Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

"Aspectos da qualidade da água potável de Ribeirão Preto - SP"

Cristina Penna Crispim

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Ciências, Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO - SP

2013

Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

"Aspectos da qualidade da água potável de Ribeirão Preto - SP"

Cristina Penna Crispim

Orientadora: Profa. Dra. Maria Lúcia Arruda de Moura Campos

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Ciências, Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO - SP

2013

FICHA CATALOGRÁFICA

Crispim, Cristina Penna
Aspectos da qualidade da água potável de Ribeirão Preto. Ribeirão Preto, 2013.

84 p. : il. ; 30cm

Dissertação de Mestrado, apresentada à Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP – Área de concentração: Química.

Orientadora: Campos, Maria Lúcia Arruda de Moura.

1. Fluorose. 2. Toxicidade. 3. Fluoreto. 4. Ferro. 5. Chumbo.

Nome: CRISPIM, Cristina Penna

Título: “Aspectos da qualidade da água potável de Ribeirão Preto”

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Ciências, Área: **Química**

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Dedico essa dissertação aos meus pais, Silvio e Myriam, por não serem meus heróis e sim meus exemplos, além de serem os maiores incentivadores do meu crescimento profissional e, principalmente, pessoal.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Silvio e Myriam, e aos meus irmãos, Wesley e William, por sempre serem meu ponto de apoio, conforto, compreensão, amor e motivação.

À minha orientadora, Lúcia Campos, pelo ótimo convívio, amizade, compreensão e por todo conhecimento e aprendizado adquirido ao longo desta gratificante jornada.

Às minhas amigas-irmãs, Elisabeth e Carla, pela duradoura amizade que nem o tempo, à distância e a falta de tempo são capazes de abalar.

À minha amiga, Kátia, por ter sido uma família durante 3 anos e por ainda hoje representar isso, por todas as boas lembranças e por todo o incentivo.

Ao Fernando pela sua extrema curiosidade, pelos bons momentos compartilhados, atenção, paciência e carinho.

Aos meus amigos e companheiros de laboratório, Ana Carolina, Caroline, Fernanda, Fernando, Leila, Roberta, Rômulo, Thalita e Ulisses, por todas as risadas, brincadeiras, lanches e por tornar o trabalho, até mesmo nos momentos mais difíceis, mais divertido e prazeroso.

À Tahuana, Andressa e a técnica Júnia Ramos pela colaboração nas minuciosas e numerosas coletas de amostras. E também à Andressa Guerra por todas as longas horas divertidas que passamos durante a aplicação dos questionários.

À Prof^{a}. Dr^{a}. Raquel Fernanda Gerlach da Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto, pelo apoio técnico e pelas valiosas discussões durante o andamento deste projeto.

À Prof^{a}. Dr^{a}. Márcia A. M. S. Veiga, ao técnico Cláudio Roberto Neri e Flávio “Xicó”, pelo auxílio com as análises utilizando-se o ET AAS.

Ao Prof. Dr. Fernando Barbosa Júnior e a técnica Vanessa Cristina de Oliveira Souza, da Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, pelas análises no ICP-MS.

À Metrohm-Pensalab pela disponibilização do cromatógrafo iônico.

Aos técnicos Cláudio Roberto Neri e Valdir Roberto Balbo pelo auxílio e suporte no laboratório.

Ao Maximiliano Salles Scarpari, Instituto Agronômico de Campinas, pelos dados de temperatura da cidade de Ribeirão Preto fornecidos.

A todas as pessoas que participaram direta ou indiretamente do meu processo de crescimento e desenvolvimento profissional até este momento.

A Capes e ao CNPq pelo apoio financeiro cedido.

RESUMO

A cidade de Ribeirão Preto é abastecida com água proveniente do Aquífero Guarani, sendo apenas fluoretada e clorada antes da distribuição. O objetivo desse trabalho foi avaliar a qualidade da água que a população está consumindo com relação às concentrações de fluoreto, chumbo e ferro. Além disso, foi investigada se a concentração de ferro poderia ser utilizada como marcadora da contaminação por chumbo na água potável. Foram investigadas 145 residências de 4 bairros antigos de Ribeirão Preto (casas com mais de 40 anos), havendo pelo menos uma criança moradora por residência. Um bairro novo (menos de 10 anos) foi escolhido para controle. Amostras de água foram coletadas na torneira da cozinha e do quintal, sendo a 1ª alíquota coletada após pelo menos 6 h de estagnação e a 2ª alíquota após 5 minutos de escoamento. A concentração dos íons fluoreto foi determinada por eletrodo combinado íon-seletivo e cromatografia iônica; chumbo por ET AAS e ICP-MS; e ferro por espectrofotometria. As concentrações de fluoreto nas amostras (n = 281) variaram de 0,052 a 1,01 mg L^{-1}. Considerando apenas 1 algarismo significativo e as amostras provenientes da cozinha, observou-se que 30% das casas estiveram fora do padrão de potabilidade estabelecido pela Resolução SS-65 (2005), isto é, de 0,6 a 0,8 mg L^{-1}. Considerado 2 algarismos, essa percentagem passou para 45%. Um baixo consumo de fluoreto pelas crianças pode não prevenir eficientemente a formação de cáries, enquanto que concentrações elevadas podem levar à fluorose dentária. As concentrações de chumbo variaram de 0,025 a 58,4 µg L^{-1} (n = 562), sendo que a concentração máxima permitida pela Portaria 2.914 (Ministério da Saúde) é de 10,0 µg L^{-1}. Para todas as casas avaliadas, as concentrações de chumbo na água da torneira da cozinha não ultrapassaram 5,00 µg L^{-1}, caracterizando um baixo risco de contaminação por chumbo por essa via. Para 2 alíquotas de água coletadas na torneira do quintal, a concentração de chumbo ultrapassou o limite tolerável para chumbo, porém, o uso dessa água para ingestão é pouco usual. Possivelmente a contaminação observada seja oriunda da própria torneira e outras partes metálicas, pois após escoamento da água por 5 minutos, a concentração de chumbo caiu dentro dos valores permitidos. As concentrações de ferro variaram de 13,40 a 4.119 µg L^{-1} (n = 189; 1ª alíquota), sendo a concentração máxima permitida de 300 µg L^{-1} (Portaria 2.914). Em 4 casas a água do quintal apresentou concentração superior a permitida, mas na água da cozinha a concentração foi de 8 a 66 vezes menor. Isso indica que a torneira do quintal pode ser uma grande fonte de contaminação de ferro. Apesar do coeficiente de correlação linear entre a concentração de ferro e chumbo na água ser estatisticamente significativo (r = 0,410; n = 184), essa correlação foi relativamente baixa para sugerir o uso do ferro como marcador da contaminação por chumbo.

