis sólidos;
- resíduos de cimento;
- resíduo de lixo municipal;
- resíduo de esgoto.

Os resíduos de lixo municipais são importantes atualmente porquanto ainda não existe coleta eficiente de baterias Ni-Cd.

São ainda importantes fontes de contaminação do solo:

- minas de metais não ferrosos e fundições - propiciam a contaminação do solo, principalmente devido ao manuseio de minério de zinco. A contaminação do solo dá-se normalmente no entorno da mina, porém, dependendo do tamanho da mina, esta contaminação pode se estender por grandes áreas (TSUCHIYA, 1978). Via de regra, a contaminação do solo por fundições é maior quanto mais próximo da fonte e decresce exponencialmente com a distância;
- aplicação de fertilizantes fosfatados - representam uma contaminação em solo arável. O cádmio contido neste tipo de

fertilizante fosfatado varia muito, dependendo da origem da rocha fosfatada. Fertilizantes do oeste da África contêm 160-255 g de cádmio/tonelada de pentóxido de fósforo, enquanto os de origem do sudeste dos Estados Unidos contêm 35 g/tonelada. Apesar da quantidade pequena existente, a contínua aplicação de fertilizantes fosfatados está causando um aumento gradativo de cádmio nestes solos (WHO, 1992);

- aplicação de lodo de esgoto como fertilizante no solo - representa também fonte de cádmio. Na maior parte dos países industrializados, medidas de controle têm reduzido a quantidade de cádmio no resíduo de esgoto e, ao mesmo tempo, regulamentações nacionais e federais limitam a aplicação de resíduo de esgoto para fins de agricultura. Houve, porém, um grande aumento da concentração de cádmio no solo, resultado da aplicação de resíduo de esgoto contaminado no norte dos Estados Unidos e na Europa. No Reino Unido estima-se que exista cádmio na concentração de 80 g/ha (WHO, 1992). Ainda assim, essa contaminação é muito menor do que a proveniente de fertilizantes fosfatados e da deposição atmosférica.

Os pigmentos eram de base orgânica – ossos carbonizados, carvão vegetal, sangue de animais... –, além de compostos de óxidos minerais



4

*Transporte,
distribuição
e transformação
no meio ambiente*

4.1 Transporte ambiental e distribuição

4.1.1 Ar

O cádmio e seus compostos apresentam baixa pressão de vapor (TABELA 2), porém ocorrem na atmosfera na forma de material particulado suspenso, derivado de borrifos de mar, emissões industriais, queima de combustíveis fósseis ou erosão de solo. Em processos que envolvem temperaturas extremamente altas como, por exemplo, indústria de ferro e aço, o cádmio pode volatilizar e ser emitido como vapor. Nos processos de combustão é normalmente emitido associado a pequenas partículas passíveis de serem inaladas (diâmetro $<10 \mu\text{m}$). O material particulado pode ser transportado a centenas ou milhares de quilômetros e estima-se que a deposição ocorra de 1 a 10 dias após sua emissão, o que faz com que possa haver contaminação em áreas distantes das fontes geradoras. A principal forma na atmosfera é o óxido de cádmio, embora os sais, como o cloreto de cádmio, possam ocorrer, especialmente durante os processos de incineração. Por constituírem compostos estáveis, não sofrem transformações significativas e são dispersos pelo vento, sendo depositados por deposição seca e precipitação (ATSDR, 1997). Estudos da distribuição do Cd em aerossol em área urbana, de acordo com o tamanho das partículas, mostram que o metal é associado ao material particulado passível de ser respirado, sendo que o enriquecimento do metal neste material ocorre naquelas áreas onde existem processos industriais que empregam processos térmicos como, por exemplo, produção de ferro, combustão de material fóssil, manufatura de cimento, que liberam Cd para a atmosfera (WHO, 1992). O material particulado contendo cádmio pode-se depositar por gravimetria ou se dissolver na umidade atmosférica e ser removido por deposição úmida ou precipitação (ASTDR, 1997).

4.1.2 Água e sedimento

O cádmio pode adentrar sistemas aquáticos devido ao intemperismo, erosão do solo e da camada de rocha viva, descargas

atmosféricas diretas devido a operações industriais, vazamentos de aterros e locais contaminados e pelo uso de lodos de esgoto e fertilizantes na agricultura. O cádmio proveniente de efluentes industriais que contaminam água doce pode ser rapidamente adsorvido a material particulado e desta forma constituir um significativo depósito para o cádmio emitido ao meio aquático (WHO, 1992). Os rios contaminados podem contaminar o solo do entorno, quer através da irrigação para propósitos agrícolas ou lançamentos de sedimentos dragados ou ainda inundações. Foi demonstrado que os rios podem transportar o cádmio por distâncias consideráveis, de até 50 km da fonte (WHO 1992). Áreas agricultáveis adjacentes ao rio Neckar, na Alemanha, receberam sedimentos drenados deste rio e a concentração de cádmio no solo dessa região foi estimada como acima de 70 mg/kg (WHO, 1992).

O cádmio apresenta significativa mobilidade na água. Em águas superficiais e subterrâneas pode ocorrer como íon hidratado ou complexado com outras substâncias orgânicas ou inorgânicas. Enquanto as formas solúveis podem-se mobilizar na água, as formas não solúveis ou adsorvidas ao sedimento são relativamente imóveis. Similarmente, o Cd no solo pode existir na forma solúvel ou complexado com constituintes orgânicos ou inorgânicos insolúveis. O cádmio no solo tende a ser mais disponível quando o pH do local é baixo (ATSDR, 1997).

A incorporação ao leito rochoso ocorre basicamente por adsorção às superfícies minerais, aos óxidos hidratados e ao material orgânico. O ácido húmico é o principal componente do sedimento responsável pela adsorção do metal que aumenta de acordo com o aumento do pH (ATSDR, 1997; WHO, 1992).

O modo como o Cd encontra-se no sedimento é muito importante para que se determine sua disponibilidade e remobilização: o cádmio associado a carbonatos, precipitado como compostos sólidos estáveis ou co-precipitado com óxido de ferro hidratado, é menos passível de ser mobilizado por ressuspensão dos sedimentos ou atividade biológica. Por outro lado, o cádmio adsorvido a superfícies minerais como argila, ou a materiais orgânicos é mais facilmente bioacumulado ou liberado quando há distúrbios ambientais. O Cd pode ser mobilizado do sedimento em várias condições ambientais, como modificação de pH, salinidade e potencial redox (ATSDR, 1997). As bactérias presentes no sedimento

captam o cádmio da água, tendo, portanto papel importante na partição água/sedimento. Tanto aquelas bactérias consideradas cádmio-resistentes como as sensíveis reduzem o cádmio do meio aquoso na mesma proporção. Em experimento que simulou situação ambiental demonstrou-se que ambas as categorias de bactéria foram capazes de reduzir a concentração da água de 1 ppm para 0,2 e 0,6 ppm com o correspondente aumento da concentração no sedimento (ATSDR, 1997).

4.1.3 Solo

O cádmio é removido da atmosfera por deposição seca e por precipitação. A deposição em diferentes locais no mundo mostra valores em ordem crescente desde o valor de fundo < áreas rurais < urbana < industrial. O pH, reações de óxido-redução e formação de complexos são fatores importantes que afetam a mobilidade do cádmio. O cádmio pode participar de reações de troca iônica em superfícies negativamente carregadas de minerais argilosos. Em solos ácidos, a reação é reversível. Entretanto, a adsorção aumenta com o pH e pode-se tornar irreversível. O Cd pode precipitar como compostos insolúveis ou formar complexos ou quelatos pela interação com matéria orgânica sendo, neste caso, mais efetiva na captação e imobilização do cádmio (ASTDR, 1997).

Os níveis de contaminação da atmosfera, através da deposição e da precipitação, refletem-se na contaminação da superfície do solo e da vegetação local (WHO, 1992).

4.1.4 Efluentes e lodo de esgoto

O lodo de esgoto, estritamente urbano, possui normalmente uma quantidade baixa de metais pesados, mas quando esgotos industriais e águas de chuva entram no sistema de captação de esgoto urbano, este pode ter sua concentração de metais aumentada significativamente. A concentração do cádmio, à semelhança de outros metais, nos efluentes e lodo de esgoto varia enormemente. Concentrações elevadas de diferentes metais representam um potencial risco ao meio ambiente e à saúde pública como resultado da acumulação desses metais no solo (ATSDR, 1997; WHO, 1998).

A prática de utilização do lodo de esgoto como adubo constitui potencial fonte de contaminação de solo e, conseqüentemente, incorporação

de metais na cadeia alimentar, posto que os mesmos, ainda que na ordem de traços, persistem no solo por longos períodos; perdas por adsorção, remoção pelas plantas cultivadas ou lixiviação são normalmente baixas. Assim, solos poluídos com metais podem ser uma fonte de contaminação para plantas e animais durante um longo tempo. A ubiquidade de certos metais em decorrência de seu transporte atmosférico é um fato, porém, quando comparada à elevação das concentrações de metais de determinada região pela utilização de lodo de esgoto na agricultura, torna-se irrelevante. A TABELA 9 apresenta os incrementos na concentração de metais no solo em decorrência desta prática.

TABELA 9 – Potenciais incrementos na concentração de metais em solo pelo uso de lodo de esgoto na agricultura

Elemento	Concentração média em solos não contaminados (mg/kg) I	Concentração final no solo (mg/kg) II	Razão II:I	Concentração no lodo (mg/kg)	Quantidade de esgoto necessária para atingir a concentração no solo (t/ha)
As	6,5	14	2	41	500
Cd	0,2	7	35	39	500
Cr	40	540	13	1.200	1.200
Cu	18	270	15	1.500	500
Hg	0,07	3	43	17	500
Mo	2	5	2,5	18	500
Ni	16	86	5	420	500
Pb	11	61	5,5	300	500
Se	0,3	17	57	36	1.400
Zn	43	500	12	2.800	500

FONTE – DUDKA, MILLER 1999, modificado

Numerosas são as fontes de cádmio nos efluentes e lodos de esgoto, incluindo os excretas humanos, a corrosão de tubulações de cobre galvanizadas que compõem redes hidráulicas domésticas, descarte inadequado de baterias de Ni-Cd e a adição direta decorrente de processos industriais. Assim, o uso deste material na agricultura, como método de disposição de resíduos sólidos, deve ser avaliado diante de seu potencial tóxico.

BERTI, JACOBS (1998) estudaram a distribuição de Cd, Cr, Cu, Pb, Ni e Zn em solos cultiváveis do estado de Michigan, EUA, tratados com esgoto municipal, durante o período de 1977 a 1986. Três áreas foram submetidas a tratamentos utilizando-se esgotos de diferentes

procedências e concentrações de metais. O total de cádmio aplicado foi de 44 kg/ha na área 1; 21 kg/ha na área 2 e de 17 kg/ha na área 3. As análises dos solos coletados em 1989 e 1990 indicaram uma distribuição lateral dos metais associada com a movimentação física das partículas do solo, em função das práticas agrícolas. Os elementos, no entanto, encontravam-se entre 15 a 30 cm de profundidade. O cádmio nessas profundidades (0-30 cm) apresentou concentrações de 7,0 mg/kg na área 1; 4,5 mg/kg na área 2 e de 4,9 mg/kg na área 3. Os cálculos do balanço de massa demonstraram recuperações de 69 a 79% do total de cádmio aplicado. A movimentação do solo, a absorção pelas plantas, a erosão eólica e hídrica podem explicar estes resultados de recuperação.

4.1.5 Biodegradação e degradação abiótica

- **Ar**

Há poucas informações sobre reações atmosféricas de cádmio e seus compostos. Os compostos de cádmio mais comumente encontrados na atmosfera são: óxido, sulfato e cloreto de cádmio, que são estáveis e não sofrem reações fotoquímicas (ATSDR, 1997). O sulfito de cádmio pode sofrer reação de fotólise e ir a sulfato em aerossóis aquosos (ATSDR, 1997). A transformação de cádmio e seus compostos na atmosfera ocorre principalmente por dissolução em água ou em ácidos diluídos (ATSDR, 1997).

- **Água**

Em água doce, o cádmio está presente na forma de cádmio (+2), hidróxido de cádmio e complexos de carbonato de cádmio. Em águas com alto teor de material orgânico, mais da metade está sob a forma de complexos orgânicos (ATSDR, 1997). Alguns compostos de cádmio, tais como sulfito, carbonato e óxido, são praticamente insolúveis em água, porém podem ser transformados em sais solúveis por interação com ácidos ou luz e oxigênio (IARC 1993; ATSDR, 1997). Em água do mar o cádmio se encontra completamente na forma de diversas espécies de cloreto (CdCl^+ , CdCl^{2-} , CdCl^{3-}) e, em menor proporção, como Cd^{2+} ; em ambientes redutores o cádmio precipita na forma de sulfito de cádmio (ATSDR 1997). A fotólise e a metilação de cádmio e seus compostos não são importantes como mecanismos de degradação do cádmio no meio aquático.

- **Sedimentos e solo**

Os processos de transformação do cádmio ocorrem mediante a adsorção pelo solo e dessorção por água, e incluem precipitação, dissolução, complexação e troca iônica; importantes fatores interferem nessa transformação, como capacidade de troca iônica, pH e o conteúdo de argilas e carbonatos minerais e óxidos, matéria orgânica e oxigênio (ATSDR, 1997).

4.2 Bioacumulação

4.2.1 Microrganismos

Vários metais são essenciais para as atividades microbianas, mas em concentrações excessivas podem causar toxicidade (BETTIOL, CAMARGO, 2000) Estudos realizados em áreas contaminadas com cádmio e outros metais verificaram que eles inibem a mineralização do nitrogênio e fósforo e diminuem a diversidade de fungos. Os modelos estatísticos aplicados nesses estudos mostraram que dentre os metais estudados o cobre foi o que apresentou maior toxicidade com relação aos fenômenos descritos.

4.2.2 Plantas e animais aquáticos

O cádmio é captado e retido por plantas aquáticas e terrestres e se concentra no fígado e rins dos animais que se alimentam dessas plantas (ATSDR, 1997).

O cádmio é bioacumulado por fitoplâncton e conseqüentemente por organismos marinhos. Concentrações particularmente elevadas de cádmio, de 2-30 mg/kg peso úmido são encontradas em moluscos e crustáceos (WHO, 1992).

Os peixes também bioconcentram os metais devido à habilidade que apresentam de captar metais pesados e acumulá-los principalmente nas guelras e paredes intestinais, onde as concentrações encontradas freqüentemente suplantam às do próprio meio. O cádmio se acumula essencialmente nas guelras, fígado e rins dos peixes, sendo que a presença do mesmo leva à síntese da metalotioneína, proteínas de baixo peso molecular que sequestram o metal, inativando-o. DE CONTO CINIER et al. (1998) em experimento com carpas (*Cyprinus carpio*), submetidas a concentrações de cádmio da ordem de 100 vezes aquelas encontradas

no meio ambiente, mostraram que a metalotioneína constitui importante fator na acumulação do Cd. Mostraram também que há competição do cádmio, cobre e zinco pela mesma metalotioneína e que nas situações nas quais a quantidade do metal acumulado excede a capacidade do animal de sintetizar a metalotioneína, ocorre a ligação a proteínas de alto peso molecular, notadamente em músculos onde expressa sua toxicidade, caracterizada por desenvolvimento de anormalidades estruturais com aparecimento de anemia, anorexia e distúrbios respiratórios.

Há ainda que se considerar a interação entre os diversos poluentes, o que realmente ocorre *in situ* no ecossistema onde animais e plantas estão expostos a complexas misturas de poluentes, implicando interações que podem expressar-se por um efeito aditivo, sinérgico ou antagônico. Estes estudos são de difícil condução numa situação laboratorial onde os testes são normalmente conduzidos com os toxicantes em separado, o que pode explicar o fato destes dados raramente ocorrerem na literatura. CASINI, DEPLEDG (1997) estudaram a interação da captação do cádmio pela exposição concomitante do biomonitor *Platorchestia platensis* (crustáceo da ordem Amphipoda) a zinco, ferro e cobre. Os resultados mostraram haver interação na captação do cádmio e cobre, e cádmio e ferro. A exposição simultânea ao Cd, Fe e Cu mostrou haver um decréscimo significativo da captação do cádmio pelo biomonitor estudado.

Níveis de Cd, Cu, Pb e Ni foram determinados em ostras da espécie *Pinctada radiata* coletadas de três locais ao longo da costa do Kuwait, Golfo da Arábia durante quatro meses (março a junho) nos anos de 1990 e 1992. Verificou-se um aumento de concentração desses metais nas ostras e que pode estar relacionado com a Guerra do Golfo ocorrida em 1991 onde grandes quantidades de óleo cru, produto de combustão incompleta e outros materiais foram lançados no meio ambiente marinho (BOU-OLAYAN et al., 1995).

LIANG et al. (1999) verificaram que o acúmulo de metais em vísceras de peixes de água doce (carpa comum, carpa prateada, *carpa grass*, *big head* e tilápia) é inversamente proporcional ao tamanho do peixe. Parece que energia metabólica é o fator determinante do acúmulo de metais em peixe e está relacionada ao comprimento do animal, o qual influencia a velocidade metabólica, esta, por sua vez, correlacionada à velocidade de seqüestração e eliminação. Peixes menores apresentariam uma velocidade

de absorção maior dos metais, e estes se concentram nas vísceras. Como os metais analisados – Zn, Cu, Cd, Cr, Ni e Pb – encontravam-se abaixo do limite de detecção nas águas do pesqueiro de Au Tau, Hong Kong, inferiu-se que os hábitos alimentares influenciaram na bioacumulação.

