

Sulfato de bário *versus* carbonato de bário: Um trágico equívoco de solubilidade

Barium sulfate versus barium carbonate: A tragic trouble of solubility

Eduardo Almeida Neves*

Regina Maria de Almeida Neves**

* Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos.

** Universidade Municipal de Ensino Superior de São Caetano do Sul – IMES.

RESUMO

Envenenamento seguido de morte de pessoas que ingeriram um sulfato de bário preparado em laboratório farmacêutico (em exames de Raios X), foram vítimas de produto contendo alguma porcentagem de carbonato de bário como contaminante. Tratamento por equilíbrio químico dos dados de solubilidade dos precipitados nas condições de acidez estomacal

mostrou que a presença do carbonato de bário causa um aumento de solubilidade de 19200 vezes em íons de bário, em comparação com a esperada pelo sulfato de bário puro.

Palavras chaves: sulfato de bário; carbonato de bário; envenenamento.

ABSTRACT

Poisoning followed by death of persons who have ingested a pharmaceutically barium sulfate (used in X-ray exams) were victimized by a product containing some percent of barium carbonate as a contaminant. A chemical equilibrium treatment for the solubility of the precipitates at the stomach acidity has shown that

the presence of barium carbonate causes an in of 19200 times the solubility in barium cations in comparison with that calculated for a pure barium sulfate.

Keywords: barium sulfate; barium carbonate; poisoning.

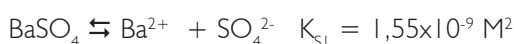
Em 2003 um fato chocante sensibilizou a opinião pública, conforme amplamente noticiado pelos meios de comunicação: um laboratório farmacêutico que produzia regularmente um fármaco contendo uma suspensão concentrada de sulfato de bário, BaSO_4 , teria provocado em pontos diversos do país a morte de mais de 20 pacientes que teriam ingerido o produto proveniente de um certo lote de produção recente. Por que isso aconteceu? A resposta veio logo: o produto encontrava-se contaminado com significativa percentagem de carbonato de bário, BaCO_3 . Seja por fins de barateamento do produto, ou por falta do sulfato de bário de especificação farmacêutica, importado da Alemanha, o certo é que o setor de produção da empresa acabou utilizando carbonato de bário puro, muito mais barato, importado da China ou, simplesmente, em mistura com o sulfato de bário.

O sulfato de bário, como se sabe, por conter um cátion volumoso de elemento pesado, o bário, é regularmente usado como elemento de contraste para exames do trato digestivo com raios X, sendo a pasta aquosa ingerida pelo paciente por ocasião do exame.

A toxidez do elemento bário é bem conhecida ⁽¹⁾, mas este sal, BaSO_4 , é muito pouco solúvel, sendo que a concentração de íons Ba^{2+} , em contato com o meio aquoso, como ocorre no estômago, não deve proporcionar níveis tóxicos deste elemento. O que aconteceria com o carbonato de bário se ingerido? Considerem-se a seguir alguns equilíbrios químicos envolvidos.

Solubilidade dos sais BaSO_4 e CaCO_3

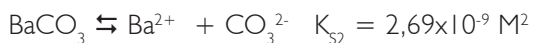
O sulfato de bário apresenta o seguinte equilíbrio de dissolução em meio aquoso, representado quantitativamente pelo produto de solubilidade, K_{S1} , a 25°C e força iônica 0,010 mol L⁻¹ ⁽²⁾:



A solubilidade S_1 desse precipitado é a raiz quadrada do produto de solubilidade, mostrando uma baixa solubilidade:

$$S_1 = (K_{S1})^{1/2} = 3,94 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

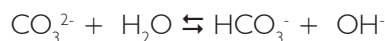
Para o carbonato de bário ⁽²⁾ o produto de solubilidade K_{S2} é da mesma ordem de grandeza do K_{S1} , bem como sua solubilidade S_2 , calculada pela raiz quadrada do produto de solubilidade K_{S2} :



$$S_2 = (K_{S2})^{1/2} = 5,19 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

Com base nos dados acima não haveria problema de toxidez com a simples substituição do BaSO_4 pelo BaCO_3 . Entretanto, os íons carbonato no equilíbrio estão sujeitos a

um pequena hidrólise, que resulta de um equilíbrio secundário K_w/K_2 , relação do produto iônico da água, $1,00 \times 10^{-14}$, com a segunda constante de ionização do ácido carbônico, $4,69 \times 10^{-11}$, definindo uma constante de hidrólise:



$$K_H = K_w/K_2 = 2,13 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

Um tratamento em aproximações sucessivas, com uso de um programa de computador, mostra que a simples solubilidade S_3 do carbonato de bário em suspensão aquosa, devido ao fenômeno de hidrólise, passa a ser superior à prevista pelo produto de solubilidade, triplicando-a:

$$S_3 = [\text{Ba}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] = 1,02 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