ABSTRACT

The city of Ribeirão Preto is supplied with water from the Guarani Aquifer, that is only fluoridated and chlorinated before distribution. The objective of this study was to evaluate the quality of drinking water that the population is consuming with respect to the concentrations of fluoride, lead and iron. Furthermore, it was investigated if the concentration of iron could be used as a marker to infer lead contamination in drinking water. We investigated 145 residences with more than 40 years of age in 4 districts of Ribeirão Preto, with at least one resident child. One new district (less than 10 years) was selected as a control group. Water samples were collected from the kitchen and the yard taps. The 1st aliquot was collected after at least 6 h of stagnation and the 2nd after leaving the water running for 5 minutes. The concentration of fluoride ions was determined by combined ion-selective electrode and ion chromatography; lead by ET AAS and ICP-MS; and iron by spectrophotometry. The fluoride concentrations in the samples varied from 0.052 to 1.01 mg L^{-1} (n = 281). Considering only 1 significant digit and the kitchen samples, it was observed that 30% of the homes did not attend the legislation for fluoride in drinking water (Resolution SS-65, 2005), that is, from 0.6 to 0.8 mg L^{-1}. Considering 2 significant digits, this percentage increased to 45%. A low intake of fluoride by children cannot effectively prevent the formation of dental caries, while high concentrations can cause dental fluorosis. Lead concentrations ranged from 0.025 to 58.4 µg L^{-1} (n = 562), and the maximum permited by the law 2,914 (Ministry of Health) is 10.0 µg L^{-1}. For all homes investigated, lead concentrations from the kitchen's tap water did not exceed 5.00 µg L^{-1}, showing there is a low risk of lead contamination through this pathway. For 2 aliquots of water collected from the yard's tap, the concentration of lead exceeded the tolerable limit, however, the use of this water for ingestion is unusual. Possibly this contamination might come from the tap itself and from others metal parts, because after running the water for 5 minutes the lead concentration fell below the permitted value. Iron concentrations varied from 13.40 to 4,119 µg L^{-1} (n = 189, 1st aliquot), and the tolerable limit is 300 µg L^{-1} (law 2.914). In 4 houses the water from the year tap had concentrations above the limit, while in the kitchen water iron concentrations were from 8 to 66 times lower. This indicates that the tap material from the yard can be a large source of iron contamination. Although the linear correlation coefficient between iron and lead concentrations in the drinking water was statistically significant (r = 0.410; n = 184), this correlation was relatively low to suggest the use of iron as a marker of contamination by lead.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Foto de um cano de ferro oxidado encontrado em comércio de sucata de Ribeirão Preto. 26

Figura 2 – Mapa da cidade de Ribeirão Preto com destaque da localização aproximada dos bairros amostrados (Campos Elíseos, Ipiranga, Vila Tibério, Vila Virgínia e Portal do Alto). 37

Figura 3 – Exemplo de curva analítica de calibração para o íon fluoreto utilizando uma escala até zero no eixo x para mostrar o prolongamento da reta até a intersecção. O destaque prioriza a escala onde se tem os pontos da curva. A equação da reta e coeficiente de correlação linear são dados. 45

Figura 4 – Exemplo de determinação de fluoreto por adição de padrão em uma amostra de água de consumo (casa 51C - torneira da cozinha). 46

Figura 5 – Concentrações de fluoreto em amostras de água de consumo (n = 17) determinadas por cromatografia iônica (CI) e por eletrodo íon-seletivo (EIS). A reta se refere ao caso de uma correlação perfeita, onde o coeficiente de correlação linear seria igual a unidade. A equação da reta obtida experimentalmente é mostrada, assim como o coeficiente de correlação linear (r). 47

Figura 6 – Concentrações de fluoreto na água de consumo proveniente da torneira do quintal (estrela) e da cozinha (quadrado) de casas localizadas em 5 bairros de Ribeirão Preto. A linha tracejada se refere à concentração considerada dentro da conformidade de acordo com a Resolução SS-65 (2005). 48

Figura 7 – Curva analítica de calibração média para o chumbo por ET AAS, cujo coeficiente de correlação linear foi de 0,99831. 51

Figura 8 – Concentrações de chumbo na água de consumo para a 1ª (●) e 2ª alíquota (○) provenientes da torneira da cozinha. 52

Figura 9 – Concentrações de chumbo na água de consumo da 1ª (■) e da 2ª alíquota (□) provenientes da torneira do quintal. A concentração de chumbo em uma das casas do bairro Ipiranga está fora de escala e por isso indicada no gráfico. _____ 53

Figura 10 – Concentrações médias de chumbo e os desvios padrões para a 1ª e 2ª alíquota da torneira da cozinha. _____ 54

Figura 11 – Concentrações médias de chumbo e os desvios padrões para a 1ª e 2ª alíquota da torneira do quintal. _____ 55

Figura 12 – Concentrações de chumbo para a 1ª alíquota da cozinha e 1ª do quintal (○ e □). As concentrações mais elevadas nos bairros Ipiranga e Portal do Alto estão indicadas. _____ 56

Figura 13 – Concentrações médias de chumbo e os desvios padrões para as 1ªs alíquotas de água da torneira da cozinha e do quintal por bairro. _____ 57

Figura 14 – Exemplo de curva analítica de calibração por espectrofotometria, cujo coeficiente de correlação linear foi de 0,99936. _____ 58

Figura 15 – Concentrações de ferro na água de consumo da 1ª alíquota da torneira do quintal (□) e 1ª alíquota da torneira da cozinha (○). As concentrações de ferro mais elevadas que 350 µg L^{-1} estão indicadas. ____ 61

Figura 16 – Concentrações médias de ferro e os desvios padrões para as 1ªs alíquotas de água da torneira da cozinha e do quintal por bairro. As barras marcadas com "*" indicam que as concentrações de 1.315 µg L^{-1}, 2.693 µg L^{-1} (Campos Elíseos), 4.119 µg L^{-1} (Ipiranga) e 787,4 µg L^{-1} (Vila Virgínia) foram desconsideradas no cálculo da média. _____ 62

Figura 17 – Concentrações de chumbo e de ferro para as amostras de água potável referentes à 1ª alíquota, tanto da torneira da cozinha como do quintal. _____ 63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Concentrações médias de fluoreto para cada mês do ano de 2008 _____ 22

Tabela 2 – Concentração média anual de fluoreto (mg L^{-1}) calculada a partir das médias mensais fornecidas pelo DAERP, número de amostras anuais e de amostras na conformidade, e percentagem de amostras na conformidade __ 23

Tabela 3 – Programa de temperatura, tempo de rampa e de permanência, e fluxo de argônio (Ar) para cada processo realizado pelo ET AAS _____ 42

Tabela 4 – Número de amostras coletadas em cada um dos bairros estudados, número de amostras abaixo ou acima do padrão de potabilidade (Resolução SS-65), e percentual de amostras em desacordo com a legislação_____ 49

Tabela 5 – Concentrações médias de fluoreto (n = 3), desvio padrão e desvio padrão relativo (dpr) para amostras de água da torneira do quintal, em uma única residência em dias distintos _____ 50

Tabela 6 – Dados das curvas analíticas de calibração obtidas a partir de soluções comerciais de ferro e da solução preparada a partir do sal_____ 59

