

Equilíbrio Químico de Sais Pouco Solúveis e o Caso Celobar®

Jeosadaque J. Sene, Luis Nelson Prado Castilho, Luis Rogério Dinelli e Keila Bossolani Kiill

Carbonato de bário é um exemplo de sólido cujo ânion formado pela ionização de um ácido fraco torna-o solúvel em meio de ácido clorídrico. A intoxicação de vários indivíduos com bário há alguns anos deveu-se ao emprego indevido desse sal em exames de contraste. Geralmente, é utilizado um contraste comercial para exames radiológicos que consiste em uma suspensão aquosa de sulfato de bário insolúvel no suco gástrico. Entretanto, a contaminação de um lote do produto com carbonato de bário ocasionou a morte de dezenas de pessoas. Neste artigo, a relação entre a solubilidade de ambos os sais e suas constantes de solubilidade é demonstrada e discutida. Um experimento utilizando tripas de celofane demonstra como íons Ba^{2+} em solução migram para a corrente sanguínea, causando a intoxicação.

► equilíbrio de sais pouco solúveis, contraste radiológico, Celobar® ◀

Recebido em 11/11/05, aceito em 21/9/06

Contrastes radiológicos são substâncias utilizadas em exames de diagnóstico por raios X, radiografias ou ressonância magnética. Essas substâncias são capazes de absorver os raios X, de modo que órgãos internos preenchidos pelo contraste tornam-se brancos no filme de raios X, realçando a imagem da estrutura do órgão. Isto cria a necessária distinção (contraste) entre o órgão examinado e os tecidos vizinhos. O contraste auxilia o médico a visualizar qualquer anomalia no órgão sob exame.

No decorrer do ano de 2003, um fato envolvendo a morte de pelo menos 23 pessoas e a intoxicação de dezenas de outras em vários Estados brasileiros chamou a atenção da mídia e da opinião pública brasileira. Investigações realizadas na época pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa) e pela Vigilância Sanitária do Rio de

Contrastes radiológicos são substâncias capazes de absorver os raios X, de modo que órgãos internos preenchidos pelo contraste tornam-se brancos no filme de raios X, realçando a imagem da estrutura do órgão

Janeiro junto ao laboratório Enila indicaram que o produto Celobar® - um contraste radiológico largamente utilizado em exames de enema opaco, radiografia de esôfago, estômago, intestinos e dos vasos da base do coração - teve a composição adulterada durante sua fabricação.

Sais como o sulfato de bário e o carbonato de bário são pouco solúveis em meio aquoso de pH neutro: aproximadamente $2,45 \text{ mg L}^{-1}$ ($1,05 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) e $17,8 \text{ mg L}^{-1}$ ($9,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. O Celobar® é uma suspensão aquosa de sulfato de bário de concentração 1 g mL^{-1} e a dosagem recomendada para adultos é de 30 mL . Considerando as baixas solubilidades citadas, em condições normais essa dosagem não seria suficiente para atingir a dose mínima letal de 2 a 3 mg de bário por quilo de tecido.

Por que, então, a contaminação

do Celobar® com o carbonato de bário provocou a morte de um número significativo de pessoas?

Apresentamos, a seguir, um procedimento experimental que ajuda a responder essa questão.

Material e reagentes

- Barbante
- Membrana semipermeável (tripa de celofane usada para fabricação de salsicha e lingüiça, encontrada em casas de embutidos)
- 3 espátulas (ou colheres de plástico pequenas)
- Proveta graduada ou seringa descartável de 50 mL
- 3 pipetas graduadas ou seringas descartáveis de 10 mL
- 3 béqueres de 50 mL (ou copos plásticos descartáveis transparentes)
- 2 béqueres de 100 mL (ou copos plásticos descartáveis transparentes)
- Béquer de 250 mL (ou copo plástico descartável transparente)
- Solução de ácido clorídrico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (ou ácido muriático)

a 10 %, encontrado em supermercados e lojas de materiais de construção)

- Cloreto de bário (BaCl_2)
- Carbonato de sódio (ou bicarbonato de sódio, encontrado em farmácias e supermercados)
- Sulfato de magnésio (ou Sal Amargo®, encontrado em farmácias e supermercados)

Preparo das soluções

Solução de cloreto de bário (BaCl_2)

Pese 1,25 g de cloreto de bário, transfira para um béquer de 100 mL e adicione 50 mL de água. Agite até a dissolução completa do sal.

Solução de carbonato

Pese 0,20 g de carbonato de sódio (Na_2CO_3) ou 0,16 g de bicarbonato de sódio (NaHCO_3), transfira para um béquer de 50 mL e adicione 25 mL de água. Agite até a dissolução completa do sal. Identifique como Solução 1.