Há evidências de que a biota marinha contém quantidades de cádmio significativamente maiores do que as correspondentes terrestres ou de água doce, e de que altas concentrações para indivíduos da mesma espécie coletadas em várias localidades são, via de regra, associadas com a proximidade de áreas urbanas ou industriais ou pontos de descarte de lixo contendo cádmio (ATSDR, 1997). Estima-se que ostras chegam a concentrar o cádmio até 1.600 vezes, peixes 3.000 e invertebrados marinhos até 250.000 (ATSDR, 1997).

4.2.3 Plantas e animais terrestres

Muitos trabalhos têm mostrado que, com o aumento da contaminação do solo por cádmio, também ocorre um aumento da absorção deste metal pelas plantas em:

- solos com altas concentrações naturais (LUND et al., 1981, apud WHO, 1992);
- solos contaminados por mineração de metal não ferroso (ALLOWAY et al. 1988, apud WHO, 1992);
- solos onde houve aplicação de resíduo de esgoto (DAVIS, COKER, 1980, apud WHO, 1992).

Estudos experimentais foram realizados para se estudar a influência dos solos na absorção do cádmio pela planta. Verificou-se que o pH e a quantidade de cádmio são muito importantes na disponibilidade do elemento no solo. A adsorção de cádmio por partículas do solo é maior em pH neutro ou alcalino do que em pH ácido, o que eleva a concentração no solo e, como consequência, diminui a disponibilidade² para a planta, ou

² Segundo RAND, PETROCELLI (1985), citado por WHO (1998), entende-se por biodisponibilidade (*bioavailability*) a quantidade da substância presente no meio ambiente (água, sedimento, solo e alimentos) que pode ser absorvida pelos organismos vivos. Entretanto, em Toxicologia, utiliza-se o termo Disponibilidade para referir a quantidade da substância em condições de ser absorvida por qualquer organismo, dependendo das características da exposição. Neste trabalho o termo *bioavailability* está sendo traduzido por disponibilidade.

seja a absorção de cádmio pela planta decresce com o aumento do pH (ATSDR, 1997; WHO, 1992).

Outros fatores estudados foram a capacidade de troca catiônica e a presença de hidróxidos de manganês e ferro, matéria orgânica e carbonato de cálcio. Um aumento em uma dessas concentrações diminui a disponibilidade do cádmio para a planta. Foi observado que estes fatores agem da mesma forma em solos contaminados. O solo de Shipham, no Reino Unido, contém alta concentração de cádmio, mas a disponibilidade é baixa devido ao pH (7,7) proporcionado pela elevada concentração de carbonato de cálcio e de hidróxido ali presentes. O mesmo não acontece em uma área contaminada do Vale do Jumzu, no Japão, cujo solo contém pH baixo (5), devido à baixa concentração de carbonato de cálcio e de hidróxido, o que significa maior disponibilidade (WHO, 1992).

A disponibilidade pode variar com o tempo: solos tratados natural ou artificialmente podem ter o seu pH modificado devido às contínuas adubações e, assim, ter modificada a disponibilidade do metal ao longo do tempo.

Conhecendo-se as concentrações de cádmio em solos utilizados pela agricultura e utilizando-se modelos, estimou-se que, devido à utilização de fertilizantes fosfatados e à deposição atmosférica, deverá haver um crescimento de cádmio no solo da Dinamarca em torno de 0,6% ao ano, correspondendo a um aumento na dieta da população de 70% nos próximos cem anos (TJELL et al., 1981, apud WHO, 1992). Esta relação é muito importante, pois uma das principais contaminações do ser humano por cádmio se dá pela alimentação e pelo hábito de fumar.

Os musgos e os líquens terrestres absorvem e acumulam cádmio e estes são utilizados para mapear locais contaminados, porém existem macrofungos que se caracterizam por acumular cádmio em ambientes não contaminados (WHO, 1992).

As espécies vegetais variam quanto à sensibilidade aos metais. Observou-se que a sensibilidade à presença de metais no solo diminui na seguinte ordem para as culturas: amendoim, soja e milho. A concentração de metais também varia nos tecidos das plantas. Em geral, os grãos contêm concentrações menores de metais que as partes

vegetativas das plantas. Com relação à entrada dos metais pesados na cadeia alimentar, CHANEY, OLIVER (1996), apud BETTIOL, CAMARGO (2000), afirmam que as plantas se comportam, tanto como um mecanismo de transferência de contaminantes do solo para níveis mais altos da cadeia trófica, como uma importante barreira nessa transferência, restringindo a absorção da maioria dos elementos do solo. Para alguns metais, como o cobre, zinco, níquel, boro e manganês, a planta não consegue estabelecer qualquer proteção quanto às suas entradas na cadeia alimentar.

A solubilização pelos exsudatos de raízes é o principal mecanismo de absorção de metais pela planta, os ácidos orgânicos de baixo peso molecular, como o acético, oxálico, fumárico e succínico, geralmente presentes nos exsudatos de raízes, são os mais eficientes na solubilização de metais presentes no solo. As raízes de gramíneas podem liberar os chamados “fitossideróforos” que complexam fortemente com o ferro e outros metais, como o Cu, Cd e Zn e desta maneira incorporar o metal (BETTIOL, CAMARGO, 2000).

Os animais herbívoros contaminam-se pela ingestão de plantas contendo o metal. Na Galícia, Espanha, as concentrações de cádmio foram mais baixas em fêmeas de búfalo comparativamente às concentrações observadas em vacas. O Cd e o Cu competem pelo mesmo sítio de ligação da metalotioneína e o aumento de Cd em animais mais velhos pode ser resultado do deslocamento de Cu do fígado e do rim. A concentração de cádmio variou de níveis não detectáveis até 7.990 µg/kg de peso úmido, sendo significativamente maior nos rins que no fígado, e apresentou diferenças relacionadas ao sexo, maior nas fêmeas que nos machos (LÓPEZ ALONSO et al., 2000).

Diferentes fatores ecológicos e biológicos regem as concentrações de metais em vertebrados, sendo a idade um desses fatores. CAURANT et al. (1999) estudaram a bioacumulação de metais em tecidos de tartarugas marinhas, animais de elevada longevidade. As concentrações de cádmio nas três espécies encontradas na costa francesa revelaram as maiores concentrações nos rins, seguidos do fígado e músculos. Para a espécie *Dermochelys coriacea*, além do fígado, rim e músculo peitoral, determinou-se a concentração de metais

em pâncreas, sendo este o órgão de maior concentração dos metais estudados (Cu, Cd e Zn).

4.3 Riscos ao meio ambiente e acidentes relatados

4.3.1 Acidentes

Alguns países têm adotado algumas iniciativas políticas e legislativas como registros de acidentes graves causados pelo cádmio. No particular, o MHIDAS - *Major Hazard Incidents Data Systems* da Inglaterra refere acidente ocorrido em Droitwich, Reino Unido, em 21/7/93, com liberação de cádmio por um erro mecânico, tendo causado danos a várias pessoas, porém sem óbitos. Em Aktyuz, Polônia, em 31/03/93, houve um acidente devido à liberação de Cd em vazamento de oleoduto através de tubulações, sem relato de vítimas.

O caso mais conhecido de intoxicação por cádmio através de alimentos foi o ocorrido nas margens do rio *Jintsu*, na região de *Funchu-Machi*, no Japão, logo depois da II Guerra Mundial, quando um grande número de pessoas, plantadores de arroz e pescadores foram acometidos de dores reumáticas e mialgias, acompanhadas de deformidades ósseas e distúrbios renais, e que se denominou doença Itai-Itai (*ouch-ouch*). Esta epidemia ocorreu devido à intoxicação por cádmio, que se deu pelo consumo de arroz contaminado por água de irrigação proveniente de efluentes de uma indústria processadora de zinco-chumbo. A doença, causada pelo cádmio, elemento contaminante natural deste processamento, ficou conhecida na ciência médica como *Itai-Itai* (ATSDR, 1997; MEDITEXT, 2000; WHO, 1992).

TAVARES (1990) aponta elevadas taxas de cádmio no sangue de crianças da região de Santo Amaro, Bahia, provavelmente provocadas pelo uso de escórias de cádmio (21%), provenientes da metalúrgica de chumbo localizada na região. A mídia (GONÇALVES, 1996) denunciou, em fevereiro de 1996, um desastre ecológico ocorrido na baía de Sepetiba (Rio de Janeiro), onde uma fábrica de zinco eletrolítico despejou mais de 50 milhões de litros de água e lama, contendo metais pesados, principalmente zinco e cádmio. Este vazamento atingiu os manguezais, onde habitam mexilhões, caranguejos, siris e ostras, organismos estes que são consumidos pelas populações da região e da cidade do Rio de Janeiro. É bastante difícil fazer

uma avaliação ou previsão da amplitude da contaminação do cádmio e do zinco na região. Só o tempo poderá determinar tal fato.

Outro acidente, no qual o cádmio também ocorreu como agente de contaminação, sem que tenha sido o mais importante, foi o registrado na mina de cobre de Aznalcóllar, localizada a 50 km ao norte do Parque Nacional de Doñana, Sevilla, Espanha e pertencente à companhia canadense-suíça Boliden Ltda. A fundição, pertencente ao complexo, mantinha em lagoa de tratamento os resíduos decorrentes do processo de flotação para posterior complexação com sulfetos e recuperação dos concentrados de calcopirita (CuFeS_2), galena (PbS), esfalerita (ZnS) e pirita (FeS_2). Em abril de 1998, um deslizamento de terra provocou a abertura de uma fenda de 50 m nas paredes da lagoa e cerca de $4,5 \text{ hm}^3$ (cerca de 10% do total armazenado) do lodo e da água ácida foram liberados, afetando um total de 4.500 ha de terra. Aproximadamente $2 \times 10^6 \text{ m}^3$ de lodo inundaram 300 m de ambas as margens do rio Agrio e Guadiamar por 40 km. A inundação afetou áreas agrícolas com árvores frutíferas, vegetais, olivais, cultivo de arroz, algodão e cereais, pastagem, vegetação ribeirinha, eucaliptais e prados abertos. Esses locais foram cobertos por uma camada de lodo de alguns milímetros a 30 cm de espessura. As águas ácidas contendo metais contaminaram poços e atingiram em pouco tempo o estuário do rio Guadalquivir, chegando ao Parque Nacional de Doñana. Dois dias depois do acidente, uma parede de contenção foi construída no leito do rio, na divisa com o Parque, para prevenir a entrada de água contaminada. Por causa do acidente 30 toneladas de peixe, 40 toneladas de anfíbios, 20 toneladas de pássaros e 8 toneladas de mamíferos morreram e tiveram que ser removidos.

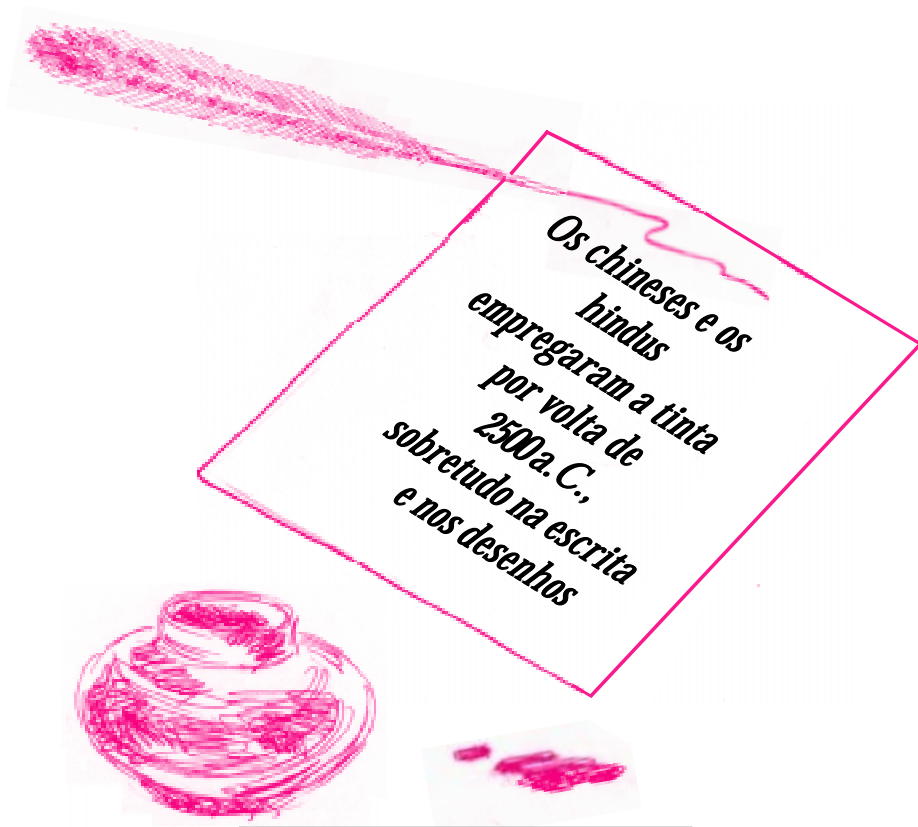
O lodo liberado apresentava 50% das partículas com tamanho inferior a $10 \mu\text{g}$, e elevadas concentrações de elementos potencialmente tóxicos como zinco, cobre, chumbo, arsênico, cádmio, cobalto e tálio. Devido ao pequeno tamanho, as partículas poderiam ser levadas com o vento, após a sua deposição no solo e secagem, sendo passíveis de inalação pelo homem ou infiltração no solo, contaminando regiões mais profundas. Os solos afetados eram caracteristicamente neutros ou levemente alcalinos (pH 7 a 8), com 0,5 a 7% de carbono orgânico, 0 a 20% de CaCO_3 , 0 a 43% de cascalho e classe de textura variando da argila à terra preta arenosa. O lodo depositado superficialmente foi removido para evitar-se

a sua oxidação e posterior lixiviação dos metais pesados para o solo; entretanto, o uso de maquinário pesado favoreceu a contaminação em algumas regiões (SIERRA et al., 2000).

4.3.2 Casos relatados

Vários casos de contaminação pelo cádmio foram relatados, sem que entretanto tenham ocorrido em nível de populações. Foi relatada a ingestão de 150 gramas de cloreto de cádmio por uma jovem de 17 anos que apresentou quadro de intoxicação aguda com vômitos, edema facial, hipotensão, acidose, dificuldade respiratória, seguida de edema de pulmão e oligúria após 24 horas, ocorrendo a morte 30 horas após a ingestão.

Um trabalhador de 68 anos exposto a fumos de cádmio, mediante soldagem de uma chapa galvanizada, desenvolveu dores abdominais após dois dias da exposição. No terceiro dia, ele desenvolveu febre, tosse, aumento do desconforto abdominal e foi hospitalizado. A seguir, desenvolveu sinais de peritonite, hipoxia, em quadro que se agravou chegando ao óbito. A necrópsia identificou cardiomegalia congestiva e edema de pulmão, e pequenas efusões pulmonares. O sangue cardíaco revelou alta concentração de cádmio (250 ng/mL); os níveis nos rins estavam pouco elevados, indicando uma intoxicação aguda (MEDITEXT, 2000).



5

Padrões de contaminação ambiental e de exposição humana

5.1 Exposição ambiental

5.1.1 Ar

Vários autores avaliaram as concentrações de cádmio em áreas remotas, rurais e urbanas. A TABELA 10 apresenta concentrações típicas de cádmio no ar atmosférico.

TABELA 10 – Níveis típicos de cádmio no ar atmosférico

Tipo de área	Faixa de concentração do cádmio (ng/m³)	Período de coleta de amostra
Rural remota		
- Atol Pacífico	0,0025-0,0046	NA
- Europa	0,1-0,3	NA
- Atlântico	3×10^{-6} – $6,2 \times 10^{-4}$	NA
Rural		
- Bélgica	1 (valor médio)	24 horas
- República Federal da Alemanha	0,1 a 1	<24 horas
- Japão	1 a 4	24 horas
Urbana		
- Bélgica	50 (valor médio)	24 horas
- República Federal da Alemanha	10-150	<24 horas
- Japão	3-6,3	1 ano
- Polônia	2-51	1 ano
- USA (Nova York)	3-23	1 ano

NA - Não Apresentado

FONTE – WHO, 1992

5.1.2 Água

Os níveis de valores de fundo de cádmio em águas não poluídas variam significativamente. Há referências de que as concentrações em

mar aberto variam de 0,01 a 0,1 µg/L, sendo que em águas profundas as concentrações são maiores que nas superficiais devido à captação do metal pelos organismos. A média de concentrações encontradas varia de < 5 ng/mL (WHO, 1992) e entre 5 e 20 ng/mL (OECD, 1994), até valores tão altos quanto 110 ng/mL (COOK, MORROW, 1995, apud ATSDR, 1997). Variações ainda maiores são observadas em águas de chuva, água doce e águas de superfície em áreas urbanas e industrializadas. Concentrações de 10 a 4.000 ng/mL são reportadas na literatura dependendo da localidade e se o Cd medido é o total ou o dissolvido (WHO, 1992; OECD, 1994). Há referências de valores tão altos quanto 1 mg/L ou ainda maiores, em águas oriundas de locais nas vizinhanças de depósitos de minerais (ATSDR, 1997).

A concentração de cádmio em águas superficiais e subterrâneas é usualmente menor que 1 µg/L, porém estudos conduzidos, por exemplo, em Nova Jérsei, EUA, revelaram valores tão altos quanto 405 µg/L. Da mesma forma, uma investigação feita pelo *National Toxicology Program*, EUA, 1991 (ATSDR, 1997) mostrou que, no entorno dos sítios de descarte, concentrações de Cd de 6 mg/L estavam presentes. Mais adiante, a TABELA 13 mostra alguns valores encontrados em corpos receptores em território brasileiro.