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
C1	Primeira alíquota de água da torneira da cozinha
C2	Segunda alíquota de água da torneira da cozinha
CI	Cromatografia iônica
DAERP	Departamento de Água e Esgoto de Ribeirão Preto
EIS	Eletrodo combinado íon-seletivo
ET AAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica
FCFRP	Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto
FORP	Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto
ICP-MS	Plasma Acoplado Indutivamente - Espectrometria de Massa
MC	Alíquota de água da torneira da cozinha para íon majoritário
MQ	Alíquota de água da torneira do quintal para íon majoritário
NHANES	National Health and Nutrition Examination Survey
PVC	Poly(vinyl chrolide)
Q1	Primeira alíquota de água da torneira do quintal
Q2	Segunda alíquota de água da torneira do quintal
TISAB	Total Ionic Strength Adjustment Buffer
UPVC	Unplasticized poly(vinyl chrolide)
USEPA	United States Environmental Protection Agency’s

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO ____ 15
1.1 FLUORETO ____ 16
1.1.1 Fluoretação da água de consumo: riscos e benefícios ____ 16
1.1.2 Legislação e fontes de fluoreto ____ 18
1.1.3 Distribuição de água potável em Ribeirão Preto ____ 21
1.2 CHUMBO ____ 24
1.2.1 Principais fontes de exposição ao chumbo ____ 24
1.2.2 Chumbo na água de consumo ____ 24
1.2.3 Chumbo e crianças ____ 28
1.3 FERRO ____ 30
1.3.1 Ocorrência e importância ao ser humano ____ 30

2 OBJETIVOS ____ 33

3 PARTE EXPERIMENTAL ____ 35
3.1 LAVAGEM DOS FRASCOS DE AMOSTRAGEM E DE ARMAZENAMENTO ____ 36
3.2 AMOSTRAGEM DA ÁGUA DE CONSUMO ____ 36
3.3 EQUIPAMENTOS E ANÁLISES QUÍMICAS ____ 39
3.3.1 Fluoreto ____ 39
3.3.2 Chumbo ____ 40
3.3.3 Ferro ____ 42

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES ____ 44
4.1 FLUORETO ____ 45
4.1.1 Aspectos analíticos ____ 45
4.1.2 Fluoreto na água de distribuição ____ 47
4.2 CHUMBO NA ÁGUA DE CONSUMO ____ 51
4.3 FERRO ____ 58
4.3.1 Aspectos analíticos da determinação de ferro ____ 58
4.3.2 Ferro na água de consumo ____ 60
4.4 CHUMBO *VERSUS* FERRO ____ 62

5 CONCLUSÕES ____ 65

6 REFERÊNCIAS 68

APÊNDICE A – QUESTIONÁRIO PARA OS MORADORES/RESPONSÁVEIS PELAS RESIDÊNCIAS ABORDADAS 75

APÊNDICE B – TERMO DE CONSENTIMENTO LIVRE E ESCLARECIDO 77

APÊNDICE C – ORIENTAÇÕES PARA REALIZAÇÃO DE AMOSTRAGEM (COLETAS DE ÁGUA DE CONSUMO) 82

1 INTRODUÇÃO

1.1 Fluoreto

1.1.1 Fluoretação da água de consumo: riscos e benefícios

A hidroxiapatita ($Ca_5(PO_4)_3OH$) é um mineral que faz parte do esmalte dentário (revestimento externo do dente) e da dentina (tecido calcificado). Esse e outros minerais do dente são dissolvidos (desmineralizados) durante a fermentação de açúcares devido à ação de ácidos liberados pelas bactérias naturalmente existentes no meio bucal. O pH crítico para que ocorra a desmineralização do esmalte dentário é abaixo de 5,5, e no caso da dentina, abaixo de 6,7. O íon fosfato, originário de um ácido fraco, tem grande afinidade por H^+, facilitando a dissolução do sal (equação 1).

$$Ca_5(PO_4)_3OH + 7\ H^+ \rightleftharpoons 5\ Ca^{2+} + 3\ H_2PO_4^- + H_2O \qquad \text{(Equação 1)}$$

Com o tempo, após a ingestão de alimentos, o pH se eleva acima desses valores, e portanto, a saliva tende a repor os minerais dissolvidos, remineralizando-os. Na presença de íons fluoreto no meio bucal, ocorre também a formação da fluorapatita ($Ca_5(PO_4)_3F$), que é depositada na estrutura dentária (Ministério da Saúde, 2009).

A presença da fluorapatita na estrutura dentária é comprovadamente eficiente na diminuição da incidência de cárie, pois esse mineral é menos solúvel (K_{ps} = 1,0 x 10^{-60}) que a hidroxiapatita (K_{ps} = 6,8 x 10^{-37}; Silberberg, 1996). Devido ao seu baixo produto de solubilidade, a fluorapatita é depositada sobre o dente na mesma proporção em que a hidroxiapatita é desmineralizada. No entanto, para que esse mineral seja formado, faz-se necessário a presença constante de íons fluoreto no meio bucal, independente da sua fonte, que pode ser a água, produtos alimentícios, ou ainda produtos de higiene bucal, como creme dental e enxaguantes bucais.

Com o intuito de prevenir e controlar a cárie dentária utilizando um método de baixo custo e acessível à maioria da população, iniciou-se a adição de fluoreto na água de abastecimento público; processo conhecido como fluoretação. Esse processo foi inicialmente implementado em 1945 e 1946, nos Estados Unidos e no Canadá, respectivamente. No Brasil, a fluoretação foi

inicialmente adotada em 1953, no município de Baixo Guandu no Espírito Santo, mas somente a partir de 1974 passou a ser obrigatória, com base na Lei Federal n° 6.050 (Ministério da Saúde, 2009). Desde então, o número de municípios que adotam a fluoretação vem aumentando, chegando a atingir cerca de 50% da população brasileira em 2010; lembrando que aproximadamente 19 milhões de brasileiros ainda não tem acesso à água tratada (Frazão et al., 2011).

A Organização Mundial da Saúde (*World Health Organization;* WHO, 2011) estabelece que a concentração mínima de fluoreto na água de consumo requerida para que haja um efeito na remineralização da fluorapatita é de 0,5 mg L^{-1} (26,3 µmol L^{-1}). No Brasil, crianças e adolescentes residentes em cidades com água fluoretada apresentaram redução significativa no número de cáries em comparação com cidades sem a adição de fluoreto (Ministério da Saúde, 2004).

Além de estabelecer a concentração mínima, a Organização Mundial da Saúde e a Portaria 2.914 do Ministério da Saúde (2011), preconizam que a concentração máxima permitida de íons fluoreto presentes na água potável deve ser de 1,5 mg L^{-1} (79,0 µmol L^{-1}). Isso porque um excesso no consumo de íons fluoreto pode levar à fluorose dental (no caso de exposição aguda) ou ainda à fluorose esquelética (em casos de exposição crônica). O primeiro caso se refere à formação de manchas nos dentes (opacidade), que podem ocorrer quando a concentração de fluoreto na água de abastecimento for acima de 1,0 mg L^{-1}, trazendo repercussões estéticas, morfológicas e funcionais, dependendo do grau de intoxicação (Frazão et al., 2011).