Solução de sulfato de magnésio (MgSO_4)

Pese 1,20 g de sulfato de magnésio, transfira para um béquer de 100 mL e adicione 50 mL de água. Agite até a dissolução completa do sal. Identifique como Solução 2. Em seguida, transfira 25 mL desta solução para um outro béquer de 50 mL e reserve. Identifique como Solução 3.

Preparo das suspensões de carbonato de bário e sulfato de bário

Adicione 25 mL da solução de cloreto de bário à Solução 1 e os outros 25 mL à Solução 2. Agite e observe a formação de um precipitado branco em cada uma delas. Deixe as soluções em repouso por aproximadamente 15 minutos para a decantação dos precipitados. Em seguida, transfira, cuidadosamente, o líquido sobrenadante presente nos dois béqueres para o béquer de 250 mL (descarte), procurando conservar a maior massa possível

de sólido dentro dos mesmos.

Teste da solubilidade dos precipitados em meio ácido ($\text{HCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$)

Separe dois pedaços de 10 cm da membrana semipermeável (tripa de celofane) e feche uma das extremidades com o barbante. Transfira o precipitado do béquer identificado como Solução 1 para a primeira e o precipitado do béquer identificado como Solução 2 para a segunda. Adicione 20 mL da solução de $\text{HCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em cada uma das tripas e agite. Observe se ocorre a solubilização dos precipitados.

Evidência de que o bário livre chega à corrente sanguínea

Feche as membranas com o barbante e coloque cada uma em um béquer de 50 mL (identificados como 1 e 2), contendo 30 mL de água destilada (Figura 1). Espere por 10 minutos, agitando o líquido externo ocasionalmente. Em seguida, transfira 3 mL dos líquidos externos para dois tubos de ensaio (identificados como 1 e 2) e teste com 3,0 mL da solução de sulfato de magnésio reservada anteriormente (Solução 3).

Questões para discussão

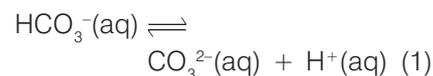
1) Em qual tubo ocorre a formação de um precipitado?

2) Quais os precipitados formados durante a realização do experimento?

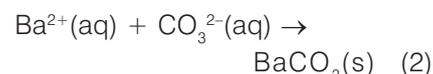
3) Qual o gás formado na dissolução do precipitado na presença de ácido clorídrico?

Discussão e conclusões

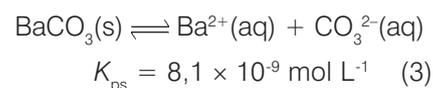
O conhecimento de que soluções de sais solúveis de carbonato e bicarbonato tendem a estabelecer um equilíbrio entre as espécies HCO_3^- e CO_3^{2-} é importante para se compreender a possibilidade da substituição do carbonato de sódio pelo bicarbonato de sódio comercial na preparação da Solução 1:



De acordo com o princípio de Le Chatelier, a adição dos íons de bário à Solução 1 e a consequente precipitação do carbonato de bário desloca o equilíbrio, produzindo novas quantidades do íon carbonato numa tentativa de restabelecer o equilíbrio em (1):



Por sua vez, todo sal, por menos solúvel que seja, mantém-se, em meio aquoso, em equilíbrio com os seus íons formadores conforme a equação 3.



O valor da constante do produto de solubilidade (K_{ps}) indica a extensão em que o soluto se dissolve em

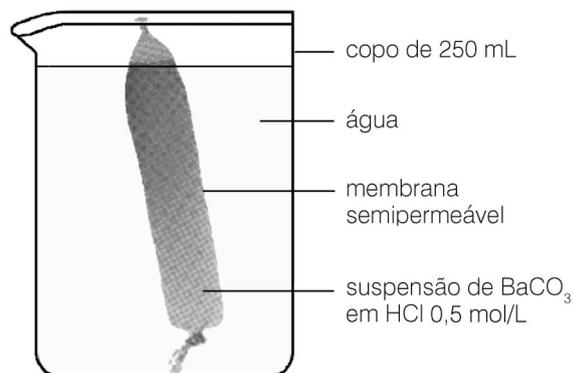
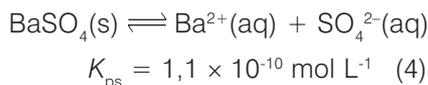


Figura 1: Esquema experimental para demonstração da passagem de Ba^{2+} através das membranas semipermeáveis do trato digestivo.

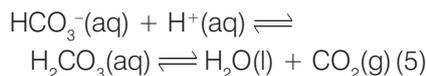
um dado solvente, nesse caso a água. A equação 4 representa o equilíbrio de solubilidade do sulfato de bário:



Precipitados de carbonato, assim como os de fosfato e sulfeto, entre outros, podem ser dissolvidos porque seus ânions são bases conjugadas de ácidos fracos e reagem com os íons hidrônios do ácido forte, regenerando o ácido fraco original. No caso do carbonato, CO_2 é liberado com excesso do ácido forte.