5.1.3 Solo

As concentrações do cádmio em solos não poluídos são variáveis, dependendo das fontes minerais e do material orgânico. Em solo não vulcânico as concentrações de cádmio variam de 0,1 a 1 ppm, enquanto naqueles de origem vulcânica atingem-se concentrações de 4,5 ppm. Os valores médios em solos não poluídos nos EUA estão ao redor de 0,25 ppm. As camadas mais superficiais apresentam, via de regra, concentrações duas vezes maiores que as mais subterrâneas devido à deposição atmosférica e contaminação, sendo que se postula que 90% do cádmio no solo permanece nos 15 cm mais superficiais. Concentrações elevadas podem ocorrer nas vizinhanças de áreas contaminadas, como ocorreu nos arredores de uma fundição na cidade de Helena, no estado de Montana, EUA onde a média encontrada foi de 72 ppm no raio de 1 km e 1,4 ppm entre 18 e 60 km do sítio poluidor (ATSDR, 1997)

A TABELA 11 apresenta os níveis encontrados em algumas localidades estudadas.

TABELA 11 – Níveis de cádmio no solo em algumas localidades estudadas

Solo/Locais	Concentração
Área rural, Escandinávia	0,4 a 0,9 g/ha/ano
Área rural, Tennessee, EUA	0,9 g/ha/ano
Área rural, Comunidade Européia	3 g/ha/ano
Área próxima a fundições	100 mg/kg
Área próxima à fábrica de fertilizantes fosfatados	>40 mg/kg

FONTE – WHO, 1992

Outras áreas também foram estudadas e apresentaram concentrações elevadas devido à deposição. Entre elas citam-se aquelas de alta densidade de atividades laborais com metais não-ferrosos e estação termoeletrica por carvão mineral e deposição de resíduo de incineração (WHO, 1992).

Os níveis de cádmio no solo podem aumentar devido à utilização de lodo de esgoto contaminado ou fertilizantes à base de fosfato. As quantidades máximas permitidas de metais em lodo de esgoto adotadas por diversos países estão apresentadas na TABELA 12.

TABELA 12 – Concentrações máximas permitidas de diferentes metais em lodo de esgoto utilizado na agricultura, segundo diversos países

País	Concentração máxima do metal (mg/kg de peso seco)			
	cobre	zinco	chumbo	cádmio
Europa	1.000-1.750	2.500-4.000	750-1.200	20-40
Dinamarca	1.000	4.000	120	0,8
Alemanha	800	2.500	900	10
Finlândia	600	1.500	100	1,5
França	1.000	3.000	800	20
Holanda	75	300	100	1,25
Noruega	1.000-1.500	1.500-3.000	100-300	4-10
Suécia	600	800	100	2
EUA (USEPA)	1.500-4.300	2.800	300-840	89

FONTE – HEDBERG et al., 1996, citado por WHO, 1998

No estado de São Paulo, a CETESB redige norma para aplicação de lodos de sistema de tratamento biológico em áreas agrícolas, adaptada da USEPA, de recomendações alemãs, e de normas utilizadas nos EUA. Segundo a USEPA, as cargas cumulativas máximas permitidas de cádmio pela aplicação de lodo em solos agrícolas é de 39 kg/ha e a taxa de aplicação anual máxima em solos agrícolas tratados com lodo de esgoto é equivalente a 1,9 kg/ha (BETTIOL, CAMARGO, 2000).

No Brasil foram realizados alguns estudos em água, sedimentos, composto de lixo e biocomposto. A TABELA 13 resume os dados encontrados.

TABELA 13 – Análises de algumas águas, sedimentos, composto e biocomposto realizadas no Brasil

Material Analisado	Faixa de concentração encontrada	Local onde foram coletadas as amostras
Água	abaixo do nível de detecção	Rio Sapucaí-Mirim (Nordeste de São Paulo) ¹
Sedimento	0,050-1.500 µg/g	Rio Sapucaí-Mirim (Nordeste de São Paulo) ¹
Sedimento	0,50-1,00 µg/g	Reservatório do rio das Pedras, São Paulo ²
Água	superficial 0,0006-0,0011 mg/L profunda 0,0004-0,0016 mg/L	Baía de Santos e Estuário de Santos e São Vicente, São Paulo ³
Sedimento	0,17-0,20 µg/g	Baía de Santos e Estuário de Santos e São Vicente, São Paulo ³
Composto	semimaduro (base seca) 0,3-12,2 mg/kg cru (base seca) 1-7 mg/kg	21 usinas de composto de lixo do Brasil ⁴
Biocomposto	base seca 0,1-1,4 mg/kg	21 usinas de composto de lixo do Brasil ⁴

FONTES – ¹ AVELAR et al., 1997; ² EYSINK et al., 1985; ³ BOLDRINI et al., 1985; ⁴ GROSSI, 1993

Foram avaliadas as composições do solo nas proximidades de depósitos de resíduos domésticos na bacia do rio Piracicaba, estado de

São Paulo, Brasil. As concentrações médias de cádmio a jusante do corpo de resíduos do lixão de Itatiba, de Piracicaba e Paulínea apresentaram seus maiores valores durante o período chuvoso: 83,234 e 91 $\mu\text{g/kg}$ respectivamente, contra os 17 $\mu\text{g/kg}$ e não detectados do período seco. A concentração do Cd alcançou 300 ppb a jusante do aterro (cerca de três vezes o valor de fundo). Embora não tenham sido detectadas em amostras dos aterros sanitários de Piracicaba e Paulínea, foi enquadrado entre os elementos que apresentam maior enriquecimento a jusante durante a estação chuvosa, demonstrando a importância do reconhecimento das tendências de enriquecimento do solo e do uso de um controle para avaliar a contaminação (HEITZMANN Jr., 1999).

BUSCHINELLI (1985), apud TEVES (2001), pesquisou a presença de metais pesados no solo de área utilizada para aterro de lixo nos anos de 1973 a 1976, localizada na Ilha do Pavão, Porto Alegre (RS), e os resultados obtidos foram 6,4; 6,15; 6,88 e 2,46 mg de Cd/m³, respectivamente, em camada superficial; camada subsuperficial drenada; camada subsuperficial saturada e sedimento banhado, substancialmente maiores do que o observado em solo considerado não poluído (0,1476 mg de Cd/m³). Conclui-se que a área do aterro da Ilha do Pavão apresenta elevados teores de Cd e outros metais pesados, em comparação com as concentrações médias encontradas nos solos considerados não poluídos. Esta área está inviabilizada para o cultivo de plantas comestíveis, já que os vegetais absorvem metais pesados nas folhas e raízes. Como prova, foram cultivadas plantas de alface e rabanete no resíduo do aterro, as quais apresentaram teores mais elevados de Cd, Pb, Cr e Zn do que os normalmente encontrados nesses vegetais.

5.1.4 Biota aquática e terrestre

Como já vimos anteriormente, crustáceos e moluscos concentram o cádmio, bem como outros metais pesados. Ostras de áreas poluídas apresentaram média de 18 mg/kg peso seco, enquanto mariscos de áreas poluídas e não poluídas não tiveram resultados significativamente diferentes para as concentrações do metal, que variaram em torno de 2,7 mg/kg peso seco (ATSDR, 1997).

Cádmio, ferro, manganês, níquel e zinco foram determinados nos tecidos do mexilhão *Mytilus galloprovincialis* da costa do Algarve,

Portugal. Detectaram-se concentrações de cádmio de 1,3 a 3,1 µg/g, equivalentes às obtidas por outros autores em áreas geográficas diferentes e, juntamente com o cobre, mostraram aumento significativo nos últimos 10 anos. As maiores concentrações foram detectadas nos moluscos, próximo aos efluentes de esgoto e industriais (MACHADO et al., 1999).

Devido às correntes costeiras ascendentes, a costa da Maurîtânia é considerada uma das mais produtivas do mundo devido à abundante população de peixes e invertebrados, muitas delas importantes fontes de alimentação para o homem. ROMÉO et al. (2000) avaliaram a concentração de metais pesados nessa região, pela monitorização de quatro espécies de moluscos bivalvulares: a ostra *Crassostera gigas*, o mexilhão *Perna perna*, e os mariscos *Venus verrucosa* e *Donax rugosa*. São espécies abundantes ao longo da costa oeste africana. A coleta dos moluscos foi realizada ao longo de fevereiro de 1987 e Julho de 1998 nas estações destinadas para este fim. As concentrações de Cd na *C. gigas* (10,06 µg/g de peso seco) e *V. verrucosa* (até 11,86 µg/g) foram consideradas tão altas quanto as encontradas em regiões consideradas moderadamente contaminadas. A menor espécie avaliada neste estudo, a *Donax rugosa*, apresentou baixas concentrações de Cd, o que está em consonância com o anteriormente observado de que moluscos maiores apresentam, proporcionalmente, concentrações maiores de metais não essenciais. Outro dado a ser observado é a significativa diminuição observada nas concentrações de Cd nos machos da espécie *Perna perna* (que permite diferenciação por sexo) em relação às fêmeas. As diferenças na concentração de Cd também foram relativas às diferentes estações de coleta, o que pode ser explicado, segundo os autores, pelas presença de correntes.

SVOBODA et al. (2000) determinaram as concentrações de cobre, mercúrio, cádmio e chumbo em quatro espécies de cogumelos crescidos em área próxima a uma pequena fundição de cobre, que emite anualmente 40 a 55 t de Cu, e outra de mercúrio, na Tchecoslováquia. As concentrações de cádmio na estipe dos cogumelos (*Boletus edulis*, *Boletus reticulatus*, *Lecinum scabrum*, *Leccinum griseum*) variaram de 0,81 a 9,60 mg/kg peso seco.

Em mamíferos e pássaros, o cádmio é encontrado nos rins e fígado em concentrações de 1-10 mg/kg e 0,1 a 2 mg/kg de peso, respectivamente. Os mamíferos terrestres de vida longa, como o cavalo

e o alce, acumulam grande quantidade de cádmio em seus órgãos, demonstrando a bioacumulação com a idade. Concentrações em torno de 200 mg/kg foram encontradas no córtex renal de cavalos em idade avançada. Os níveis altos encontrados em fígado de veados (atingindo concentrações de até 23 mg/kg peso seco) impeliram o estabelecimento de padrões de consumo para este alimento em vários estados americanos (ATSDR, 1997; WHO, 1992).

5.2 Exposição da população em geral

5.2.1 Ar

As concentrações de Cd no ar a que estão sujeitas as populações são geralmente menores que 5×10^{-6} mg/m³, porém concentrações de até 5×10^{-4} mg/m³ foram detectadas no ar de áreas próximas a atividades emissoras (ATSDR, 1997). Vários países da Comunidade Européia, estudando a qualidade do ar atmosférico, mostraram que a média de valores ficou entre 1 e 5 ng/m³ em áreas rurais, 5 e 15 ng/m³ em regiões urbanas e 15 e 50 ng/m³ em áreas industrializadas (WHO, 1992). Os níveis encontrados em estudos sobre valores presentes no ar de várias regiões fora do continente europeu (TABELA 10) mostra que estes valores são plausíveis.

5.2.2 Alimentos e bebidas

A exposição pela dieta pode aumentar se precipitações ácidas provocarem diminuição do pH do solo, com conseqüente captação do cádmio pelos alimentos. Grãos e cereais constituem a maior porcentagem da ingestão do metal, dado que o concentram. Rins e fígado de animais e mariscos podem significar contribuição importante para indivíduos que consomem altas quantidades destes itens.

As concentrações de cádmio em diferentes alimentos variam muito de acordo com a sua origem, com a concentração do metal no solo e a sua disponibilidade no meio, em condições de ser incorporado pela planta.

A TABELA 14 apresenta a concentração de cádmio em diferentes alimentos em diversos países.

TABELA 14 – Concentração de cádmio em diferentes alimentos ($\mu\text{g/kg}$ em peso úmido)

Grupo de alimentos	USA Intervalo (média)	Reino Unido	Finlândia	Suécia	Dinamarca	Holanda
Pão e cereais		20-30	20-40	31-32	30	25-35
Carne		< 20-30	< 5-5	2-3	6-30	10-40
Miúdos						
- Rim de porco		450	180	190		1.000
- Fígado de porco		130	70	50		100
Peixe		< 15	< 5-20	1-20	14	15
Ovos		< 30	4	1	< 10	2
Óleos e produtos diários		< 20-30	3-20	1-23	30	10-30
Açúcar e conservantes		< 10	< 10	3	30	5
Frutas frescas		< 10	< 2	1-2	11	5
Arroz	< 1-230 (4,5)					
Ervilhas	10-590 (60)					
Soja	2-1.110 (41)					
Trigo	< 1,7-207 (30)					
Batatas	2-130 (28)	< 30	30	16	30	30
Cenouras	2-130 (17)	< 50	30	41		
Cebola	1-54 (9)					
Alface	1-160 (17)	< 60	50	29	43	
Tomates	2-48 (14)					
Repolho		< 10	5	4	10	
Couve-flor		< 20	10	10		
Espinafre	12-200 (61)	120	150	43		
Brócolis		10	10			
Legumes		< 10-30	< 2-30	1-4	15	

FONTE – WHO, 1992

A próxima TABELA 15 apresenta a concentração de cádmio em alguns vegetais plantados em solos contaminados.

TABELA 15 – Concentração média de cádmio ($\mu\text{g/kg}$ em peso úmido) em alguns vegetais em áreas contaminadas no Reino Unido

Local	Fonte de Contaminação	Repolho	Folhas para salada	Batata	Cenoura
Shipham	Mina de zinco	250	680	130	340
Walsall	Deposição de contaminação atmosférica				
	- refinaria de cobre	73	190	103	120
Heathrow	Aplicação de resíduo de esgoto	24	180	150	150

FONTE – WHO, 1992

A TABELA 16 apresenta as concentrações de cádmio, além de chumbo e zinco, em culturas desenvolvidas em solos contaminados nas vizinhanças de fundições nos EUA, mostrando que os padrões de enriquecimento são comparáveis.

TABELA 16 – Concentrações de metais (mg/kg) em culturas crescidas em solos contaminados com poeira de uma fundição de zinco e chumbo, Estados Unidos.

Cultura		Cevada		Tubérculos de batata	
		palha	grão	intacto	peletizado
Cádmio	controle	0,34	0,12	0,15	0,16
	contaminado	2,40	0,70	3,21	1,67
Chumbo	controle	7,3	0,4	0,24	0,21
	contaminado	13,0	2,0	15,4	0,89
Zinco	controle	25	29	25	23
	contaminado	99	58	172	55

FONTE – DUDKA, PIOTROWSKA, 1995, citados por DUDKA, MILLER, 1999

No Brasil foram realizadas algumas análises de cádmio em alimentos; a TABELA 17 apresenta esses dados e a localização em que foram coletadas as amostras.

RAHLENBECK et al. (1999) analisaram a presença de Pb e Cd em vegetais frescos, espécies folhosas e cenouras adquiridas em mercados das cidades de Addis Abeba e Gondar, na Etiópia, onde os teores de Pb na gasolina continuam altos, e o uso de fosfatos como fertilizantes e processos de abrasão de pneus de automóveis constituem atividades geradoras de Cd. As concentrações encontradas de Cd variaram de 0,009 a 12,70 mg/kg, sendo que as maiores concentrações foram encontradas nas folhas de alface, em relação às cenouras.

O MRL - Limite Máximo de Resíduo constitui uma estimativa da exposição humana diária que não signifique risco de aparecimento do efeito tóxico. No caso, o dano renal expresso por proteinúria foi

determinado para a via oral como 0,0002 mg/kg/dia e foi baseado no trabalho de NOGAWA et al. (1989), apud ATSDR (1997).

Em 1993, o 41º JECFA (WHO, 1993) estabeleceu como parâmetro de segurança para o cádmio o ingresso semanal tolerável provisório (PTWI), que leva em consideração todas as vias pelas quais pode ocorrer o ingresso corpóreo. Este parâmetro foi estabelecido em 7 µg/kg peso corpóreo, e foi reiterado pelo Comitê que novas pesquisas são necessárias devido à margem de segurança, relativamente estreita, entre a dieta normal e as concentrações relacionadas aos efeitos tóxicos. Com efeito, há a estimativa de que a ingestão devido à dieta é de 1-4 µg/kg peso.

TABELA 17 – Concentração de cádmio em alguns alimentos no Brasil

Material analisado	Faixa de concentração encontrada	Local
Leite de Vaca	<1,0 mg/kg	Vale do Paraíba, São Paulo ¹
Produtos do mar	73 amostras: 90% < 0,03 mg/kg valor máximo: 0,15 mg/kg	Estuário de Santos, São Paulo ²
Produtos do mar	57 amostras: 90% < 0,06 mg/kg valor máximo: 0,11 mg/kg	Baía de Guanabara, Rio de Janeiro ²
Produtos do mar	31 amostras: 90% < 0,12 valor máximo: 0,30 mg/kg	Baía de Todos os Santos, Bahia ²
Peixes	músculo: 0,04 µg/g vísceras: 0,05 µg/g	Reservatório do rio das Pedras, São Paulo ³
Peixes	músculo: 0,05-0,06 µg/g Vísceras: 0,05-0,22 µg/g	Bacia de Santos, estuário de Santos e São Vicente, São Paulo ⁴
Rim	256 amostras: 189 apresentaram resíduos média: 0,23ppm valor máximo: 1,06	Brasil ⁵
Fígado	61 amostras: 4 apresentaram resíduos média de 0,05 ppm valor máximo: 0,7	Brasil ⁵

FONTES – ¹ OKADA et al., 1997; ² TOLEDO et al., 1983; ³ EYSINK et al., 1985;

⁴ BOLDRINE et al., 1985; ⁵ ARANHA et al., 1994

Devido à contaminação dos alimentos através da contaminação do solo, que por sua vez pode ser contaminado pelas águas de irrigação, deposição originária da poluição atmosférica e de adubações, por fertilizantes fosfatados ou fertilizantes de origem de esgotos, diversas legislações têm sido aprovadas no mundo para controlar a contaminação do homem, principalmente através do alimento.