A fluorose esquelética tem sido observada em locais com concentrações de fluoreto na água acima de 5,6 mg L^{-1}. A doença afeta crianças e adultos, sendo de difícil diagnóstico no estágio inicial, pois os primeiros sintomas se assemelham aos da artrite. O fluoreto reage com o cálcio e fica depositado nas articulações dos ombros, pescoço, pélvis e joelhos, dificultando os movimentos, principalmente, dos joelhos. Quando a fluorose esquelética se encontra em estágio avançado, ocorre restrição de movimentos da coluna, sendo assim facilmente diagnosticada. Casos desse tipo de fluorose têm sido relatados por todo o mundo (Jagtap et al., 2012).

Apesar dos benefícios comprovados da fluoretação da água na ação anticárie, há controvérsias com relação aos possíveis prejuízos que tal ação pode causar, principalmente quando há uso regular de cremes dentais fluoretados. Outro ponto, recentemente levantado, foi quanto à biodisponibilidade de chumbo, se presente na água de consumo. Esse metal é extremamente tóxico e teve sua biodisponibilidade aumentada em ratos que receberam uma solução de chumbo contendo fluoreto, do que aqueles que receberam somente a solução de chumbo (Sawan et al., 2010).

1.1.2 Legislação e fontes de fluoreto

No Estado de São Paulo, a Resolução SS-65 (2005) estabelece que os órgãos responsáveis pelo abastecimento de água ficam obrigados a manter a concentração de íons fluoreto no intervalo de 0,6 a 0,8 mg L^{-1}. De acordo com a Resolução SS-250/1995, se a água apresentar concentrações de fluoreto inferiores a 0,6 mg L^{-1} ou superiores à 1,0 mg L^{-1}, esta será considerada fora do padrão de potabilidade. Em parágrafo único, destaca-se que as águas que apresentarem teores de fluoreto entre 0,8 mg L^{-1} e 1,0 mg L^{-1} poderão ser consideradas dentro do padrão de potabilidade, somente se o serviço de abastecimento público de água comprovar que a média das temperaturas máximas diárias do ar do município por ele abastecido, observadas durante um período mínimo de 1 ano, se encontrar abaixo de 14,7 °C.

A correlação entre a temperatura ambiente e a concentração máxima de fluoreto permitida na água de abastecimento se deve ao fato de haver maior ingestão de água pela população em regiões mais quentes. Para uma mesma concentração de fluoreto na água de consumo, crianças residentes em regiões com temperaturas mais elevadas apresentavam menor incidência de cárie em comparação com regiões mais frias, porém, apresentavam maior incidência de fluorose (Frazão et al., 2011).

Levando em consideração a exposição diária de uma população ao fluoreto de acordo com a temperatura, a Portaria 635/BSB (1975) estabelece que a concentração recomendada de íons fluoreto nas águas de abastecimento público deve ser obtida pela equação: $C = 22{,}2/[10{,}3 + (0{,}725\,T)]$, onde C é a concentração de íon fluoreto e T é a média das temperaturas máximas diárias

(em ^{o}C) observadas durante um período mínimo de 1 ano (recomenda-se 5 anos). É por esse motivo que a Resolução SS-250/1995, prevê critérios de potabilidade mais amplos para cidades mais frias.

O período crítico da sobredosagem de fluoreto vai do nascimento aos oito anos de idade, podendo afetar tanto a 1ª como a 2ª dentição (Ministério da Saúde, 2009). Entretanto deve-se ressaltar que a mineralização dos dentes permanentes (2ª dentição) ocorrem até os 11 anos em meninas e até os 12 anos em meninos, quando ocorre a erupção dos caninos e pré-molares permanentes (Waes e Stöckli, 2002). A vulnerabilidade, principalmente da população infantil, leva à necessidade de um controle público rigoroso da concentração de fluoreto na água de abastecimento, além do controle parental sobre outras possíveis fontes de ingestão de fluoreto.

É comum observar que membros da população, principalmente quando há crianças na família, optem pelo uso de água engarrafada nas suas casas por acreditar que sua potabilidade é assegurada. Villena e colaboradores (1996) analisaram 104 marcas de água mineral comercializadas em 15 estados brasileiros. Os pesquisadores relataram que em 87% das amostras (90 marcas), a concentração de fluoreto esteve abaixo do valor mínimo exigido pela Resolução SS-250 (0,6 mg L^{-1}), e em 8%, acima do valor máximo permitido (1,0 mg L^{-1}). Naquela época, em muitas das marcas estudadas, o rótulo não trazia informação sobre o teor de fluoreto na água; enquanto para outras, a concentração de fluoreto informada diferia grandemente da concentração encontrada pelos pesquisadores. Surpreendentemente, 3 fabricantes do Rio Grande do Sul informaram nos rótulos de cada uma das marcas a concentração de fluoreto de 1,83; 1,83 e 4,40 mg L^{-1}, sendo encontrados valores experimentais próximos do rotulado, isto é, muito acima do recomendado pela legislação daquele estado e Organização Mundial da Saúde.

O fluoreto naturalmente encontrado em águas subterrâneas e superficiais tem origem na lenta dissolução de minerais como a fluorapatita ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$), a criolita (Na_3AlF_6), e o fluoreto de cálcio (CaF_2), presentes em rochas e solos. Portanto, a concentração de fluoreto na água natural irá depender principalmente de dois fatores: 1) da composição geoquímica da região e 2) do tempo de residência (de contato) da água com o mineral. Via de

regra, águas superficiais e subterrâneas rasas apresentam baixas concentrações de fluoreto, enquanto que águas subterrâneas profundas podem apresentar concentrações elevadas devido ao maior tempo de contato da água com a rocha fluorada. O ditado popular “água mole em pedra dura tanto bate até que fura” se baseia no processo conhecido como intemperismo. Vale lembrar que quanto mais ácida a água da chuva, mais eficiente será a dissolução dos minerais.

Há relatos de elevadas concentrações de fluoreto em água subterrânea nos Estados Unidos, África e Ásia, com destaque à Índia, onde tem sido relatados sérios problemas de saúde pública devido à fluorose, que chega a acometer cerca de 1 milhão de pessoas em 17 cidades do país (Jagtap et al., 2012). No Brasil, estima-se que há poucas localidades que apresentam concentrações naturais de fluoreto entre 1,0 e 1,5 mg L^{-1} (Frazão et al., 2011).

Devido à amplitude da fluorose com origem na contaminação natural da água, a literatura apresenta várias propostas para remoção de fluoreto, como por exemplo, por processo de precipitação e coagulação (Gong, Qu, Liu e Lan, 2012), processo baseado na utilização de membrana (Bodzek, Konieczny e Kwiecinska, 2011), processo de absorção (Ghimire, Inoue, Makino e Dhakal, 2003), e ainda métodos que utilizam troca iônica (Cui et al., 2012). A Organização Mundial da Saúde estabelece um limite máximo de fluoreto (1,5 mg L^{-1}), isto é, valor maior do que o critério de potabilidade que muitos países adotam (1,0 mg L^{-1}), com base na dificuldade de remoção de fluoreto presente em concentrações relativamente elevadas em águas naturais.