Ao se analisar a equação (3) conclui-se que uma quantidade, ainda que muito pequena, de íons carbonato está presente em solução, na presença do precipitado de carbonato de bário em meio aquoso. Quando se adiciona ácido clorídrico ao precipitado de carbonato de bário, os

íons carbonato reagem com os íons hidrônios, provenientes da dissociação do ácido forte, deslocando o equilíbrio representado na equação (1) para a esquerda. O íon HCO_3^- , por sua vez, pode também reagir com os íons hidrônios formando o ácido carbônico, que é instável e leva à formação do gás dióxido de carbono:



O consumo de íons carbonato, por sua vez, leva a um deslocamento para a direita do equilíbrio representado na equação (3), até a dissolução do precipitado.

O suco gástrico é constituído principalmente de ácido clorídrico, um ácido forte que ocasiona

a solubilização do carbonato de bário (Figura 2):

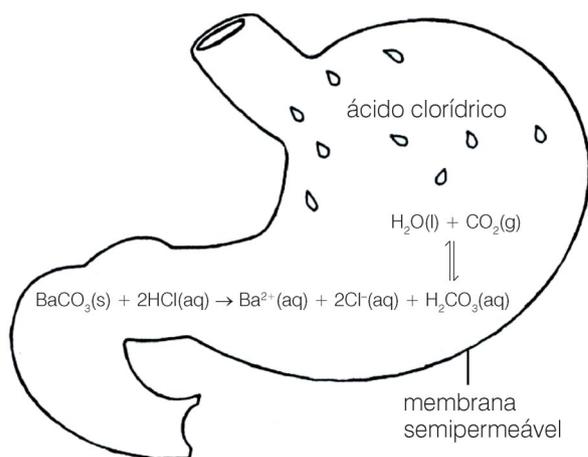
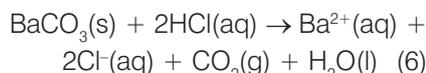


Figura 2: Representação de um estômago mostrando a secreção de ácido clorídrico e a solubilização do carbonato de bário.

A morte de pacientes que fizeram uso do contraste Celobar® contaminado foi provocada pela solubilização do carbonato de bário presente e a consequente absorção do cátion Ba^{2+} pelo organismo, conforme demonstrado pelos experimentos aqui propostos

Os íons Ba^{2+} , ao entrarem em contato com as membranas celulares do trato digestivo, passam para a corrente sanguínea e alcançam todos os órgãos do corpo humano, o que ficou evidenciado pela formação de um precipitado no tubo de ensaio 1, comprovando a solubilização do carbonato de bário (BaCO_3) pelo ácido clorídrico (HCl). O mesmo não acontece com o líquido externo pertencente à amostra (2) que continha uma suspensão de sulfato de bário, pois esta substância é pouco solúvel em meio ácido.

Assim, demonstra-se que a morte de pacientes que fizeram uso do contraste Celobar® contaminado foi provocada pela solubilização do carbonato de bário presente e a consequente absorção do cátion Ba^{2+} pelo organismo.

Jeosadaque J. Sene, licenciado em Química pela Fundação Educacional de Barretos, é mestre e doutor em Química Analítica pelo Instituto de Química de Araraquara da UNESP. **Luis Nelson Prado Castilho** é licenciado em Química e bacharelado em Química com Atribuições Tecnológicas pela Fundação Educacional de Barretos. **Luis Rogério Dinelli** (dinelli@feb.br), bacharel em Química, mestre e doutor em Química Inorgânica pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), é docente da FEB. **Keila Bossolani Kiill**, licenciada e bacharel em Química pela USP, mestre e doutoranda em Educação pela UFSCar, é docente da FEB.

Para saber mais

ATKINS, P. e JONES, L. *Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente*. Trad. I. Caracelli et al. Porto Alegre: Bookman, 2001.

Na Internet

<http://www.anvisa.gov.br/divulga/informes/2003/celobar/index.htm>

http://www.crq4.org.br/informativo/dezembro_2003/pagina04.php

Abstract: *Chemical Equilibrium of Low Solubility Salts and the Celobar® Case* – Barium carbonate is an example of a solid whose anion formed from the ionization of a weak acid makes it soluble in hydrochloric acid medium. The barium poisoning of several persons some years ago was due to the improper use of this salt in contrast exams. Commonly, in radiological exams a commercial contrast that consists of an aqueous suspension of barium sulfate insoluble in the gastric juice is used. However, the contamination of a lot of the product with barium carbonate caused the death of tens of persons. The relationship between the solubility of both salts and their solubility constants is demonstrated and discussed. An experiment using cellophane bowels demonstrates how Ba^{2+} ions in solution migrate to the bloodstream causing poisoning.

Keywords: equilibrium of low solubility salts, radiological contrast, Celobar®