5.2.3 Água para consumo

A água para consumo normalmente contém níveis baixos de cádmio e não constitui via importante de exposição. Pode ocorrer, entretanto, lixiviação do cádmio de encanamentos.

Em estudo conduzido pela Agência de Proteção ao Meio Ambiente nos EUA, em 1981, onde se analisou água para consumo, verificou-se que quatro das 2.595 amostras de 959 sistemas de água continham cádmio em concentração acima de 10 µg/L, sendo que a média foi de 3 µg/L. Geralmente, porém, a água potável tem baixas concentrações de cádmio, da ordem de 1 µg/L ou menos; portanto, a água potável é muito menos importante do que a dieta alimentar (WHO, 1992).

A TABELA 18 apresenta as concentrações de cádmio em água potável com tubulações de cobre e galvanizada e em diversas situações.

TABELA 18 – Concentrações de cádmio em água potável com tubulações de cobre e galvanizada e em diversas situações

Local/ tipo de encanamento/situação	Concentração de cádmio (µg/L)
Seattle(USA) ¹	
- Tubulação de cobre externa às casas (água corrente)	0,01
- Tubulação galvanizada dentro das casas (água corrente)	0,25
- Tubulação de cobre externa às casas (água parada)	0,06
- Tubulação galvanizada dentro das casas (água parada)	0,063
Holanda ¹	< 0,1

FONTE – ¹WHO, 1992

Devido à importância da exposição através da água diversos países fixaram limites de cádmio na água potável. A Organização Mundial de Saúde recomenda que a água potável tenha no máximo 5 µg/L (ASTRD, 1997).

Os padrões de potabilidade de água para cádmio nos Estados Unidos são: MCL (*Maximum Contaminant Level*) de 10 µg/L e um valor proposto de MCLG (*Maximum Contaminant Level Goal*) de 5 µg/L.

No Brasil, recentemente foi aprovada uma Portaria do Ministério da Saúde, a qual estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. Nela, o cádmio possui um VMP (Valor Máximo Permitido) de 5 µg/L como padrão de potabilidade para substâncias químicas que representam riscos à saúde (BRASIL, 2000).

5.2.4 Outras exposições

- *Exposição através da fumaça do cigarro*

O hábito de fumar constitui importante fonte de exposição ao Cd e normalmente duplica a absorção diária do metal. O tabaco acumula naturalmente altas concentrações de cádmio, que por sua vez representam uma importante fonte de exposição em fumantes, fumantes passivos e possivelmente em trabalhadores que processam o fumo. Há estudos sobre manipulação genética da captação de cádmio pelas folhas de tabaco no sentido de minimizar a quantidade de cádmio e, conseqüentemente, diminuir a exposição do fumante (ATSDR, 1997). O processo de confecção do cigarro, o tipo de filtro e as variações dos teores de tabaco são os fatores que determinam a exposição ao Cd por esta via (WHO, 1992).

Existem diferenças na concentração de cádmio conforme a origem do fumo utilizado. A TABELA 19 apresenta estas diferenças.

A inalação de cádmio pelo fumante foi estimada em torno de 10% do elemento presente no cigarro. Estima-se que os fumantes de tabaco estejam expostos a 1,7 µg de cádmio por cigarro, sendo que a quantidade absorvida é estimada entre 1 a 3 µg por dia, aproximadamente a mesma proveniente da dieta (ADAMSSON, 1979, apud WHO, 1992).

Embora haja inferência sobre a exposição dos fumantes passivos, não há referências de concentrações alteradas em fumantes passivos, enquanto os fumantes ocupacionalmente expostos são considerados a população de maior risco aos efeitos do metal (ASTDR, 1997).

TABELA 19 – Diferenças entre as concentrações de cádmio em cigarros de diferentes procedências

Local	Concentração de cádmio em um cigarro (µg)
EUA	1-2
Argentina, Índia e Zâmbia	0,1-0,5

FONTE – WHO, 1992

5.3 Exposição ocupacional

O potencial de exposição ao cádmio e seus compostos em ambiente de trabalho pode ocorrer em diversos setores. As exposições ocupacionais podem ocorrer em fundição e refino de zinco, chumbo e cobre, eletrodeposição, manufaturas de ligas de cádmio, pigmentos e estabilizadores de plásticos (principalmente na fabricação de PVC), produção de baterias níquel-cádmio e solda metálica que contenha cádmio. As exposições consideradas de moderado e/ou baixo risco são: fabricação do bronze, coberturas, contatos elétricos, esmaltadores, estampadores, fabricação de vidros, corte de diamante, lasers, metalizadores, pinturas, revestimentos (tintas diversas), manipulação de pesticidas, manipulação de fósforo, produção de semicondutores e supercondutores, sensores, células solares, soldadores, pintores têxteis, produção de folhas de estanho e fabricantes de transistores (WHO, 1996).

A concentração de aerodispersóides encontrados no ambiente de trabalho varia consideravelmente com o tipo de indústria e as condições de trabalho. Os processos que envolvem altas temperaturas podem gerar fumos de óxido de cádmio, que são absorvidos mais eficientemente pelos pulmões.

Em 1987, a OSHA estimou que 213.000 trabalhadores estavam expostos ao cádmio no ambiente de trabalho, em concentrações iguais

ou maiores que $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Desses trabalhadores, 65% estavam expostos à concentração de cádmio entre 1 a $39 \mu\text{g}/\text{m}^3$; 21% a concentrações entre 40 a $99 \mu\text{g}/\text{m}^3$; e 14% a concentrações acima de $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Em outro levantamento, feito também pela OSHA, 1990 para propositura de legislação pertinente, estimou-se que aproximadamente 512.000 trabalhadores estavam expostos ao cádmio nos Estados Unidos, dos quais 70% em níveis menores que o TWA de $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e 81% abaixo do TWA de $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (ATSDR, 1997). Em 1992, a OSHA estabeleceu como o Limite Máximo Permitido de Exposição - PEL, $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (ATSDR, 1997).

A inalação de altas concentrações de cádmio leva a danos aos pulmões causando até edema de pulmão e óbito. A inalação em baixas concentrações durante vários anos pode provocar vários danos renais, pulmonares, inclusive levando ao aparecimento de câncer. Baseados em estudos realizados em trabalhadores expostos a resíduos perigosos conduzidos por GOCHFELD et al. (1991), apud ASTDR (1997), onde foi demonstrado que estes trabalhadores apresentavam níveis urinários e sanguíneos compatíveis com os níveis observados na população geral e, portanto, não sugestivos de exposição ocupacional, a ACGIH estabeleceu em $10 \mu\text{g}/\text{L}$ o BEI (Índice Biológico de Exposição) para o cádmio.

A evolução da diminuição dos níveis de cádmio no ambiente ocupacional, com o passar dos anos, em uma indústria de baterias na Suécia, após a instalação de controles e o estabelecimento de metas de melhoria contínua, é mostrada na TABELA 20.

TABELA 20 – Concentração média de cádmio no ar em uma indústria de baterias na Suécia

Período	Número de observações	Concentrações de cádmio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
1948	10	5.000
1947-1949	16	750
1950-1960	94	650
1965-1973	393	70
1973-1975	373	40
1975-1976	573	15

FONTE – WHO, 1992

Diversos países do mundo estabeleceram limites e/ou padrões de exposição ocupacional a cádmio, como também o classificaram segundo o reconhecimento de sua capacidade de produzir câncer em animais e no homem. A TABELA 21 apresenta alguns desses limites e sua classificação por diversas instituições.

O cádmio não se encontra entre aqueles listados na NR-15 e para os quais existem Limites de Tolerância. Porém, segundo a NR-9 - 9.3.5.1 - alínea “c”, devem-se utilizar os valores do ACGIH ou aqueles que porventura venham a ser estabelecidos em negociação coletiva de trabalho, desde que mais rigorosos do que os critérios técnico-legais estabelecidos. Esta determinação estabelece, portanto, que o valor a ser utilizado para o cádmio é o mesmo que o adotado pela ACGIH, ou seja, 0,01 mg/m³ inalado e 0,002 mg/m³ respirável (BRASIL, 1978).

A NR 7, que dispõe sobre parâmetros de controle biológico da exposição, cita que o controle biológico é feito em urina e estabelece como VR (Valor de Referência) 2 µg/g de creatinina, sendo o IBMP (Indicador Biológico Máximo Permitido) de 5 µg/g de creatinina (BRASIL, 1978).

5.4 Ingresso corpóreo humano total

A exposição humana ao cádmio pode resultar do consumo de alimentos, água, ingestão acidental do solo ou poeiras contaminadas por cádmio; da inalação de partículas que contenham cádmio; pelo hábito de fumar cigarros de tabaco ou ainda de atividades ocupacionais que envolvam exposição a poeiras ou fumos de cádmio. Para não fumantes e não ocupacionalmente expostos, a ingestão de alimentos contaminados com Cd é a mais importante fonte de exposição.

As crianças podem ingerir poeira ou terra de jardim. Este hábito pode constituir fonte de exposição não somente ao cádmio, como também ao chumbo e outros metais (ATSDR, 1997; GOYER, 1996; WHO, 1992).

Foram analisadas 4.500 amostras de poeiras residenciais no Reino Unido, sendo encontrada uma média de 6,9 mg/kg (WHO, 1992). Este dado estima que, por meio das mãos e boca, pode existir um ingresso corpóreo de aproximadamente de 0,7 µg por dia. Por outro lado, as poeiras residenciais próximas a pequenas fundições de chumbo

no Reino Unido apresentavam níveis de cádmio em torno de 193 mg/kg (WHO, 1992). A ingestão diária de 100mg dessa poeira leva ao ingresso de 20 µg de cádmio.

A TABELA 22 apresenta os níveis de cádmio no arroz em locais contaminados no Japão e ingresso diário e condições de saúde da população local.

A partir de dados da quantidade diária de alimentos, dos tipos de alimentos consumidos e a concentração de cádmio nestes alimentos pode-se estimar a quantidade de ingresso para uma pessoa. Estas estimativas são apresentadas para diversos países na TABELA 23.

As TABELAS 24 e 25 fornecem, resumidamente, dados relativos ao ingresso corpóreo total pelas diferentes fontes de exposição para populações, respectivamente, de áreas contaminadas e não contaminadas.

Em termos de exposição ao cádmio, estima-se que os trabalhadores expostos ocupacionalmente ao metal em seus ambientes de trabalho, também o estejam fora dele, no macro ambiente, por meio de alimentos e água contaminados (ATSDR, 1997).

A TABELA 26 mostra a estimativa de ingresso corporal pela exposição ocupacional.

O resumo apresentado na TABELA 27 mostra que, em termos de risco estimado pelo ingresso corpóreo, a exposição mais importante é a dos trabalhadores, seguida das populações de áreas contaminadas e, a seguir, a de fumantes de áreas não contaminadas.

TABELA 21 – Limites/Padrões de exposição ocupacional ao cádmio e seus compostos e classificação quanto ao reconhecimento da sua carcinogenicidade

EUA ACGIH TLVs (2000) ^a		EUA OSHA PELs (1993) ^a		EUA NIOSH RELs (1994) ^a		Alemanha ¹ MAK/TRK (1996) ^b		TV
TWA	STEL/ CEIL (C)	TWA		STEL/ CEIL (C)		TRK/TWA	PEAK	
mg/m ³	ppm	mg/m ³	ppm	mg/m ³	ppm	mg/m ³		
0,01I 0,002R	- -	-	-	0,005* ¹	-	-	0,03 G (produção de baterias, extração térmica de zinco, chumbo e cobre, solda com ligas de cádmio) 0,015 outras atividades	5*TRK

ACGIH - American Conference of Governmental Industrial Hygienists; **OSHA** - Occupational Safety and Health Administration; **NIOSH** - National Institute for Occupational Safety and Health; **EPA** - U.S. Environmental Protection Agency; **IARC** - Internacional Agency for Research on Cancer; **NTP** - National Toxicology Program; **TLVs** (Threshold Limit Values) - Valores Limites; **PELs** (Permissible Exposure Limits) - Limites de exposição permitida; **RELs** (Recommended Exposure Limits) - Limites de exposição recomendada; **MAKs** (Maximum Concentration Values in the Workplace) - Valor máximo de concentração em ambiente de trabalho;

TRK (*Technische Richtkonzentrationen*) - Limites Tecnológicos de exposição adotados para substâncias cancerígenas não excluindo risco à saúde; **LTs** - Limites de Tolerância; **TWA** (*Time-Weighted Exposure Concentration*) - Concentração Média Ponderada pelo Tempo para oito horas diárias ou dez horas diárias e quarenta horas por semana; **STEL** (*Short-Term Exposure Limit*) - Concentração Média Ponderada pelo tempo normalmente de quinze minutos, não pode ser ultrapassada em nenhum momento da jornada de trabalho; **Ceíl** (*Ceiling (C)*) - Concentração que não pode ser excedida em nenhum momento da jornada de trabalho; **EPA B1** - Provavelmente cancerígeno para o homem; **IARC 1** - Cancerígeno para o Homem; **MAK A2** - Substância considerada cancerígena para o Homem; **NIOSH Ca** - Carcinógeno Ocupacional; **NTP-R** - Carcinógeno com razoável antecipação para o homem; **TLV A2** - Suspeito de cancerígeno para o homem; **LOQ** (*Limit of Quantification*) - Limite de quantificação.

*TABELA Z-2 para exclusões em 27CFR 1910.1027, ver 29CFR 1910.1027

¹ Na Alemanha existem dois limites de exposição: um semelhante aos demais países - MAK e um TRK, que é utilizado para substâncias cancerígenas que não possam ser banidas e que é a menor concentração possível tecnológica e que não exclui risco à saúde

² Na Lista de Limites de Tolerância da NR15, o cádmio não aparece; porém, segundo a NR9- 9.3.5.1-alínea "c", refere-se à utilização de Valores da ACGIH ou àqueles que venham a ser estabelecidos em negociação coletiva de trabalho, desde que mais rigorosos do que os critérios técnico-legais estabelecidos.

^a ACGIH, 2000

^b List of MAK and BAT Commission of the Investigations of Health Hazards of Chemical Composts in the Work Area, 1996

^c Segurança e Medicina no Trabalho - Lei N° 6514, de 22 de dezembro de 1977; NR15 e NR9 45 (Ed. ATLAS, 2000)
I Inalável; **R** Respirável

TABELA 22 – Resumo dos níveis de cádmio no arroz em locais contaminados do Japão e ingresso diário e condições de saúde da população local

Local	Concentração de cádmio no arroz (mg/kg peso úmido)	Ingresso diário de cádmio (µg/dia)	Fonte de contaminação de cádmio	Número de pessoas ^a	Efeitos sobre a saúde ^b
Fuchu, Toyama	0,6-2,0	600	Mina e fundição de zinco, chumbo e cádmio	7.650	SIM
Ikuno, Hyogo	0,2-1,0		Mina de prata, cobre e zinco	13.000	SIM
Tsushima, Nagasaki	0,5-0,8	213-255	Minas de chumbo e zinco	2.400	SIM
Kakehashi, Ishikawa	0,2-0,8	160	Minas de cobre	2.800	SIM
Kosaka, Akita	0,2-0,6	185	Minas de prata e cobre	800	SIM
Yoshino, Yamagata	0,6		Minas de ouro, prata, cobre e zinco	8.000	NS
Annaka e Takasaki, Gunma	0,4-0,5	281	Fundição de zinco	4.400	NS
Uguisuzawa, Miyagi	0,6-0,7	180	Minas de chumbo e zinco	800	NS
Watarase, Gunma	0,3		Minas de cobre	4.700	NS
Shimoda, Shizuoka	0,4-1,1		Minas de ouro e cobre	1.100	NS
Bandai, Fukushima	0,2-0,4		Fundição de zinco	1.800	NS
Kurobe, Toyama	0,6		Fundição de cobre	8.000	NS
Kiyokawa, Oita	0,2-0,5	391	Mina de estanho, cobre, chumbo, zinco e arsênio	700	NS
Ohmuta, Fukuoka	0,7		Fundição de zinco	2.540	NS

^a número de pessoas acima de 30 anos, que consomem em média 0,4 mg/kg de cádmio no arroz e que moram na área contaminada

^b NS significa que foram examinados, mas os efeitos não foram significativamente diferentes do grupo controle

FONTE – WHO, 1992

TABELA 23 – Estimativa da média diária do ingresso de cádmio baseado na análise de alimentos de vários países

País	Método de coleta de amostra	Estimativa de ingresso diário pela dieta (µg/dia)
Área não contaminada		
Bélgica	D	15
Finlândia	M	13
Japão	D	31-49
Japão	M	49
Japão (média de três áreas)	D	59
Japão	D	43,9 (homens); 37,0 (mulheres)
Nova Zelândia	D	21
Suécia	D	10
Suécia	M	17
Reino Unido	M, D	10-20
USA	M	41
República F. da Alemanha	F	31
Japão	F	81 (12 homens; 50-59 anos)
Japão	F	56 (13 mulheres; 50-59 anos)
Japão	F	36 (2 homens; 35 e 37 anos; 60 amostras)
Japão	F	41-79 (7 homens; 21-22 anos; 35 amostras)
Japão	F	41 (64 homens e mulheres; 50-69 anos)
Japão	F	24-36
Japão (área rural)	F	49 (30 homens >50 anos)
Suécia	F	6-13 (2 homens, 23 anos; 2 mulheres, 28 e 31 anos)
Suécia	F	18 (70 homens e 10 mulheres; 3 dias de coleta)
EUA	F	10-15 (216 homens e mulheres)
Japão	M	221-245
Japão	D	180-391
Japão (média de três regiões)	D	136
Reino Unido	M	36
Reino Unido	D	29
USA	D	33
Japão, Kosaka	F	149 (40 homens; 50-69 anos)
Japão, Kosaka	F	177 (47 mulheres; 50-69 anos)
Japão, Kosaka	F	146 (118 homens e mulheres)
Japão, Kosaka, Kakehashi, Taushima (área rural)	F	149 (30 homens; > que 50 anos)
Nova Zelândia, Bluff	F	50-500 (45 homens e mulheres; 20-70 anos)

M = Método da coleta do alimento ingerido total - o alimento é preparado para consumo e é analisado ou individualmente ou combinado em um ou mais grupos

de alimentos em proporção baseada em dados de consumo. O cádmio total ingresso é calculado como o produto da concentração e a quantidade estimada ingerida ou o método *Market Basket*, coleta individual representativa de alimentos, é feita em locais de venda e analisada. As concentrações de cádmio são multiplicadas pela média ingerida de cada item de alimento analisado e a soma dá o total ingerido.