A elevada concentração de fluoreto na água de irrigação e/ou no solo também irá influenciar na contaminação de alimentos. Reto e colaboradores (2008) discutem que devido à formação de fluoreto de cálcio no solo (sal pouco solúvel), a absorção de fluoreto pela planta é normalmente baixa. No entanto, em solos mais ácidos, a biodisponibilidade do fluoreto aumenta, podendo haver acúmulo dessa espécie na planta, principalmente nas folhas maduras. O chá verde (*Camellia sinensis*) é citado como fonte importante de fluoreto, pois em 9 amostras comercializadas em Portugal, a concentração de fluoreto variou de 0,80 a 2,1 mg L^{-1}. Já na Índia, foram relatadas concentrações de fluoreto no chá verde de 39,8 até 68,6 mg L^{-1} (Jagtap et al., 2012). Naquele país, o chá é uma bebida muito consumida, o que evidencia que hábitos alimentares e

sociais de uma população podem influenciar amplamente sua exposição aos íons fluoreto.

A ingestão de creme dental fluoretado durante o processo de escovação pode ser elevada, principalmente em crianças, lembrando que o período crítico de exposição ao fluoreto é do nascimento aos 8 anos. De acordo com a Resolução RCD n° 3 (2012) da ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), a concentração máxima de fluoreto presente em dentifrício (creme dental) e enxaguatório bucal não deve exceder ao valor de 0,15% do produto total. No caso do creme dental que possui de 0,10 a 0,15% de fluoreto e que não possuir contra indicação às crianças, deve constar obrigatoriamente a seguinte advertência: “Crianças até 6 anos: use uma quantidade do tamanho de uma ervilha, com supervisão de um adulto para minimizar a deglutição. Se estiver ingerindo flúor proveniente de outras fontes, consulte seu médico ou dentista” (http://portal.anvisa.gov.br).

1.1.3 Distribuição de água potável em Ribeirão Preto

A cidade de Ribeirão Preto foi fundada em 19 de junho de 1856 e está localizada no interior do estado de São Paulo, a 313 km de distância da capital paulista. Faz divisa com as cidades de Guatapará, Cravinhos, Jardinópolis, Serrana, Dumont, Sertãozinho e Brodósqui, e sua extensão territorial é de 650,955 km^2, com população de 604.682 habitantes. A região de Ribeirão Preto é reconhecida pelo agronegócio e pela agroindústria, mas também se destacam as atividades comerciais e de prestação de serviços. A cidade constitui-se também como um dos principais centros universitários e de pesquisa do estado (Prefeitura Municipal de Ribeirão Preto - http://www. ribeiraopreto.sp.gov.br/conhecarib/i3301_vercrib.php? ver=53; IBGE - http:// www.ibge.gov.br/cidadesat/topwindow.htm?1).

O abastecimento de água da cidade de Ribeirão Preto é responsabilidade do Departamento de Água e Esgoto de Ribeirão Preto (DAERP) e toda a água fornecida à cidade é proveniente de poços que captam água do Aquífero Guarani (DAERP - www.daerp.ribeiraopreto.sp.gov.br).

Segundo o DAERP a cidade de Ribeirão Preto possui 103 poços artesianos que fornecem 14.050 m^3 de água por hora, sendo realizada

somente as etapas de cloração e de fluoretação, para tratamento da água. Após a cloração e a fluoretação, a água é enviada por tubulações a reservatórios, de onde será distribuída para as redes de abastecimento e posteriormente às residências. O controle de qualidade da água de consumo é realizado pelo próprio DAERP, que analisa amostras de água coletadas diariamente em diferentes pontos da cidade. Essas amostras são analisadas quanto aos aspectos bacteriológicos e físico-químicos e os resultados apurados para o controle de qualidade são disponibilizados em forma de relatórios anuais pela instituição, sendo possível ter acesso on-line dos relatórios dos anos de 2004 a 2012 (DAERP - www.daerp.ribeiraopreto.sp.gov.br). No relatório constam as seguintes informações: média mensal para a concentração de fluoreto, média mensal para a concentração de cloro, turbidez média mensal, cor, média mensal de pH e coliformes fecais, número de amostras anuais, número de amostras dentro e fora do padrão de potabilidade.

Dos parâmetros analisados pelo DAERP o de maior interesse para este trabalho é a concentração de fluoreto. A Tabela 1 mostra um exemplo retirado do sítio da internet do DAERP (www.daerp.ribeiraopreto.sp.gov.br) para as concentrações de fluoreto na água potável no ano de 2008.

Tabela 1 – Concentrações médias de fluoreto para cada mês do ano de 2008

Mês	Flúor (mg/L)
Janeiro/08	0,55
Fevereiro/08	0,60
Março/08	0,62
Abril/08	0,64
Maio/08	0,67
Junho/08	0,61
Julho/08	0,65
Agosto/08	0,68
Setembro/08	0,69
Outubro/08	0,65
Novembro/08	0,68
Dezembro/08	0,71
Nº Amostras Anuais	1.744
Nº Amostras Conformidade	1.083
Nº Amostras Fora do Padrão	661

Fonte: DAERP

Embora o relatório de controle de qualidade seja disponibilizado, é possível ver que a instituição não fornece resultados individuais, ou ainda o desvio padrão da média mensal, os pontos amostrais, suas localizações, a data das coletas.

Neste trabalho, os dados mensais foram usados para calcular a média anual de fluoreto de 2004 a 2012, sendo que nesse último ano os resultados são disponibilizados até o mês de julho (Tabela 2). O desvio padrão relativo (dpr) das médias mensais foram muito baixos (3,4 a 17%), o que poderia ser um reflexo da baixa variabilidade na concentração de fluoreto nas amostras de água. No entanto, mostraremos neste trabalho que esse não é o caso.

Tabela 2 – Concentração média anual de fluoreto (mg L^{-1}) calculada a partir das médias mensais fornecidas pelo DAERP, número de amostras anuais e de amostras na conformidade, e percentagem de amostras na conformidade

Ano	$F^-_{média}$ (dpr)	nº de amostras anuais	nº de amostras na conformidade	% de amostras na conformidade
2004	0,57 (4,7%)	1295	375	29
2005	0,57 (7,2%)	1283	256	20
2006	0,55 (15%)	1557	484	31
2007	0,51 (17%)	1622	485	30
2008	0,65 (6,9%)	1744	1083	62
2009	0,66 (3,9%)	1731	1229	71
2010	0,65 (3,4%)	2011	1673	83
2011	0,66 (3,5%)	2326	1814	78
2012	0,64 (4,8%)	1329	1026	77

Os dados fornecidos pelo DAERP demonstram que o controle sobre a concentração de fluoreto vem aumentando com o passar dos anos, tanto em número de amostras coletadas quanto em percentagem de amostras que estão dentro da conformidade, ou seja, que se encontram dentro da faixa de concentração de fluoreto de 0,6 a 0,8 mg L^{-1} estabelecida pela Resolução SS-65 (2005) do Estado de São Paulo.

Catani e colaboradores (2008) alertam para a necessidade de que haja, além do controle da própria instituição distribuidora, um controle externo, por laboratório independente, denominado de 'heterocontrole'. De acordo com o levantamento bibliográfico realizado neste trabalho, não foram encontrados dados independentes e sistemáticos sobre o heterocontrole da fluoretação da água em Ribeirão Preto.