Mas no estômago o meio é ácido e a solubilidade fica consideravelmente aumentada porque intervém o equilíbrio adicional de protonação do íon carbonato para formar bicarbonato, resultando em um equilíbrio combinado do produto de solubilidade K_{S2} com a constante K_2 de ionização do ácido carbônico:



$$K' = K_{S2}/K_2 = 5,74 \times 10^1$$

Considerando o pH 2 do meio estomacal, ou seja, cerca de 0,010 mol L⁻¹ em ácido clorídrico, calcula-se pela constante K' do equilíbrio acima a seguinte solubilidade de uma suspensão de carbonato de bário:

$$S_4 = [\text{Ba}^{2+}] = [\text{HCO}_3^-] = 0,757 \text{ mol L}^{-1}$$

Esta solubilidade, comparada com a do sulfato de bário, S_1 , é cerca de 19000 vezes superior, provocando níveis tóxicos dos íons de bário no caso da troca do sulfato pelo carbonato:

$$S_4/S_1 = 1,92 \times 10^4$$

Cabe agora fazer uma observação quanto a presença de bário em alguns vegetais, comestíveis. Informa a literatura ⁽¹⁾ que a castanha do Pará (*Brazil nut*) contém cerca de 4 g/kg de bário! Certamente um teor que pode ser tóxico, a não ser que esteja em forma não assimilável, ou pouco assimilável. Isto nos sugeriu que fosse feito um estudo visando à especiação deste bário, ou seja, em que forma se encontra nesta castanha. Resultados preliminares que realizamos com esta castanha sugerem que o bário está inativado como tóxico na forma de sulfato de bário, inócuo.

Preparação do sulfato de bário

O BaSO_4 é a forma de pesagem de um processo clássico, gravimétrico, de determinação do íon sulfato, ainda em uso regular em muitos laboratórios oficiais de análise. É um dos

precipitados mais estudados, especialmente pela alta tendência a se contaminar por oclusão de cátions e ânions durante sua formação em meio aquoso^(3,4). Daí sua obtenção em condições de baixo erro analítico requerer meio ácido a quente, com íons sulfato predominantemente como HSO_4^- , seguido de processo de purificação dos cristais por longo tempo a quente, em contacto com as águas mães, pela assim chamada maturação de Ostwald.

Imaginando que uma indústria farmacêutica, dispendo de um carbonato de bário livre de traços de elementos tóxicos (Pb, Cd), desejasse preparar o sulfato de bário como elemento de contraste para raios X, o pior procedimento seria tentar reagir diretamente a suspensão do carbonato com ácido sulfúrico. No entanto, não sabemos se esse procedimento foi adotado por aquela indústria farmacêutica.

Assim preparado, o produto inevitavelmente ocluiria quantidades potencialmente tóxicas do carbonato de bário, capazes de reagir com o ácido clorídrico do estômago em lento processo de maturação do sólido.

A maneira correta seria seguir procedimento parecido com o que se faz no processo gravimétrico. Assim, a primeira etapa consistiria em dissolver o carbonato de bário em algum excesso de ácido clorídrico. A seguir, a solução ácida, a quente, seria precipitada com a quantidade estequiométrica de ácido sulfúrico, ou ligeiro excesso, permanecendo o sólido por pelo menos duas horas em contato com as águas mães para ocorrer a maturação de Ostwald, com o crescimento dos cristais e descontaminação por perda de espécies ocluídas como o BaCl_2 . Só então se faria a separação, lavagem e secagem do sólido.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Berman E. Toxic Metals and their Analysis. Londres: Heyden & Son Ltd.; 1980, p. 44.
2. Martell AE, Smith RM, Motekaitis RJ, NIST Critically Selected stability constants of metal complexes". Database, versão 4.0, N.York, 1997.
3. Kolthoff IM, Sandell EB, Textbook of quantitative inorganic analysis", New York: The MacMillan Co.; 1952, p.322.
4. Jeffery GH, Basset J, Mendham J, Denney RC, "Vogel's textbook of quantitative chemical analysis". Londres: Longman Scientific & Technical; 1989, p.417.

Correspondência para / *correspondence to*:

Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos
Via Washington Luís, km 235, CEP 13562-905 – São Carlos – SP