D = Método de coleta em duplicata de alimentos consumidos - a estimativa de cádmio ingresso é feita através de uma amostra de alimento, que é combinada e homogeneizada, e o cádmio, analisado.

F = Coleta de material fecal - a estimativa da ingestão é feita levando-se em conta que apenas 5% do cádmio ingerido é absorvido.

NOTA – Nos EUA a estimativa da ingestão através dos alimentos baseada na análise fecal é considerada muito mais baixa do que a estimativa direta de ingresso total.

FONTE – WHO, 1992

TABELA 24 – Ingresso corpóreo total pelas diferentes fontes de exposição para população em geral em áreas consideradas não contaminadas

Ingresso corpóreo	Considerações	Disponibilidade do cádmio	Quantidade absorvida	Estimativa da quantidade absorvida
Ar de ambientes internos e abertos	Concentração em geral: 15 ng/m ³	Inalação diária de um adulto: 15 m ³	25% (média de ingresso 0,15 µg)	0,04 µg
Hábito de fumar	20 cigarros/dia	Inalação 1-4 µg ¹	25-50%	1-2 µg
Água potável	2 litros	Ingestão em 2 litros – 1 µg	5%	0,05 µg
Alimentação	-	Média diária na maioria dos países 10- 25 µg	5%	0,5-1,25 µg

¹ Varia de acordo com a origem do tabaco

FONTE – ATSDR, 1997

TABELA 25 – Ingresso corpóreo total pelas diferentes fontes de exposição para população em geral em áreas consideradas contaminadas

Ingresso corpóreo	Considerações	Disponibilidade do cádmio	Quantidade absorvida	Estimativa da quantidade absorvida
Ar de ambientes internos e abertos	Concentração em geral: 0,5 µg/m ³	Inalação diária de um adulto: 15 m ³	25% (média de ingresso 7,5 µg)	2 µg
Hábito de fumar	20 cigarros/dia	Inalação: 1-4 µg ¹	25-50%	1-2 µg
Água potável e alimentação	150-200 µg média diária	Ingestão: 8-10 µg	5% (ingresso ²)	8-10 µg

¹ Varia de acordo com a origem do tabaco

² O ingresso via alimentos e água potável varia muito dependendo do grau de contaminação, dos hábitos de alimentação e do suprimento de água destas regiões

FONTE – ATSDR, 1997

TABELA 26 – Estimativa de ingresso corporal através da exposição ocupacional

Ingresso corpóreo	Considerações	Volume inalado durante jornada de trabalho	Quantidade absorvida	Estimativa da quantidade absorvida
Ar em ambientes de trabalho	Concentração em geral: 10-50 µg/m ³	10 m ³	25% do ingresso via respiratória (100-500 µg)	25-125 µg

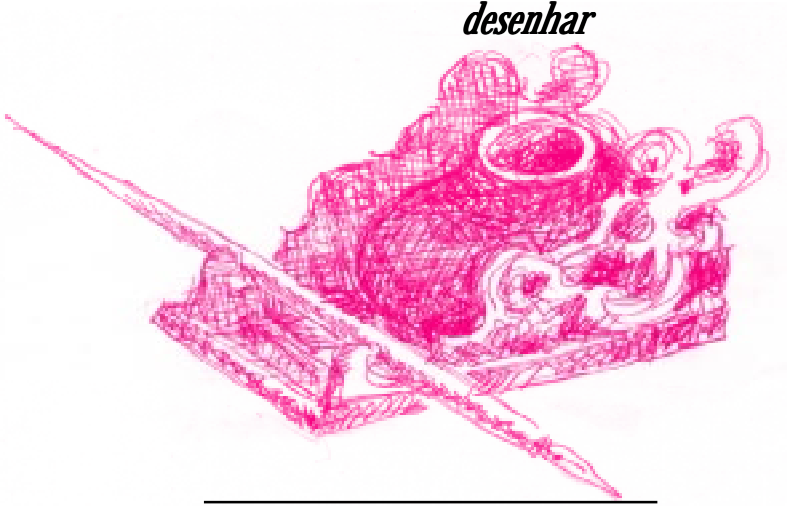
FONTE – ATSDR, 1997

TABELA 27 – Resumo das estimativas de ingresso diário para diversas formas de exposição ao cádmio (em µg)

População	Não Fumante	Fumante
Áreas não contaminadas	0,6-1,35	1,6-3,35
Áreas contaminadas	10-12	11 -14
Trabalhadores expostos	25-125	26-127
Trabalhadores expostos em áreas contaminadas	35-140	36-142

FONTE – ATSDR, 1997

*A criatividade
humana
desenvolveu
utensílios para
conter a tinta
de escrever e
desenhar*



6

*Formas tóxicas
e efeitos à saúde*

Desde 1950, quando os riscos por exposição ocupacional ao cádmio foram reconhecidos, quantidade substancial de informação foi gerada com relação aos seus efeitos tóxicos. A toxicidade do cádmio é similar em humanos e animais; como consequência, ratos, camundongos, coelhos e macacos podem ser utilizados na investigação experimental da toxicidade do metal. A toxicidade também é similar para os diferentes sais e óxidos de cádmio e, embora diferentes em termos da absorção e distribuição, levam aos mesmos efeitos, porém de intensidade diferente devido à cinética.

A toxicidade aguda pode ocorrer pela ingestão de concentrações relativamente altas de cádmio, contidas em bebidas ou alimentos. Os alimentos e bebidas podem ser contaminados por utensílios, como potes e panelas contendo esmaltes ou soldas que apresentam cádmio (ILO, 1998). NORDBERG (1972), apud GOYER (1996), relata sintomas gastrintestinais, como náuseas, vômitos, diarreias e dores abdominais, devido ao consumo de bebidas com aproximadamente 16 mg/ml de Cd. Refere que a recuperação foi rápida, sem seqüelas compatíveis com aquelas observadas quando das exposições crônicas.

A inalação de fumos ou de material aquecido contendo cádmio pode levar à pneumonite química e edema pulmonar. Inalação por exposição aguda a concentrações de 5 mg/m³ causa destruição das células epiteliais do pulmão, provocando edema, traqueobronquite e pneumonite em seres humanos e animais (ASTDR, 1997).

A exposição ocupacional ao cádmio ocorre principalmente pela inalação de fumos de cádmio. A intoxicação aguda em situação ocupacional é relativamente rara, mas muito perigosa. Os sinais e sintomas iniciais da intoxicação aguda por cádmio podem se dar logo após a exposição por um curto período de tempo: causa dores, arrepios, dor de cabeça e febre (febre de fumos metálicos). Estes sintomas ocorrem geralmente entre uma e oito horas após a exposição. A inalação a altas concentrações

de cádmio pode irritar a garganta, causando tosse e problemas respiratórios e, em casos mais graves, pode ocorrer edema de pulmão. O período de latência para estes efeitos pode ser acima de 24 horas e provocar a morte entre quatro a sete dias após a exposição. Este tipo de efeito agudo por inalação a altas concentrações de cádmio pode ocorrer em soldadores que utilizem soldas de ligas de cádmio (ILO, 1998).

Os principais efeitos observados na exposição a longo prazo são doença pulmonar crônica obstrutiva e enfisema, além de distúrbios crônicos dos túbulos renais. Há referências também a efeitos cardiovasculares e ao sistema esquelético, cuja gravidade é proporcional ao tempo e à intensidade da exposição, devido ao caráter de agente tóxico cumulativo do cádmio (WHO, 1992; GOYER, 1996; ATSDR, 1997).

A TABELA 28 apresenta um resumo dos efeitos sobre a saúde após exposição a longo prazo ao cádmio.

TABELA 28 – Resumo de alguns efeitos sobre a saúde após exposição crônica ao cádmio

Sistema	Efeito
Respiratório	Inalação por um período longo a baixas concentrações leva a decréscimo da função pulmonar e enfisema. Bronquite crônica, fibrose progressiva e danos alveolares que levam a enfisema e doença pulmonar obstrutiva, manifestada por dispnéia e redução da capacidade vital. Diminuição da função olfativa.
Cardiovascular	Aumento da pressão arterial. Há estudos conflitantes sobre o aumento da pressão ser apenas sistólica ou também diastólica. Aumento de doenças cerebrovasculares.
Hematológico	Exposição oral e inalação causam anemia em animais e seres humanos, devido à redução da absorção do ferro.
Sistema esquelético	Debilitação dos ossos, com aparecimento de osteoporose e/ou osteomalacia, dor óssea, principalmente em indivíduos com uma alimentação deficiente, provavelmente relacionada às perdas de cálcio.
Hepático	Exposição oral ou por inalação em seres humanos acumulam cádmio no fígado, mas não existem evidências sobre danos ao fígado a baixas concentrações. Em animais expostos a altas concentrações observam-se danos (necrose de hepatócitos, alterações metabólicas e peroxidação da membrana).
Renal	Danos nos túbulos proximais renais e, como consequência, não reabsorção por filtração de proteínas de baixo peso molecular, principalmente β_2 -microglobulina e eliminação via urina. Há também excreção de proteínas de maior peso molecular. Proteinúria, aminoacidúria, glicosúria e diminuição da reabsorção do fosfato. Produção de cálculos renais.

FONTES – ATSDR, 1997; GOYER, 1996; NJFS, 2001; WHO, 1992

A doença conhecida como *Itai-Itai*, denominação da tradução da expressão *ouch-ouch* que significa “dor nos ossos”, acometeu principalmente mulheres multíparas, na fase pós-menopausa, que viviam na região Fuchu, no Japão, onde plantações de arroz estavam altamente contaminadas por Cd. Ela consistia de osteomalacia com severa deformidade óssea e doença renal crônica devido a disfunções tubulares renais, anemia e fortes dores generalizadas. A patogenia da síndrome foi atribuída à exposição ao cádmio, mas a deficiência de vitamina D, além de ferro, zinco e outros minerais, parece ter contribuído para a severidade dos sintomas (GOYER, 1996; ATSDR, 1997; MEDITEXT, 2000).

A relação entre exposição ocupacional e o aumento de risco de câncer é baseada primariamente no aparecimento de tumores pulmonares evidenciados em estudos epidemiológicos. Há referências ainda a câncer de próstata relacionado à exposição ocupacional, portanto, pela via respiratória, não havendo citação quanto a estudos que estabeleçam associação pela exposição via oral (ATSDR, 1997; GOYER, 1996; ILO, 1998; NJFS, 2001). Os estudos epidemiológicos, entretanto, não estabelecem relação com doses individuais, o que os torna de limitada sensibilidade no estabelecimento desta correlação de causa e efeito (ATSDR, 1997). A análise de vários estudos de coorte e de caso-controle gera conclusões por vezes discrepantes quanto ao estabelecimento de causa e efeito. Como fatores complicadores desta conclusão estão os modelos utilizados, exposição concomitante ao arsênico e hábito de fumar (ATSDR, 1997).

A controvérsia sobre os dados provenientes dos estudos epidemiológicos reflete-se na classificação de carcinogenicidade observada nas diversas agências. A Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA) classificou o cádmio como provável carcinógeno para o homem, por inalação (Grupo1), baseada no que considerou “limitada evidência em humanos, mas suficientes evidências em animais”. O Programa Nacional de Toxicologia Americano - NTP classificou-o como carcinogênico, baseado em evidência limitada de carcinogenicidade em humanos. Em contraposição, a Agência Nacional de Pesquisa de Câncer - IARC classificou o cádmio um agente carcinogênico pertencente ao Grupo 1, ou seja, entre aqueles que comprovadamente provocam o

aparecimento de câncer em animais de experimentação e em humanos (ATSDR, 1997; IARC, 1993; WHO, 1992).

O cádmio é provavelmente teratogênico, tendo sido comprovado o aparecimento de exencefalia, hidrocefalia, fenda palatal e labial, microftalmia e outras malformações congênitas em animais de experimentação (NJFS, 2001; WHO, 1992). O efeito teratogênico foi observado com doses próximas a DL50 (WHO, 1992).

Da mesma forma, os efeitos no aparelho reprodutivo foram reportados em estudos realizados em animais de experimentação. Nestes, o cádmio mostrou induzir necrose em testículos, resultando em infertilidade irreversível; diminuição da mobilidade de espermatozóides e espermogênese; decréscimo dos teores de testosterona e alterações do ciclo reprodutivo nas fêmeas (NJFS, 2001; WHO, 1992).

A ação do cádmio no sistema imunológico foi amplamente estudada em animais, particularmente roedores. Ampla variedade de alterações imunológicas está associada à exposição ao cádmio em animais. A inalação leva à supressão da resposta imunológica humoral primária, citotoxicidade para linfócitos esplênicos e aumento de linfonodos torácicos. Não parece ter efeito na atividade de células naturalmente citotóxicas (NK) ou indução de produção de interferon por infecção viral em camundongos (ATSDR, 1997).

Apesar de os resultados de várias investigações parecerem contraditórios, está claro que o cádmio pode modular certas respostas imunes. A resistência do hospedeiro a agentes infecciosos ou tumores pode aumentar ou ser suprimida, dependendo da espécie de animal testado. A resposta imuno-humoral parece aumentar ou não ser afetada pela exposição aguda a baixas doses, enquanto a produção de anticorpos é suprimida nos animais submetidos cronicamente a doses altas ou moderadas. A resposta imunológica mediada por células (células T) foi aumentada ou diminuída. Embora os dados em humanos sejam inconsistentes, há tendência de que o Cd induza, em vários níveis, a imunossupressão (KOLLER, 1998).

*Desenvolvido por
egípcios e
babilônios, o
carimbo manual
foi aperfeiçoado
pelos chineses no
séc. V d.C. e
utilizado para
diversas
finalidades*



7

Toxicocinética

7.1 Absorção

7.1.1 Dérmica

WESTER et al. (1992), apud ATSDR (1997), investigando a absorção percutânea do cloreto de cádmio, a partir da água e solo, numa situação experimental na qual foi utilizada pele humana, verificaram que a porcentagem da dose absorvida depende do meio: quando o cloreto de cádmio radioativo ($^{109}\text{CdCl}_2$) na concentração de 116 ppm foi aplicado à pele de cadáver humano, em perfusão durante 16 horas, 0,1-0,6% foram detectados no plasma, enquanto 13 ppb em solo forneceram concentração plasmática correspondente a 0,02 a 0,07% da dose aplicada. Os autores postularam que a exposição de todo o corpo ao cádmio na água na concentração de 116 ppb, com 0,5% de absorção, resulta num ingresso sistêmico diário de 10 μg de cádmio. Os estudos sobre absorção dérmica sugerem que, embora a absorção por esta via seja lenta, pode atingir proporções relevantes nas situações em que soluções concentradas de cádmio estejam em contato com a pele por várias horas.

7.1.2 Respiratória

Os sais de cádmio e o cádmio metálico têm baixa volatilidade e são encontrados no ar, principalmente, na forma de material particulado fino (poeiras e fumos) em suspensão. Partículas maiores que 10 μm tendem a se depositar no trato aéreo superior enquanto as menores, ao redor de 0,1 μm , tendem a penetrar até os alvéolos. Os compostos solúveis de cádmio (cloreto e sulfato) podem-se depositar na árvore brônquica, porém o sítio principal de absorção é o alvéolo. A absorção do Cd contido na fumaça de cigarro parece ser mais eficiente devido ao tamanho diminuto das partículas neste material e a conseqüente absorção alveolar. Quando inalado, uma fração desse material particulado é depositada nas vias aéreas e no pulmão, e o resto é exalado; estima-se que 20 a 50% do

cádmio seja absorvido. A absorção dos compostos de cádmio pelos pulmões nem sempre se correlaciona com a sua solubilidade em água. Pouco se conhece sobre a solubilidade do cádmio em fluidos biológicos existentes no pulmão, na presença de CO₂ (ATSDR, 1997; ILO, 1998).