1.2 Chumbo

1.2.1 Principais fontes de exposição ao chumbo

O chumbo é muito utilizado na produção de baterias, ligas, cabos, pigmentos de tintas, brinquedos, entre outros (Moreira e Moreira, 2004). O chumbo tetraetila utilizado como aditivo da gasolina para aumento da octanagem passou a ser um problema de saúde pública em muitas cidades cosmopolitas de países desenvolvidos (Moreira e Moreira, 2004). Com a retirada desse aditivo da gasolina, a contaminação atmosférica por chumbo no Canadá passou de 0,74 µg m^{-3} em 1973 para 0,10 µg m^{-3} em 1989 (WHO, 2008). No Brasil, a partir de 1979 houve a substituição do chumbo tetraetila por etanol anidro no âmbito nacional, sendo que em 1993 a obrigatoriedade de adição de 22% de etanol à gasolina (tipo-C), levou ao completo desuso do aditivo a base de chumbo (Paoliello e De Capitani, 2007).

Solos com elevadas concentrações de chumbo e a poeira que é depositada em objetos pode ser uma importante contaminação de chumbo por ingestão, principalmente em crianças de 1 a 3 anos de idade (Binns et al., 2007). Sob o ponto de vista global, com a substituição de aditivos na gasolina e a substituição de soldas a base de chumbo em latas utilizadas na preservação de alimentos, a ingestão de água passou a ter grande relevância na contaminação por chumbo.

1.2.2 Chumbo na água de consumo

As investigações sobre a concentração de chumbo na água de consumo humano são um assunto amplamente abordado na literatura científica (Zietz et

al., 2001; Guidotti et al., 2007; Zietz et al., 2009).

A contaminação da água de consumo por chumbo pode ocorrer por meio da lixiviação dos encanamentos do sistema de abastecimento e do encanamento das residências que são à base de chumbo, cobre, bronze e ferro. A contaminação da água também pode ocorrer pela lixiviação de soldas e de materiais metálicos, como torneiras (Subramanian et al., 1995; Zietz et al., 2009; Deshommes et al., 2010; WHO, 2011; Wang et al., 2012).

Esse processo de lixiviação e os produtos de corrosão gerados dependem do material metálico utilizado no encanamento do sistema de abastecimento e das residências, das condições em que se encontram esses encanamentos e da qualidade da água em contato com eles (Yang et al., 2012). Dentre os fatores da qualidade de água que estão relacionados ao processo de corrosão e lixiviação podem-se citar o pH, concentração de carbonatos presentes, temperatura, cloro e silicato (Schock, 1990; Tam e Elefsiniotis, 2009). Entretanto, o valor de pH é um aspecto bastante discutido na literatura, pois próximo do neutro favorece a dissolução de metais como chumbo e cobre, enquanto em básico esse efeito na lixiviação é menor (Tam e Elefsiniotis, 2009; Kim et al., 2011).

Embora os encanamentos utilizados para o sistema de abastecimento de água sejam galvanizados normalmente com ligas de zinco e estanho para desacelerar o processo de corrosão, com o tempo esse material é lavado expondo o encanamento à corrosão. Lasheen e colaboradores (2008) discutem que juntamente com o zinco utilizado na galvanização é comum encontrar cerca de 1% de chumbo como impureza, podendo este ser uma fonte de contaminação da água. Wang e colaboradores (2012) relatam que um ligeiro acréscimo na concentração de chumbo dissolvido corresponde a um marcante acréscimo na concentração de partículas de chumbo na água que esteve em contato com encanamentos de bronze e de cobre devido ao processo de corrosão do material utilizado na galvanização, e à idade dos encanamentos.

Como já mencionado, a contaminação da água por chumbo não ocorre somente da corrosão do material utilizado na galvanização, mas também da corrosão dos encanamentos em si. Deshommes e colaboradores (2010) demonstraram que as principais espécies que podem ser lixiviadas de encanamentos de chumbo são predominantemente óxidos chumbo (II),

principalmente, traços de óxido de chumbo (PbO_2). Os encanamentos de ferro também geram produtos de corrosão, sendo predominantemente encontrado a goethita (α-FeOOH), magnetita (Fe_3O_4) e lepidocrocita (γ-FeOOH; Sarin et al., 2001).

Na Figura 1 encontra-se uma fotografia de um cano de ferro oxidado, disponível em um comércio de sucata em Ribeirão Preto. Segundo o dono do estabelecimento, esse tipo de material é oferecido para ele com relativa frequência juntamente com outros materiais de demolição. Isso demonstra que sua utilização em casas antigas existe na cidade de Ribeirão Preto. Esses encanamentos quando antigos, e em processo de corrosão também podem contribuir com contaminantes como bromo, titânio, cálcio, cobre, estrôncio, vanádio, cromo, lantânio, chumbo e arsênio na água de abastecimento (Yang et al., 2012).

Fonte: Maria Lúcia Arruda de Moura Campos

Figura 1 – Foto de um cano de ferro oxidado encontrado em comércio de sucata de Ribeirão Preto.

Um estudo realizado em laboratório demonstrou que uma quantidade significativa de chumbo foi lixiviada de encanamentos de cobre com soldas de 50/50 Sn/Pb e que esse aumento na concentração foi proporcional ao tempo de exposição (Subramanian et al., 1995). Deshommes e colaboradores (2010)

também demonstraram que a ocorrência simultânea de concentrações de partículas de chumbo e estanho é uma evidência do efeito da lixiviação de soldas.

Os encanamentos à base de chumbo, cobre, bronze e ferro estão sendo substituídos por encanamentos de PVC ou UPVC, entretanto esse tipo de encanamento também pode possuir chumbo, pois compostos de chumbo são utilizados como estabilizantes durante o processo de polimerização. Encanamento de PVC pode conter cerca 1% em peso de chumbo como impureza e, assim como o chumbo presente em encanamentos metálicos, esse chumbo pode ser lixiviado (Koh, Wong e Gan, 1991; Lasheen et al., 2008). Contudo, o estudo relata que a concentração de chumbo lixiviado de encanamentos à base de cobre e bronze é mais elevada que a concentração de chumbo lixiviado de encanamentos de PVC (Wang et al., 2012).

Outro assunto também amplamente discutido na literatura é o tempo de estagnação da água no encanamento e a sua influência na concentração de chumbo. Wang e colaboradores (2012) discutem que a corrosão galvânica é responsável por um aumento da concentração de chumbo dissolvido e de partículas, e é proporcional ao aumento do tempo.

A Organização Mundial da Saúde (WHO, 2011) e a Portaria 2.914 do Ministério da Saúde (2011), preconizam que a concentração máxima permitida de chumbo na água potável é de 10 µg L^{-1}, sendo que a Organização Mundial da Saúde destaca que este valor é provisório. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*United States Environmental Protection Agency*; USEPA, http://water.epa.gov/lawsregs/rulesregs/sdwa/lcr/index.cfm) estabelece que 10% das amostras de água da torneira coletadas nos domicílios não podem exceder o nível de ação que é de 15 µg L^{-1} de chumbo.

Em casas antigas da cidade de Lower Saxony na Alemanha, 7,5% das 2901 amostras de água de torneira coletadas entre os anos de 2005 e 2007 excederam a concentração de 10 µg L^{-1} e 3,3% estiveram com concentrações maiores que 25 µg L^{-1} (Zietz et al., 2009). Outro estudo realizado na mesma região, mostrou que para 1434 amostras de água de torneira coletadas após estagnação noturna 3,1% apresentaram concentrações de chumbo mais elevadas que 10 µg L^{-1} e 0,6% apresentaram concentrações maiores que 40 µg L^{-1}. Esse mesmo estudo mostrou que 2,1% de 1474 amostras de água

aleatoriamente coletadas durante o dia apresentaram concentrações de chumbo superior a 10 µg L^{-1} e 0,2% apresentaram concentrações de chumbo maiores que 40 µg L^{-1} (Zietz et al., 2001).

Estudos realizados na Europa e nos Estados Unidos, utilizaram de coletas de amostras de água de torneira da cozinha, sem fixar o tempo de estagnação ou o fluxo de saída de água. Foi feita uma coleta de 3 litros de água, sendo o segundo litro coletado em sequência ao primeiro e o terceiro coletado após 5 minutos da última coleta. Os resultados desse estudo demonstraram que 90% das amostras do 1° litro tinham concentrações de chumbo menor que 5 µg L^{-1}, sendo que o maior valor observado foi de 10 µg L^{-1}. Já as concentrações de chumbo do 2° e 3° litro decaíram (Deshommes et al., 2010). Em estudo realizado durante 5 meses em 6 localizações da cidade de Auckland Nova Zelândia, mostrou que a primeira alíquota de água proveniente de encanamentos de bronze tiveram concentração de chumbo maior que 10 µg L^{-1} em 90% das amostras, no entanto, quando houve escoamento de água, que acarretou a lavagem do encanamento, a concentração de chumbo na água foi reduzida, com valores menores que o aceitável pela legislação (Tam e Elefsiniotis, 2009). Esse decaimento na concentração de chumbo ocorre devido à lavagem do encanamento.

1.2.3 Chumbo e crianças

A população infantil é o maior foco de preocupação quanto à ingestão de chumbo, pois as crianças podem absorver 40% do chumbo ingerido e/ou inalado, enquanto que os adultos absorvem cerca de 10% (Barbosa et al., 2005). Devido à elevada taxa de absorção para as crianças os efeitos toxicológicos podem ser severos, interferindo em órgãos e sistemas ainda em desenvolvimento (Needleman e Bellinger, 1991; Wigg, 2001). Crianças nos primeiros meses e anos de vida expostas ao chumbo podem apresentar sequelas neurológicas e comportamentais graves (Needleman et al., 1979). Estudos apontam que mesmo baixos níveis de chumbo no sangue de crianças são capazes de causar efeitos como diminuição do QI, déficit de atenção e dificuldade de aprendizado (Centers for Disease Control and Prevention, http://www.cdc.gov/nceh/lead/ACCLPP/blood_lead_levels.htm).

O Centro de Controle e Prevenção de Doenças dos Estados Unidos da América (Centers for Disease Control and Prevention, http://www.cdc.gov/nceh/ lead/ACCLPP/ blood_lead_levels.htm) até aproximadamente metade do ano de 2012 adotava como nível de preocupação a concentração de chumbo no sangue de crianças de 10 µg dL^{-1}. A nomenclatura de nível de preocupação foi substituída por nível de referência e, atualmente, definiu-se a concentração de chumbo no sangue de 5 µg dL^{-1}, sendo este valor baseado em 2,5% das crianças americanas testadas de 1 a 5 anos de idade que apresentaram as mais elevadas concentrações de chumbo no sangue, os dados da *National Health and Nutrition Examination Survey* (NHANES) foram utilizados como base.

Alguns estudos relacionando a concentração de chumbo no sangue de crianças e a concentração de chumbo em amostras de água potável foram realizados. Lanphear e colaboradores (2002) realizaram um estudo da concentração de chumbo no sangue de 249 crianças da cidade de Rochester no estado de Nova York (EUA). As crianças participantes do estudo possuíam 6 meses de idade e foram acompanhadas até os 24 meses, sendo realizadas coletas de sangue e de água num intervalo de 6 em 6 meses. Quando as crianças tinham 6 meses de idade a concentração média de chumbo no sangue foi de 2,9 µg dL^{-1}; já com 24 meses a concentração média de chumbo passou para 7,5 µg dL^{-1}, sendo que 33% das crianças apresentaram concentrações de chumbo ≥ 10 µg dL^{-1}, 13% com concentrações de chumbo ≥ 15 µg dL^{-1} e 6% com concentrações de chumbo ≥ 20 µg dL^{-1}. Os pesquisadores obtiveram a informação de que 89% das mães dessas crianças utilizavam água da torneira para preparar leite quando as crianças estavam na idade de 6 a 12 meses e observaram que a concentração de chumbo na água estava diretamente relacionada com a concentração de chumbo no sangue das crianças. As crianças que residiam em casas onde a concentração de chumbo na água era maior que 5 µg L^{-1} apresentaram concentração de chumbo no sangue 20,4% (1,0 µg dL^{-1}) mais elevadas que as crianças que residiam em casas que obtiveram concentrações de chumbo na água inferiores à 5 µg L^{-1}. As crianças com 6 meses que moravam em casas de aluguel apresentaram concentração de chumbo no sangue 7,0% (0,4 µg dL^{-1}) mais elevadas que crianças que moravam em casas próprias. Quando as crianças completaram

24 meses essa diferença subiu para 44,4% (2,2 µg dL^{-1}). Os autores atribuem essas diferenças às condições e manutenções na rede hidráulica de casas de aluguel, pois 33% das casas de aluguel estavam em piores condições quando comparado a 13% das casas próprias. A condição racial também foi avaliada neste estudo, sendo que com 6 meses de idade as crianças negras apresentaram concentrações de chumbo no sangue 26% (1,3 µg dL^{-1}) mais elevadas que em crianças brancas, sendo esse percentual aumentado para 62,6% (3,1 µg dL^{-1}) na idade de 24 meses (Lanphear et al., 2002).

Guidotti e colaboradores (2007), avaliaram a concentração de chumbo no sangue de 2342 crianças de 6 meses a 6 anos de idade no Distrito de Columbia, Washington, DC, e observaram que 65 crianças (2,8%) apresentaram concentração de chumbo no sangue mais elevada que 10 µg dL^{-1}, sendo que em uma, a concentração atingiu 34 µg dL^{-1}. Os autores também relatam que de todas as crianças que participaram da pesquisa somente 361 residiam em casas que eram abastecidas pelo sistema de abastecimento de água da cidade com encanamentos de chumbo, e que 19 dessas crianças apresentaram elevadas concentrações de chumbo no sangue. Apenas uma criança apresentou concentração de chumbo de 68 µg dL^{-1}, mas a água não foi uma fonte de contaminação para esta criança. Ao avaliar a concentração de chumbo presente no sangue de crianças e a concentração de chumbo presente na primeira alíquota de água coletada da torneira da cozinha das residências das mesmas crianças, Grigoletto (2011) obteve um coeficiente de correlação linear de 0,8373 (n = 11) para concentrações de chumbo na água superiores a 5 µg L^{-1}.