7.1.3 Gastrintestinal

A exposição oral assume importantes proporções devido à bioacumulação do cádmio na cadeia alimentar. A maior parte do cádmio ingerido não é absorvida pelo trato gastrintestinal; somente 1/20 do cádmio contido nos alimentos ou água é absorvido por esta via. Além da exposição oral, a depuração mucociliar do trato respiratório também contribui para a absorção gastrintestinal do cádmio após a deglutição. A absorção intestinal parece ocorrer em duas fases: do lúmen para a mucosa e transferência para a circulação. Entre os fatores que afetam a absorção do cádmio estão as interações metal-metal (por exemplo: ferro, cálcio, cromo, magnésio, zinco) e metal-proteína (metalotioneína, glutathiona, enzimas com radical sulfidríla), presentes tanto nos alimentos como no organismo. Os níveis de proteínas, bem como de outros metais, variam com o estado fisiológico ou idade, fatores estes que afetam a cinética. Sabe-se que a absorção do cádmio aumenta nas deficiências de ferro e cálcio e com o aumento de gorduras na dieta (ATSDR, 1997; WHO, 1992).

7.2 Distribuição

Após a absorção por qualquer via, o cádmio é amplamente distribuído pelo organismo, principalmente fígado e rim. Esses órgãos concentram o cádmio e, juntos, apresentam 50% de todo o cádmio do corpo. De importância particular para a toxicocinética do cádmio é sua interação com a proteína metalotionina. O cádmio se acumula nos rins e fígado porque a velocidade de eliminação destes órgãos é relativamente baixa, em parte devido à ligação do cádmio às metalotioneínas nesses tecidos (GARCIA-FERNÁNDEZ, 1996, apud LÓPEZ-ALONSO et al., 2000).

A metalotioneína é uma proteína de baixo peso molecular, muito rica em cisteína, e que é capaz de se ligar até sete átomos de Cd por molécula. Liga-se também a outros metais, como Cu e Zn, que competem com o cádmio (DE CONTO CINIER et al., 1998). É sintetizada pelo fígado, rins e outros órgãos e a capacidade de ser induzida pela presença

do metal parece ser adequada para imobilizar o cádmio acumulado, uma vez que, nesta forma, não está disponível para exercer sua toxicidade. A média de concentração de cádmio nos rins é de praticamente zero ao nascer e aumenta com a idade, atingindo geralmente 40-50 $\mu\text{g/g}$ ao redor dos 50-60 anos, após o que atinge um patamar de concentração e declínio. À semelhança dos rins, a concentração hepática também é de praticamente zero à época do nascimento, aumentando para 1-2 $\mu\text{g/g}$ ao redor dos 20-25 anos e lentamente após essa idade. As concentrações de Cd no fígado e rins se equivalem após exposições agudas, porém as concentrações renais excedem as hepáticas nas exposições crônicas, exceto a altas concentrações.

Além dos rins e fígado, o pâncreas e vértebras também concentram o cádmio. Em trabalhadores que foram a óbito pela exposição ao cádmio as concentrações pulmonares, embora elevadas, foram reportadas como relativamente menores do que as encontradas nos rins e fígado (ATSDR, 1997).

O cádmio é distribuído na forma de íons ligados a eritrócitos, à albumina e à tioneína do eritrócito (ATSDR, 1997; GOYER, 1996). Aproximadamente 80 a 90% da quantidade de cádmio do organismo está ligada à metalotionina, o que faz com que os níveis de cádmio circulante diminua, diminuindo conseqüentemente a sua biodisponibilidade.

A placenta atua como barreira parcial à exposição fetal ao cádmio. Vários autores demonstraram que as concentrações no cordão umbilical situam-se em torno da metade daquelas encontradas no sangue materno de mães fumantes ou não (ATSDR, 1997; WHO, 1992). Os níveis de cádmio no leite humano correspondem a 5-10% dos níveis sanguíneos, possivelmente devido à inibição da transferência do sangue, dada a ligação do cádmio à metalotioneína nas células sanguíneas (ATSDR, 1997).

7.3 Eliminação

7.3.1 Biotransformação

Após a absorção, o Cd é transportado para o fígado, onde é produzida a ligação cádmio-metalotioneína. A metalotioneína é induzível em vários tecidos animais na exposição ao cádmio, zinco, mercúrio,

compostos orgânicos e ainda em algumas situações fisiológicas, como estresse, exercícios, inflamação, entre outros. Esta ligação, por imobilizar o metal, protege os órgãos da ação tóxica do metal (ATSDR, 1997).

Não é conhecida a conversão do cádmio por processos metabólicos que levem à oxidação, redução ou alquilação do mesmo. O íon cádmio (II) liga-se a grupos aniônicos em proteínas (ex. albumina e metalotionina) e a outras moléculas. A exata função da metalotionina é desconhecida. A interação do cádmio com a metalotionina pode ser quimicamente similar à do zinco. Inicialmente o cádmio circula no plasma, primeiramente ligado à albumina, atinge o fígado, onde ocorre a ligação com a metalotionina, e volta para a corrente sanguínea. O metabolismo da metalotionina no fígado e nos rins é relativamente independente da via de exposição: exposição via inalação induz metalotionina no pulmão e a exposição oral induz a metalotionina no intestino (ATSDR, 1997).

A meia vida do cádmio em ratos, camundongos, coelhos e macacos foi calculada desde meses até muitos anos. Em humanos, ele se encontra principalmente nos tecidos renal e hepático, podendo também ser encontrado em outros tecidos como: músculos, pele e ossos. A excreção do cádmio é muito lenta e, conseqüentemente, sua meia-vida é muito longa – 17 a 38 anos, sendo que nos rins estima-se uma meia-vida entre 6 e 38 anos e no fígado entre 4 e 19 anos (ATSDR, 1997).

7.3.2 Excreção

Pequena quantidade de cádmio-metalotionina é constantemente transportada do fígado para o rim. O complexo cádmio-metalotionina é filtrado pelos glomérulos renais e reabsorvido do filtrado glomerular no túbulo proximal. A metalotionina ligada ao cádmio é filtrada através dos glomérulos para a urina primária, como outras proteínas de baixo peso molecular e aminoácidos, e o complexo cádmio-metalotionina é subseqüentemente reabsorvido da urina primária e é biotransformado em peptídeos e aminoácidos menores.

A hipótese atual é a de que a ligação do cádmio com a metalotionina exógena é desfeita nos lisossomos tubulares deixando-o livre, o qual induz a síntese de metalotionina no túbulo proximal. Acredita-se que o dano renal ocorre se o cádmio estiver livre devido à sua localização

e ao excesso do mesmo. Os íons de cádmio livres nas células são resultantes da degradação do complexo cádmio-metalotionina. Uma vez livres, inicia-se nova síntese de metalotionina que se liga ao cádmio, protegendo portanto as células renais da alta toxicidade do metal livre. As disfunções renais ocorrem quando a capacidade de produção de metalotioneína é ultrapassada. Postula-se que os danos renais ocorrem quando a concentração do cádmio é da ordem de 15 vezes àquela do fígado (ILO, 1998). Se o dano renal estiver presente, a excreção urinária aumenta acentuadamente.

Grande parte do cádmio inalado ou ingerido é excretado pelas fezes. A excreção fecal, via de regra, reflete principalmente a poeira de cádmio deglutida do ar industrial ou ingerida acidentalmente das mãos contaminadas, nas situações de exposição ocupacional. Porém, quase todo o cádmio excretado pelas fezes é devido à não absorção pelo trato gastrointestinal. O cádmio absorvido é excretado vagarosamente e igualmente pela urina e fezes (ATSDR, 1997; WHO, 1992).

*Johann Gutenberg,
séc. XV, montou
a primeira
máquina capaz
de imprimir
uma produção
suficiente de
cópias idênticas.
Foi o início da
democratização
do livro*



8

Toxicodinâmica

A toxicidade do cádmio se expressa em vários órgãos e tecidos, entretanto os órgãos-alvo são os rins e o fígado. Órgãos como testículos, pâncreas, tireóide, glândulas adrenais, ossos, sistema nervoso central e pulmões foram estudados quanto aos efeitos tóxicos do cádmio.

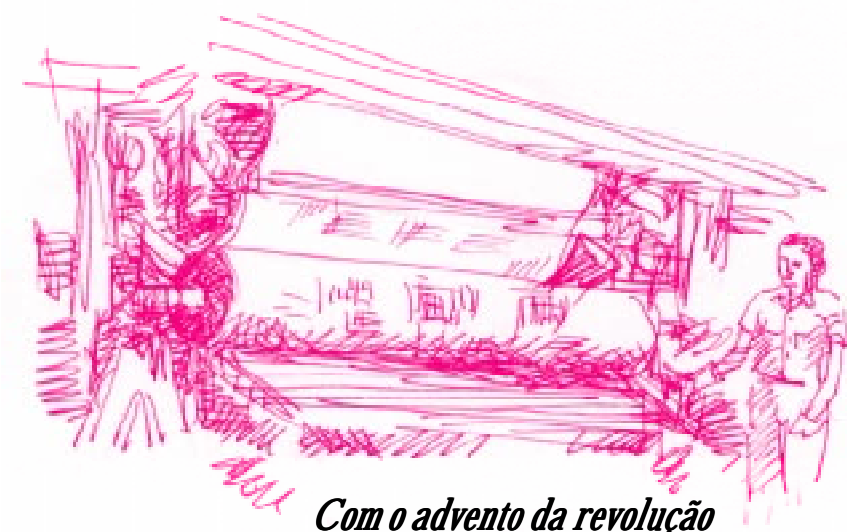
Nas situações de exposição crônica, a toxicidade se expressa nos rins em nível de túbulo proximal provocando dano celular com proteinúria (principalmente proteínas de baixo peso molecular como, por exemplo, a β_2 -microglobulina), glicosúria, aminoacidúria, poliúria, decréscimo de absorção de fosfato e enzimas em humanos e em vários animais de experimentação. Há demonstrações de haver aumento da peroxidação lipídica (ATSDR, 1997; WHO, 1992).

Os mecanismos cardiotoxicos do cádmio parecem estar ligados principalmente à peroxidação, que ocorre devido à comprovada depleção da superóxido-desmutase e GSH-Px (glutathione peroxidase). O cádmio altera o metabolismo do zinco, ferro, cobre e selênio; há a hipótese de que o mecanismo pelo qual induz a toxicidade se dê pela interferência do complexo zinco-proteína, que controla a transcrição do DNA, levando conseqüentemente à apoptose. A seqüestração do cádmio pela metalotioneína ou um quelante previne sua ação neste nível. O cádmio também interfere com as cargas aniônicas da membrana, o que resulta em proteinúria de alto peso molecular e se constitui em uma das primeiras respostas à intoxicação pelo cádmio (ATSDR, 1997; WHO, 1992).

Exposições agudas ou crônicas são relacionadas à redução de glicogênio hepático e ao aumento da glicemia. Outros achados histopatológicos, como fibrose intralobular, cirrose focal, infiltrados mononucleares e proliferação de retículo endoplasmático liso, estão entre aqueles relacionados ao cádmio (ATSDR, 1997).

A patogenia das lesões pulmonares é a necrose dos macrófagos alveolares. A liberação das enzimas produz danos

irreversíveis às membranas basais, com ruptura e fibrose intersticial. Foi demonstrado que o cádmio reduz a atividade da α -1-antitripsina, o que pode estar relacionado ao aumento da toxicidade pulmonar. Não há, entretanto, demonstração de diferença da atividade plasmática da enzima entre populações expostas ou não ao cádmio (LAUWERYS, 1979, apud GOYER, 1996).



Com o advento da revolução industrial, progressivamente as máquinas impressoras foram sendo aperfeiçoadas, assim como as tintas para impressão

9

Avaliação dos riscos à saúde humana e ao meio ambiente

Pequenas quantidades de cádmio são lançadas ao meio ambiente por fontes naturais, através das rochas, incêndios em florestas e vulcões, mas, principalmente, por meio de atividades humanas: por queima de carvão mineral, resíduos industriais e domésticos e em processos de mineração e refino de metais. Podem contaminar as águas, principalmente pela disposição de resíduos domésticos e industriais. Outra fonte importante de contaminação é a incorporação de fertilizantes contaminados por cádmio e adição de composto de lixo através do solo. Em regiões industriais a contaminação do solo e da água pode ocorrer por meio de derrames de resíduos e de efluentes contaminados.

O cádmio pode ser lançado ao ar através de pequenas partículas, deslocar-se por longas distâncias e depositar-se como poeiras, chuvas ou neve. O cádmio permanece no meio ambiente por um longo tempo próximo à sua fonte emissora. Parte do cádmio pode ser levada pela água, ou se fixar no solo, mas sempre haverá resíduo do metal nesta água contaminada. O cádmio pode acumular-se nas plantas, em animais, e, dessa forma, atingir o homem e, à semelhança do que acontece na cadeia alimentar, acumular-se no organismo humano por longo tempo. O cádmio é considerado um poluente persistente; acumula-se na cadeia alimentar, concentrando-se principalmente em rins e fígado de mamíferos.

Os alimentos e o cigarro constituem as principais fontes de exposição ao cádmio pela população em geral, exceto para os trabalhadores ocupacionalmente expostos em seus ambientes de trabalho. Na maioria das regiões não contaminadas com cádmio a média diária de ingestão por alimentos situa-se numa faixa de 10 a 40 μg e, em fumantes, essa quantidade pode duplicar. Em regiões contaminadas estas quantidades chegam a várias centenas de μg por dia (WHO, 1992).

A ingestão de alimentos e água contaminados com altos teores de cádmio causa transtornos gastrintestinais, provocando irritação da mucosa estomacal, vômitos e diarreias, levando algumas vezes a óbito.

A ingestão de baixas concentrações de cádmio por um longo período leva a danos renais e provoca o aparecimento de osteomalácia. Como já foi citado, constitui exemplo clássico de intoxicação por cádmio, pela ingestão de alimentos, o ocorrido em Fuchu, no Japão, conhecida como doença *Itai-Itai* devido ao consumo de arroz contaminado pela água de irrigação proveniente de efluente de uma indústria processadora de zinco-chumbo (ATSDR, 1997; MEDITEXT, 2000).

O cádmio é visto, portanto, como um poluente importante para o mundo. Ele foi revisado pelo IRPTC - *International Register of Potentially Toxic Chemical of United Nations Environment Program* e, como resultado, foi incluído na lista de substâncias e processos considerados potencialmente perigosos ao planeta.

Os padrões de segurança estabelecidos pela agências competentes, anteriormente discriminados no item 5, e posteriormente comentados no item 12, mostram a preocupação em se estabelecer o risco associado à exposição. O estabelecimento do MRL (Limite Máximo de Resíduo) reflete a preocupação cabível com relação à exposição humana como um todo. Há nos EUA em torno de 800 regulamentações, recomendações e diretrizes aplicáveis ao cádmio e seus compostos, em níveis federal e estaduais, que dispõem sobre critérios acerca da utilização e descarte com vistas a minimizar os riscos relativos à exposição humana e ao meio ambiente (ASTDR, 1997).

A avaliação dos riscos ao meio ambiente e à saúde humana pela exposição ao cádmio constitui objeto de vários estudos subsidiados por diversas agências governamentais, principalmente no continente europeu e nos EUA (ASTDR, 1997; WHO, 1992).



*Utilizadas para
decorar superfícies
ou protegê-las
contra intempéries,
tintas especiais
foram sendo
fabricadas para
aumentar o grau de
durabilidade*



10

Metodologia analítica

Os procedimentos analíticos mais comuns para a medida de concentração de amostras biológicas usam métodos de EAA (Espectroscopia de Absorção Atômica) e EEA (Espectroscopia de Emissão Atômica). Existem várias maneiras de preparar-se as amostras, e a mais comum é a digestão com ácido nítrico. Quando a concentração não atinge o limite de detecção pode-se fazer extrações, pré-concentrações, quelação e complexação (ATSDR, 2000).

Para a análise de cádmio em amostras ambientais também se utilizam as técnicas de EAA e EEA e a digestão com ácido nítrico. As coletas são feitas com filtros de fibra de vidro e filtros de membranas. Outras técnicas também têm sido usadas para análises de cádmio, como espectrometria de absorção atômica por forno de grafite etc. As TABELAS 29 e 30 resumem alguns parâmetros de análise ambiental e biológica do cádmio.

TABELA 29 – Principais métodos adotados para a análise de cádmio e seus compostos em ar

Referência/ Última revisão	Coleta	Método	Limite de detecção	Precisão	Exatidão
Método NIOSH 7300/ 1994	Coleta em filtro de membrana éster-celulose 0,8 mm Fluxo: 1 a 3 L/min Volume: mínimo, 25 L máximo, 1.500 L a 0,1 mg/cm ³	EAA	0,05 mg/amostra	0,05 (3 a 23 mg/amostra)	± 13,23%
Método NIOSH 7048/ 1994	Coleta em filtro de membrana éster-celulose 0,8 mm Fluxo: 1 a 4 L/min Volume: mínimo, 13 L Máximo, 2.000 L; a 0,2 mg/cm ³ poeiras; 0,1 mg/cm ³ fumos	EEA-ICP	1,0 mg por amostra	0,032 2,5mg/filtro) 0,02 (1.000 mg/filtro)	Não determinada
Método OSHA ID 189/1992	Coleta em filtro de membrana mista éster-celulose 0,8 mm Fluxo: 2,0 L/min Volume recomendado: 960 L	EAA	2,5 a 10 µg/m ³ para 400 L de ar amostrado	-	-
		EEA-ICP	1,25 a 5,0 µg/m ³ para 60 L de ar amostrado	-	-
Método OSHA ID 125G/1991	Coleta em filtro de membrana mista éster-celulose 0,8 mm Fluxo: 2,0 L/min Volume recomendado: 480 L	EEA-ICP	0,14 µg para uma solução de 50 mL	-	-
				-	-
Método OSHA ID 206/1991	Coleta em filtro de membrana mista éster-celulose 0,8 mm Fluxo: 2,0 L/min Volume recomendado: 480 L	EEA-ICP	0,15 mg/mL	-	-
				-	-
Método OSHA ID 121/1985	Coleta em filtro de membrana mista éster-celulose 0,8 mm Fluxo: 2,0 L/min Volume recomendado: 480 a 960 L	EAA ou EEA	0,0002 mg/mL	-	-
Método APHA 311/1977		EAA	0,005 mg/m ³	-	-

TABELA 30 - Principais métodos adotados para a análise de cádmio e seus compostos em diferentes matrizes

Matriz	Referência /Última revisão	Coleta	Método	Limite de detecção	Precisão	Exatidão	Erro do Método %	Coefficiente de variação
Sedimento, solo, lodo	Método EPA 7130 /1986		EAA/ aspiração direta	0,005mg/L				
	Método EPA 7131/1986		EAA/ aspiração direta	0,1mg/L				
Urina	Método NIOSH 8310/1994	Volume: 50 a 200 mL em frasco de polietileno	ICP-EAA	0,1mg/ amostra	0,12	23,5		
Sangue e Tecido	Método NIOSH 8005/1994	Volume: 10 mL de sangue 1g de tecido	ICP-EAA	Sangue: 1 mg/100 g	Sangue: 1,1	Sangue: 22,2	NR	NR
				Tecido: 0,2 mg/g	Tecido: NR	Tecido: NR		



*A pintura, como
forma de
representação
artística, traduz
em todas as
épocas e
civilizações a
necessidade do
homem de
registrar objetos,
pessoas, lugares...
expressar idéias,
sentimentos...
provocar o
pensamento*

11

Gestão de resíduos

11.1 Gerenciamento

Como já foi focado no item 5.3, os resíduos de maior significado como potenciais contaminantes do solo, por seu alto teor em cádmio, são:

- resíduos sólidos da produção de metais não ferrosos;
- resíduos de manufatura de artigos contendo cádmio;
- resíduos de cinzas de incineradores.

Estes devem ser dispostos em locais capazes de imobilizar o mesmo e que previnam portanto, a contaminação de águas subterrâneas.

Outros resíduos sólidos que também contêm cádmio, mas em menores proporções, são:

- cinzas de combustão de combustíveis sólidos;
- resíduos de cimento;
- resíduo de lixo municipal;
- resíduo de esgoto.

Os resíduos de lixo municipais são importantes atualmente porquanto ainda não existe coleta eficiente de baterias Ni-Cd.

Os resíduos contendo cádmio possuem inúmeras regulamentações nos Estados Unidos com relação ao seu tratamento, armazenamento e disposição. A destruição térmica (incineração) de resíduos de cádmio não é recomendada (ATSDR, 1997; HSDB, 2000) por causa da alta sublimação dos seus óxidos (ATSDR, 1997). Há vários processos físico-químicos alternativos disponíveis para tratamentos de cádmio em efluentes líquidos, incluindo troca iônica, eletrólise, cimentação e adsorção. A precipitação com sulfitos e a troca iônica são utilizados como processos alternativos objetivando resíduos de baixas concentrações de cádmio em efluentes líquidos. A combinação de processos, por exemplo, primeiro precipitando o cádmio com hidróxido, seguido de uma precipitação

secundária com sulfito, tem sido a mais adotada. A técnica mais usual com sulfito, porém, traz muitos inconvenientes, como a formação de um precipitado coloidal, a toxicidade e o odor do gás sulfídrico, e a necessidade de se oxidar o resíduo de sulfito com a ocorrência de emissões.

O tratamento mais usado envolve a precipitação alcalina do cádmio com hidróxidos ou sais básicos. A remoção de certas espécies metálicas específicas durante a precipitação é dependente do pH, e alguns componentes dos efluentes podem influenciar a solubilidade do hidróxido de cádmio. Após a filtração, o lodo formado da conversão do cádmio solúvel em cádmio insolúvel pode ser depositado em aterros (UN. 1985, apud ASTDR, 1997).

Muitos resíduos de cádmio podem ser perdidos em tratamentos aeróbicos. Observa-se perda de cádmio em soluções salinas. A mobilidade do cádmio pode ser afetada devido às condições dos aterros, à presença de ácidos minerais, que tende a solubilizar os compostos de cádmio, à presença de aminas, que tendem a complexar os íons de cádmio. Resíduos que contêm ácidos minerais, cianetos, solventes orgânicos, e substâncias tipo aminas não podem ser aterradas com resíduos de cádmio (UN. 1985, apud ASTDR, 1997).

Como alternativa à disposição em aterros, sucatas metálicas e baterias contendo cádmio podem ser recicladas. Em laboratório, o método recomendado para recuperação de cádmio em pequenas quantidades de resíduos de óxido de cádmio é o uso de pequena quantidade de ácido nítrico para formar nitratos. A solução é evaporada em capela até formar uma pasta, então diluída em águas e saturada com gás sulfídrico. Depois da filtração, o precipitado é lavado, seco, e retorna para o uso (UN. 1985, apud ASTDR, 1997).

A TABELA 31 apresenta o tratamento, custo, incompatibilidades e características relevantes de alguns sais de cádmio, bem como os procedimentos em situações de emergência.

TABELA 31 – Tratamento, custo, incompatibilidade e procedimentos em situações de emergência para o cádmio

Substância	Tratamento/disposio	Custo*	Incompatibilidade	C s e
Cádmio CAS 7440-43-9	Para compostos de cádmio, adicionar soluo de metassilicato de sódio 0,125 g/mL  soluo de cádmio <0,45mg/mL. Um precipitado branco (silicato de cádmio) se forma imediatamente. Aqueça a mistura a 80°C por 15 minutos para completar a reao ¹ . Resfrie e filtre, descartando o filtrado na rede de esgoto e encaminhando o resíduo para o aterro industrial.	US\$ 0,0027/mL de soluo de metassilicato de sódio utilizada ⁴	Agentes oxidantes e metais ⁵	– e – c o
Iodeto de cádmio CAS 7790-80-9	1. Adicionar em excesso a soluo 125 mg/mL de metassilicato de sódio. Aquecer a 80°C por 15 minutos para completar a precipitao. Esfriar, filtrar, secar o resíduo e encaminhá-lo para o aterro industrial ¹ 2. 1g de resina amberlite IR-120 ou Dowex 50X8-100 para 40 ml de soluo contendo no máximo 1.000 ppm do metal. Misturar por 24 h, filtrar. O resíduo deve ser encaminhado para aterro industrial ²	1. US\$ 0,022/mL soluo 125mg/mL ⁴ 2. US\$ 0,0008/ml soluo (Cd < 1.000 ppm) ⁴	Quando aquecido se decompõe emitindo fumos tóxicos de cádmio ³	– q – s n

NOTA – CAS = número de registo no Chemical Abstract; Custo estimado calculado em dólar a partir de reagentes p.a. Aldrich;
 * teste para verificar a eficiência do tratamento para 2-mercaptaetanol: adicionar gotas de uma soluo de KI 10%, acidificar com HCl 1 M e adicionar gotas de uma soluo de amido (indicador) para verificar a presença de oxidante (colorao azul).

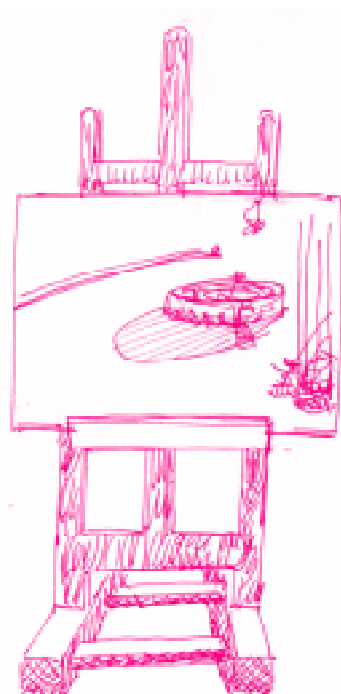
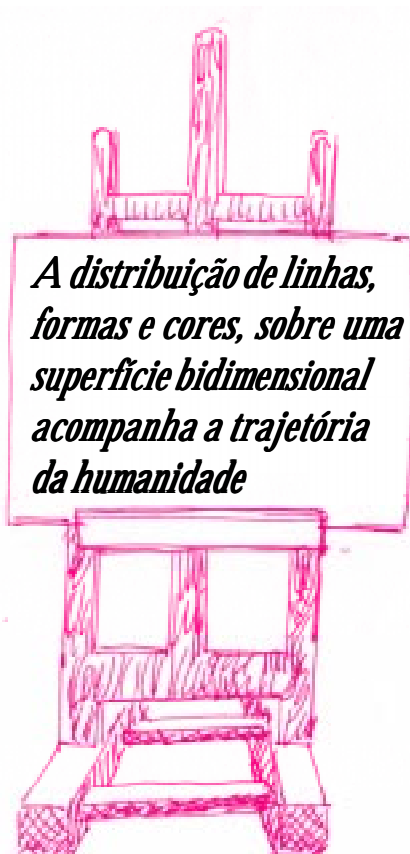
FONTES –¹ ARMOUR, 1996; ² LUNN, SANSONE, 1994; ³ LEWIS, 1992; ⁴ SYGMA-ALDRICH, 1999; ⁵ TOMES CPS, 1987-1999

11.2 Recuperação de solo

A técnica mais utilizada para remover o cádmio, bem como diversos agentes tóxicos de ambientes aquáticos, é a neutralização e precipitação do metal. Embora este processo seja efetivo, seu custo é alto. Uma alternativa menos dispendiosa, e também isenta de efeitos deletérios, é a utilização da resina Zeolita (aluminossilicato de sódio) cujo princípio é o de troca catiônica de cátions bivalentes pelo sódio, em água. Sendo assim, se presta para descontaminação do ambiente. JAMES, SAMPATH (1999), em experimento no qual estudaram o efeito de Zeolita na redução da toxicidade do Cd em água doce ao peixe *Oreochromis mossambicus* (tilápia), mostraram que 4 g/L da resina podem promover descontaminação satisfatória de águas poluídas com cádmio e reduzir sua toxicidade aos peixes e demais organismos aquáticos.

Há proposições de estações urbanas receptoras de água de chuva para remoção de cádmio e outros metais mediante tecnologia emergente para tratamento de águas residuárias (CARAPETO, PURCHASE, 2000).

Consta estarem sendo conduzidos, desde 1997, estudos sobre recuperação do solo da contaminação pelo cádmio e outros metais, por microrganismos, e sobre o papel de quelantes naturais em rios e mar. Todavia, não estavam ainda disponíveis na literatura consultada (ATSDR, 1997).



12

Conclusões e recomendações

O cádmio e seus compostos são considerados muito perigosos ao meio ambiente e à saúde do homem. Além da sua ecotoxicidade, são compostos que se acumulam na cadeia alimentar atingindo o homem em concentrações tais que, aliadas à cinética do metal, caracteristicamente lenta em termos de excreção, tornam-se altas devido ao caráter cumulativo que apresentam. São, portanto, capazes de causar danos irreversíveis à saúde humana.

São reconhecidos os seguintes riscos devido à exposição por inalação em ambiente de trabalho: danos aos rins, doenças obstrutivas de pulmão, rinites, microfraturas, descoloração dos dentes, etc. É considerado carcinogênico por diversas organizações.

A exposição crônica ambiental através da alimentação é muito conhecida devido à etiologia da doença Itai-Itai no Japão, durante a II Guerra Mundial, que foi associada ao consumo de arroz contaminado com cádmio.

O cádmio é visto, portanto, como um poluente importante e ubiqüitário. Tem sido revisado pela *International Register of Potentially Toxic Chemical of United Nations Environment Program* e, como resultado, foi incluído na lista de substâncias e processos considerados potencialmente perigosos à Terra (PLACHY, 1999).

Durante a última década, a pressão da legislação para reduzir ou eliminar o uso de cádmio cresceu em muitos países desenvolvidos.

Os Estados Unidos possuem muitas regulamentações que mostram esta tendência. O cádmio é um dos 11 metais, dentre 53 produtos químicos introduzidos na lista de produtos tóxicos, persistentes e biocumulativos (PBT, *Persistent and Bioaccumulative Toxic*) da EPA com meta de redução em 50% até 2005 (PLACHY, 1999). Acompanhando esta tendência, a EPA também estabeleceu limites para o Cádmio em descargas na água e na disposição de resíduos sólidos industriais, assim

como limitou as emissões. Estabeleceu níveis de contaminação máxima (MCL - *Maximum Contaminant Level*) para a água potável de 0,01 mg/L para cádmio e propôs como meta de nível de contaminação máxima também para a água potável (MCLG - *Maximum Contaminant Level Goal*) de 0,005 mg/L e ainda o MRL - Limite Máximo de Resíduos, que significa a ingestão diária que não signifique risco de aparecimento do efeito tóxico, no caso o dano renal expresso por proteinúria. No caso em apreço, foi determinado para a via oral 0,0002 mg/kg/dia e foi baseado, como já citado anteriormente, no trabalho de NOGAWA et al. (1989), apud ATSDR (1997). A FDA limita a quantidade de cádmio que pode ser usada em copos e pratos de cerâmica e, em corantes e alimentos, em 15 ppm (ATSDR, 2000).

A OSHA (*Occupational Safety and Health Administration*) estabeleceu uma média e um limite máximo de exposição de 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para poeiras e 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para fumos de cádmio em ambiente de trabalho. Devido ao reconhecimento de sua ação cancerígena, o NIOSH (*National Institute for Occupational Safety and Health*) recomenda que os controles dos ambientes sejam eficientes e devam reduzir a exposição abaixo do limite de quantificação do método analítico, ou seja, o menor possível tecnologicamente.

Os Estados Unidos possuem várias regulamentações e recomendações para controlar a contaminação pelo cádmio (ATSDR, 1997).

A seguir, citam-se algumas das mais importantes:

- [40CFR 257.3-5 (7/1/88)] - Limita o conteúdo de cádmio nos resíduos sólidos para aplicação sobre a superfície da Terra para a produção de alimentos;
- [40 CFR 227.6(3) (7/1/88)] - Não autorizadas descargas no oceano ou transporte de resíduos de materiais contendo cádmio;
- [40 CFR 401.15(3) seção 307(a)91 (7/1/88)] - Limita concentrações no efluente. Legislação sobre a conservação e a recuperação do meio ambiente;
- [40 CFR 261.24 (7/1/88)] - Caracteriza-se o resíduo sólido contendo cádmio pode ser ou não considerado perigoso quando sujeito ao procedimento de extração de toxicantes;

- [Emenda 52 FR 25942 (7/9/87)] - Trata do monitoramento de águas subterrâneas com vistas à verificação de contaminação por resíduo perigoso no solo.

No Continente Europeu, da mesma forma, há várias regulamentações e propostas emergentes. Em 1999, os países baixos, proibiram a utilização de cádmio como pigmento, corante, estabilizador e revestimento. O Governo austríaco adotou uma portaria semelhante em 1993 (propostas de diretiva CEE, 2001). A Comunidade Econômica Européia possui diversas restrições ao cádmio e ainda continua trabalhando em diretivas para harmonizá-las. A seguir, alguns exemplos dessas regulamentações e propostas:

- 500PC0347(02) - Proposta de diretiva do Parlamento Europeu e do Conselho relativa à restrição do uso de determinadas substâncias perigosas em equipamentos elétricos e eletrônicos;
- 383L0513 - Diretiva 83/513/CEE do Conselho, de 26 de setembro de 1983, relativa aos valores-limite e aos objetivos de qualidade para as descargas de cádmio;
- 85/613/CEE - Decisão do Conselho, de 20 de dezembro de 1985, relativa à adoção, em nome da Comunidade, de programas e medidas respeitantes às descargas de mercúrio e cádmio no âmbito da Convenção para a prevenção da poluição marinha de origem telúrica.

Dentre as propostas, destaca-se o retorno de produtos que contenham cádmio para o fabricante para posterior reciclagem, o que já constitui atividade obrigatória em várias partes do mundo, principalmente no que diz respeito às baterias de níquel, cádmio, mercúrio, chumbo. Também são de retorno obrigatório outros materiais elétrico - eletrônicos que contenham substâncias perigosas ao meio ambiente e ao homem, incluindo o cádmio, os quais já dispõem da mesma regulamentação que aquela referente às baterias.

Na Suíça entrou em vigor, em 1 de julho de 1998, portaria sobre a devolução e eliminação dos aparelhos elétricos e eletrônicos. Na Noruega foi adotada, em março de 1998, portaria sobre a devolução, reciclagem e eliminação dos equipamentos elétricos e eletrônicos descartados: (500PC0347(02) - Proposta de Diretiva do Parlamento Europeu e do

Conselho relativa à restrição do uso de determinadas substâncias perigosas em equipamentos elétricos e eletrônicos).

O Parlamento Japonês (Dieta) adotou, em maio de 1998, um projeto de lei relativo à reciclagem dos eletrodomésticos. Nos termos dessa lei, os varejistas são obrigados a proceder ao recolhimento dos televisores, frigoríficos, máquinas de lavar e aparelhos de ar condicionado entregues pelos consumidores. Estes aparelhos serão enviados aos fabricantes, que são responsáveis pelo seu tratamento posterior, em especial pela reciclagem. Os varejistas e os fabricantes cobram as taxas necessárias para cobrir o custo de reciclagem dos resíduos. Em Taiwan foi adotada uma portaria semelhante, que entrou em vigor em 1 de março de 1998.

No Brasil já existem diversas legislações e normalizações com relação ao controle ambiental e ocupacional do cádmio.

Relativas ao meio ambiente há, em nível federal, várias resoluções do CONAMA (CONAMA, 2001):

- Resolução CONAMA nº 257 de 30/06/99: devolução de baterias ao fabricante, importador ou distribuidor;
- Resolução CONAMA nº 20, 18/06/86: classificação das águas e estabelece indicadores específicos, de modo a assegurar seus usos preponderantes;
- Resolução CONAMA nº 264, 26/08/99: definição de procedimentos, critérios e aspectos técnicos específicos de licenciamento ambiental para coprocessador de resíduos em fornos rotativos de clínquer, para fabricação de cimento.

O Ministério da Saúde emitiu Portaria nº 1469, de 29 de dezembro de 2000 que estabelece os procedimentos e responsabilidade relativa ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências, onde o cádmio possui um VMP (Valor Máximo Permitido) de 0,005 mg/L como padrão de potabilidade para substâncias químicas que representam riscos à saúde.

Em acordo com a Resolução CONAMA nº 257 de 30/06/99: devolução ao fabricante ou importador ou distribuidor de baterias, a Secretaria da Fazenda do Estado instituiu Portaria CAT-17, de 19/03/2001

que dispõe sobre coleta, armazenagem e remessa de pilhas e baterias usadas pelos postos de arrecadação, que considera como sendo local circunscrito a um estabelecimento ou existente em área comum, por exemplo, shopping e feiras (MF, 2000).

A legislação brasileira com relação ao cádmio ainda carece de ações sistemáticas mais efetivas, porém trata-se de legislações recentes, cuja fiscalização e prática ainda são deficientes. O controle do meio ambiente, da saúde da população em geral e dos trabalhadores passa por legislações eficientes e que sejam praticadas, além da conscientização da sociedade sobre os danos à sua saúde e ao meio ambiente que um agente tóxico pode causar. Neste sentido, campanhas educativas são de alto valor social na informação sobre a legislação, e pressão da sociedade para o seu cumprimento.

Referências bibliográficas

[ACGIH] American Conference of Governmental Industrial Hygienists. **Guide to occupational exposure values**. Cincinnati, 2000.

ARANHA, S.; NISHIKAWA, A. M.; TAKA, T.; SALIONI, E. M. C. Níveis de cádmio e chumbo em fígado e rins de bovinos. **Rev. Inst. Adolfo Lutz**, v. 54, n. 1, p. 16-20, 1994.

ARMOUR, M. A. **Hazardous laboratory chemicals**: disposal guide. Boca Raton: CRC Press, 1996.

[ATSDR] Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological profile for cadmium**. Atlanta: ATSDR, 1997. 347 p.

AVELAR, W. P.; ROMA, F.; LONGO, L. L. Poluição por metais pesados na bacia do Sapucaí-Mirim (nordeste do Estado de São Paulo, Brasil), pela indústria do couro. **Arq. Biol. Tecnol.**, v. 40, n. 1, p. 205-212, 1997.

BERTI, W. R.; JACOBS, L. W. Heavy metals in the environment. Distribution of trace elements in soil from repeated sewage sludge applications. **J. Environ. Qual.**, v. 27, p. 1280-1286, 1998.

BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A.(Eds). **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto**. Jaguariúna: EMBRAPA, 2000

BOU-OLAYAN, A.; AL-MATTAR, S.; AL-YAKOOB, S.; AL-HAZEEM, S. **Marine Pollut. Bull.**, v. 30, n. 3, p. 211-214, 1995.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº 20**: estabelece a classificação das águas e os níveis de qualidade exigidos. Disponível em: <<http://www.mma.gov/port/conama/res/res86/res2086.html>>. Acesso em: 10 mar. 2001.

_____. **Resolução CONAMA n° 257**: estabelece devolução de baterias ao fabricante ou importador ou distribuidor a classificação das águas e os níveis de qualidade exigidos. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br:80/port/conama/res/resol99/257.html>>. Acesso em: 10 mar. 2001.

_____. **Resolução CONAMA n° 264**: estabelece definição de procedimentos, critérios e aspectos técnicos específicos de licenciamento ambiental para coprocessador de resíduos em fornos rotativos de clínquer, para fabricação de cimento devolução de baterias ao fabricante ou importador ou distribuidor a classificação das águas e os níveis de qualidade exigidos. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br:80/port/conama/res/resol2000/resols2000.html>>. Acesso em: 10 mar. 2001.

_____. Ministério da Saúde. Portaria n° 1469, de 29/12/00. Estabelece os procedimentos e responsabilidade relativa ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade e dá outras providências. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 19 jan. 2001.

_____. Ministério do Trabalho. **Portaria n° 3214, de 8 de junho de 1978**. NR 9, NR 15. Disponível em: <http://www.mte.gov.br/sit/nrs/nrs_idx.htm>. Acesso em: 12 abr. 2001

CARAPETO, C.; PURCHASE, D. **Distribution and removal of cadmium and lead in constructed wetland receiving urban runoff**. Bull. Environ. Contam. Toxicol., v. 65, p. 322-29, 2000.

CASINI, S.; DEPLEDGE, M. H. Influence of copper, zinc and iron on cadmium accumulation in the Talitrid Amphipod, *Platochestia platensis*. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.**, v. 59, p. 500-506, 1997.

CAURANT, F.; BUSTAMANTE, P.; BORDES, M.; MIRAMAND, P. Bioaccumulation of cadmium, copper and zinc in some tissues of three species of marine turtles stranded along French Atlantic coasts. **Marine Poll. Bull.**, v. 38, n. 12, p. 1085-1091, 1999.

COMUNIDADE ECONÔMICA EUROPÉIA. [CEE 85/613/CEE] **Decisão do Conselho, de 20 de Dezembro de 1985, relativa à adoção, em nome da Comunidade, de programas e medidas respeitantes às descargas de mercúrio e cádmio no âmbito da Convenção para a prevenção da poluição marinha de origem telúrica**. Disponível em: <http://europa.eu.int/eur-lex/pt/lif/dat/1985/pt_385D0613.html>. Acesso em: 12 maio, 2001.

_____. [CEE 383L0513] **Directiva 83/513/CEE do Conselho, de 26 de setembro de 1983, relativa aos valores-limite e aos objectivos de qualidade para as descargas de cádmio.** Disponível em: <http://europa.eu.int/eur-lex/pt/lif/dat/1983/pt_383L0513html>. Acesso em: 12 maio, 2001.

_____. [CEE 500PC0347(02)] **Proposta de diretiva do Parlamento Europeu e do Conselho relativa à restrição do uso de determinadas substâncias perigosas em equipamentos elétricos e eletrônicos.** Disponível em: <<http://europa.eu.int/eur-lex>>. Acesso em: 12 maio, 2001.

BOLDRINE, C. V.; PEREIRA, D. N. **Bioacumulação de metais pesados em peixes da baía de Santos e estuários de Santos e São Vicente.** São Paulo: Cetesb, 1985. 15 p.

EYSINK, G. J.; PADUA, H. B.; BERTOLETTI, S. A. E. P. **Estudo emergencial dos níveis de contaminação por metais pesados na água, sedimentos e peixes do reservatório das Pedras.** São Paulo: Cetesb, 1985. 15 p.

DE CONTO CINIER, C.; PETIT-RAMEL, R.; FAURE, R.; BORTOLATO, M. Cadmium accumulation and metallothionein biosynthesis in *Cyprinus carpio* tissues. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.**, v. 61, p. 793-799, 1998.

[DNPM] DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. **Cadmium.** Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/suma2000/CADMIO.doc>>. Acesso em: 6 mar. 2001.

_____. **Informe mineral.** Brasília: Diretoria de Desenvolvimento e Economia Mineral/Divisão de Economia Mineral, 1999.

DUDKA, S.; MILLER, W. P. Accumulation of potentially elements in plants and their transfer to human food chain. **J. Environ. Sci. Health**, v. B34, n. 4, p. 681-708, 1999.

GONÇALVES, R. Empresa de Itaguaí causa desastre ecológico. **O Globo**, Rio de Janeiro, p. 12-13, 24 dez. 1996.

GOYER, R. A.. Toxic effects of metals. In: KLAASEN, C.D. **Casarett & Doull's toxicology.** The basic science of poisons. 5th ed. New York: Mc. Graw Hill, 1996. p. 691-736

GROSSI, M. G. L. **Avaliação da qualidade dos produtos obtidos de usinas de compostagem brasileiras de lixo doméstico através de determinação de metais pesados e substâncias orgânicas tóxicas.** 1993. 222 f. Tese (Doutoramento) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

[HAZARDTEXT] HAZARD MANAGEMENT. Cadmium. In: TOMES CPSTM SYSTEM. **Toxicology, occupational medicine and environmental series.** Englewood: Micromedex, 2000. CD-ROM.

HEITZMANN Jr, J. F. **Alterações na composição do solo nas proximidades de depósitos de resíduos domésticos na bacia do rio Piracicaba, São Paulo, Brasil.** São Paulo: Associação Brasileira de Geologia e Engenharia, 1999. (Síntese de tese n. 9).

[HSDB] HAZARDOUS SUBSTANCE DATA BANK. Cadmium. In: TOMES CPSTM SYSTEM. **Toxicology, occupational medicine and environmental series.** Englewood: Micromedex, 2000. CD-ROM.

HUTCHISON, F.; WAI, C. M.; JERNEGAN, M.; HICKS, W.; E LONG, R. Distribution of cadmium, lead and zinc in soil around two phosphate processing plants in Pocatello, Idaho. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.**, v. 22, p. 426-429, 1979.

HUTTON, M. **Evaluation of the relationships between cadmium exposure and indicators old kidney function.** London: University of London, Chelsea College, Monitoring and Assesment Research Center, 1983. 46 p. (MARC Report Number 29).

_____; SYMON, C. The quantities of cadmium, lead, mercury and arsenic entering the U.K. environment from human activities. **Sci. Total Environ.**, v. 22, p. 411-416, 1986.

[IARC] INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. **Monographs on cancer risks.** Beryllium, cadmium, mercury, and exposures in the glass manufacturing industry. Lyon, 1994. v. 58, 444 p.

[ILO] INTERNATIONAL LABOUR OFFICE. **Encyclopaedia of occupational health and safety.** Geneva, 1998. CD-ROM.

JAMES, R.; SAMPATH, K. Effect of zeolite on the reduction of cadmium toxicity in water and freshwater fish, *Oreochromis mossambicus*. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.**, v. 62, p. 222-29, 1999.

KOLLER, L. D. Cadmium. In: ZELIKOFF, J. T.; THOMAS, P. T. **Immunotoxicology of environmental and occupational metals.** London: Taylor & Francis, 1998. p. 41-61.

LEWIS, R. J. **Sax's dangerous properties of industrial materials.** 8th. ed. New York: Van Nostrand Reinhold, 1992.

LIANG, Y.; CHEUNG, R. Y. H.; WONG, M. H. Reclamation of wastewater for polyculture of freshwater fish: bioaccumulation of trace metals in fish. **Wat. Res.**, v. 33, n. 11, p. 2690-2700, 1999.

LIST of MAK and BAT Values 1996. Commission for the Investigation of Health Hazards of Chemical Compounds in the Work Area. **Maximum concentrations and biological tolerance values at the workplace**. Weinheim: Wiley-VCH. Report N°. 32.

LÓPEZ ALONSO, M.; BENEDITO, J. L.; MIRANDA, M.; CASTILLO, C.; HERNÁNDEZ, J.; SHORE, R. F. Arsenic, cadmium, lead, copper and zinc in cattle from Galicia, NW Spain. **Sci. Total Environ.**, v. 246, p. 237-248, 2000.

LUNN, G.; SANSONE, E. B. **Destruction of hazardous chemicals in the laboratory**. 2nd. ed. New York: John Wiley & Sons, 1994.

MACHADO, L. M.; BEBIANNO, M. J.; BOSKI, T.; MOURA, D. M. Trace metals on the Algarve coast, II: Bioacumulation in mussels *Mytilus galloprovincialis* (Lamarck, 1819). **Bol. Inst. Esp. Oceanogr.**, v. 15, n. 1-4, p. 465-471, 1999.

[MEDITEXT] MEDICAL MANAGEMENT. Cadmium. In: TOMES CPS TM SYSTEM. **Toxicology, occupational medicine and environmental series**. Englewood: Micromedex, 2000. CD-ROM.

[NIOSH] NATIONAL INSTITUTE OF OCCUPATIONAL AND SAFETY HEALTH. **Manual of analytical methods**. 4ed. Washington; 1994. Disponível em: <<http://www.cdc.gov/niosh/nmam/method-b.html>>. Acesso: 3 abr. 2001.

[NJFS] NEW JERSEY HAZARDOUS SUBSTANCE FACT SHEETS. Right to Know Program. New Jersey Department of Health, Trenton, New Jersey. **Cadmium**. Englewood: Micromedex, 2001. CD-ROM.

NRIAGU, J. O. Global inventory of natural and anthropogenic emissions of trace metals to the atmosphere. **Nature**, London, v. 279, p. 409-411, 1979.

_____; PACYNA, J. M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. **Nature**, London, v. 333, p. 134-139, 1988.

[OECD] ORGANIZATION FOR ECONOMIC COOPERATION AND DEVELOPMENT. **Risk Reduction Monograph No. 5: Cadmium**. OECD Environment Directorate, Paris, France, 1994.

[OHM/TADS] OIL AND HAZARDOUS MATERIALS TECHNICAL ASSISTANCE DATA SYSTEM. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C. **Cadmium**. Englewood: Micromedex, 2001. CD-ROM.

OKADA, A. I.; SAKUMA, A. M.; MAIO, F. D.; DOVIDAUSKAS, S.; ZENEBON, O. **Avaliação dos níveis de chumbo e cádmio em leite em decorrência de contaminação ambiental na região do Vale do Paraíba, Sudeste do Brasil.** Revista de Saúde Pública, v. 31, n. 2, p. 140-143, 1997.

[OSHA] ORGANIZATION SAFETY AND HEALTH ADMINISTRATION. **Manual of analytical methods.** Disponível em: <<http://www.oshaslc.gov/dts/sltc/methods/index.html>>. Acesso em: 3 abr. 2001.

PLACHY, J. U. S. **Cadmium.** U.S. Geological Mineral Yearbook, 1999. p. 151-158.

RAHLENBECK, S.I.; BURBERG, R.; ZIMMERMANN, R. D. **Lead and cadmium in ethiopian vegetables.** Bull. Environ. Contam. Toxicol., v. 62, p. 30-33, 1999.

ROMÉO, M.; SIDOUMOU, Z.; GNASSIA-BARELLI, M. Heavy metals in various molluscs from the Mauritanian Coast. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.**, v. 65, p. 269-276, 2000.

SÃO PAULO (Estado). Secretaria da Fazenda. Instituiu Portaria CAT-17, de 19/03/2001: Pilhas e baterias usadas – coleta, armazenamento e remessa, pelos shopping e feiras. **Diário Oficial do Estado de São Paulo**, São Paulo, SP, 20 mar. 2001.

SIERRA, J.; MONTSERRAT, G.; MARTÍ, E.; GARAU, M. A.; CRUAÑAS, R. Contamination levels in the soils affected by the flood from Aznalcóllar (Spain). **Soil Sediment Contam.**, v. 9, n. 4, p. 311-329, 2000.

SVOBODA, L.; ZIMMERMANNOVÁ, K.; KALAC, P. Concentrations of mercury, cadmium, lead, and copper in fruiting bodies of edible mushrooms in an emission area of a copper smelter and a mercury smelter. **Sci. Total Environ.**, v. 246, p. 61-67, 2000.

SYGMA-ALDRICH QUÍMICA BRASIL. **Aldrich:** catalog of handbook of fine chemicals 1998-1999. São Paulo: Aldrich Chemical, 1998.

TAVARES, T. M. **Avaliação de efeitos das emissões de cádmio e chumbo em Santo Amaro, Bahia.** 1990. 273 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

TEVES, M. L. U. **Lixo urbano contaminação por resíduos de tintas e vernizes.** São Paulo: Fundacentro, 2001.

TOLEDO, M.; SAKUMA, A. M.; PREGNOLATTO, A. **Aspectos da contaminação por cádmio em produtos do mar coletados no estuário de Santos, baía da Guanabara e baía de Todos os Santos.** Rev. Inst. Adolfo Lutz, v. 43, n. 1/2, p. 15-24, 1983.

TOMES CPS™ SYSTEM. **Toxicology, occupational medicine and environmental series**. Englewood: Micromedex, 1987-1999. CD-ROM.

TSUCHIYA, K. (Ed.). **Cadmium studies in Japan**: a review. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier Science, 1978. 376 p.

U.S. GEOLOGICAL SURVEY. **Mineral commodity summaries**. Disponível em: <<http://geo-nstdi.er.usgs.gov/metadata/mineral/mcs/metadata.html>>. Acesso em: 11 mar. 2001.

[USEPA] UNITED STATE ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Drinking water standards and health advisories**. Washington, 2000.

_____. **Tests methods for evaluating solid wastes**. Physical/chemical methods. SW-846 on line. Washington, 1986. Disponível em: <<http://www.epa.gov/SW-846>>. Acesso em: 30 abr. 2001.

[WHO] WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Cadmium**. Geneva, 1992. (Environmental Health Criteria 134).

_____. **Copper**. Geneva, 1998. (Environmental Health Criteria 200).

_____. **Evaluation of certain food additives and contaminants**. Geneva, 1993. (WHO Technical Reports Series, No. 837).

_____. **Monitoring of chemical exposure in workplace**. Geneva, 1996. (Occupational Health for All. Biological).

WILSON, B. Cadmium-market trends and influences. In: INTERNATIONAL CADMIUM CONFERENCE, 6., 1988, London. **Proceedings...** London: Cadmium Association, 1988. p. 9-16.