Devido à toxicidade do chumbo, principalmente para as crianças, e a presença desse metal que é lixiviado de encanamentos, soldas e partes metálicas, é de importância investigar sua concentração na água de consumo.

1.3 Ferro

1.3.1 Ocorrência e importância ao ser humano

O ferro é um elemento que possui abundância de 6,2% na crosta terrestre, sendo que nos solos sua concentração varia entre 0,5 a 4,3%, em

rios sua concentração é de aproximadamente 0,7 mg L^{-1}, e em água subterrânea a concentração pode variar entre 0,1 a 10,0 mg L^{-1} (APHA, 2005).

Esse elemento pode ser encontrado em minerais como hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4) e pirita (FeS_2), e é amplamente utilizado no preparo de diferentes tipos de ligas metálicas, sendo um dos principais componentes do aço (Lee, 1999; APHA, 2005).

O ferro também é encontrado em células dos seres vivos, vegetais e animais. Esse elemento é de grande importância para os seres humanos, pois está presente na hemoglobina, que é responsável pelo transporte de oxigênio nos glóbulos vermelhos. Da concentração de ferro presente no corpo humano uma proporção de aproximadamente 65% se encontra na hemoglobina e cerca de 15 a 30% de ferro estão armazenados principalmente no fígado, medula óssea, e baço. Pequenas proporções estão presentes na mioglobina, em diversos compostos hêmicos que promovem a oxidação celular, além de combinado à proteína transferrina no plasma sanguíneo (Germano e Canniatti-Brazaca, 2002).

Um adulto saudável pode conter de 3 a 5 g de ferro, dependendo da idade e de quais tecidos e órgãos são analisados (Germano e Canniatti-Brazaca, 2002). Entretanto, um adulto pode perder cerca de 1,0 mg de ferro diariamente por meio do suor, fezes e cabelo, sendo que as mulheres perdem cerca de 20 mg desse metal durante a menstruação (Atkins e Jones, 2006).

Uma deficiência de ferro no corpo humano pode ocorrer caso: a quantidade de ferro ingerida seja insuficiente, a absorção esteja ineficiente, sua metabolização seja incorreta, caso haja perda sanguínea crônica ou ainda aumento da necessidade corporal, como normalmente ocorre na infância, adolescência e gravidez. Quando essa deficiência persiste, o indivíduo pode apresentar anemia ferropriva (Paiva et al., 2000; Germano e Canniatti-Brazaca, 2002).

Essa deficiência de ferro causa a redução do transporte de oxigênio para os músculos e o cérebro. O primeiro sintoma é o cansaço crônico, além de poder ocorrer redução de atividade física, da capacidade de aprendizado e da eficiência da função imune (Atkins e Jones, 2006; Germano e Canniatti-Brazaca, 2002). O tratamento adotado para suprir a deficiência de ferro no organismo é a ingestão de medicamentos à base de sais de ferro (II), como

gluconato de ferro, fumarato de ferro e sulfato ferroso, sendo o último o mais comumente prescrito (Alleyne et al., 2008).

Embora seja menos comum, uma sobrecarga de concentração de ferro também pode ocorrer no organismo. Isso ocorre quando a quantidade de ferro presente supera a capacidade de ligação da transferrina, resultando em ferro livre que se deposita em tecidos. Uma sobrecarga aguda pode ser causada devido à ingestão de sais de ferro ou de suplementos contendo ferro; e uma sobrecarga crônica pode ser causada devido ao uso prolongado de suplementos contendo ferro, doença hepática crônica, distúrbios hereditários de metabolismo do ferro e múltiplas transfusões de sangue (Shander et al., 2009).

A sobrecarga de ferro se torna tóxica quando o ferro livre se acumula em tecidos e provoca disfunções e danos aos órgãos. O diagnóstico de sobrecarga de ferro é dificultado, pois não existem sintomas iniciais específicos, o indivíduo pode sentir fadiga, desconforto abdominal ou não apresentar nenhum sintoma. Geralmente a sobrecarga de ferro é determinada quando a ferrina no soro permanece constantemente em concentrações mais elevadas que 1000 ng mL^{-1}, entretanto o ponto entre o nível crítico de sobrecarga e a concentração de ferro que se inicia a disfunção dos órgãos não está bem estabelecido (Shander et al., 2009).

A Portaria 2.914 do Ministério da Saúde (2011) preconiza que a concentração máxima de ferro permitida na água potável é de 0,3 mg L^{-1}, entretanto a Organização Mundial da Saúde (WHO, 2011) não estabelece nenhum valor para a concentração de ferro na água potável visando o bem estar da população.

Como foi mencionado anteriormente, encanamentos de ferro foram no passado, muito utilizados na rede de abastecimento de água e em residências. Mesmo que o cano seja galvanizado (geralmente com ligas de zinco e estanho), ocorre à lixiviação de ferro além do chumbo, que já foi mencionado (Sarin et al., 2001; Lasheen et al., 2008; Yang et al., 2012).

2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é de verificar alguns aspectos químicos da qualidade da água que é consumida pela população infantil de regiões centrais da cidade de Ribeirão Preto.

Como objetivos específicos temos:

1) Realizar um estudo independente sobre a fluoretação da água de consumo, a fim de avaliar sua conformidade com a legislação e sua homogeneidade;

2) Avaliar a concentração de chumbo na água da torneira de casas com mais de 40 anos de idade localizadas nos bairros mais antigos da cidade;

3) Investigar a viabilidade de utilizar a concentração de ferro na água potável como uma ferramenta de ‘varredura’ para seleção de amostras candidatas à análise de chumbo.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Lavagem dos frascos de amostragem e de armazenamento

Foram utilizados frascos de 1 L e de 100 mL de polietileno de alta densidade para a coleta das amostras. Para o armazenamento das alíquotas destinadas à análise de metais foram utilizados frascos de centrífuga de 50 mL. As amostras destinadas para as determinações de íons majoritários foram armazenadas nos próprios frascos de coleta (100 mL). Todos os frascos foram lavados de acordo com as normas limpas estabelecidas por Campos, Bendo e Viel (2002); lavando-se os frascos com detergente comercial diluído e escova de cerdas macias, enxaguados, e deixados em banho de detergente 2% (volume/volume) por no mínimo 5 dias. Após esse período, os frascos foram novamente enxaguados com água corrente abundante e com água desionizada. Os frascos de 100 mL foram finalizados com água ultrapura (sistema Milli-Q – Millipore) e os demais foram mergulhados em banho de ácido nítrico 10% (Dinâmica; SYNTH; volume/volume), sendo retirados após o período de 5 dias e posteriormente enxaguados com água desionizada e água ultrapura.

Os frascos foram embalados individualmente em sacos plásticos e separados para a montagem do “kit” de amostragem e de armazenamento. Durante todo o processo de lavagem os frascos foram manipulados com luvas plásticas descartáveis limpas, para evitar contaminação.

Antes das amostras destinadas à análise de metais traços serem armazenadas realizou-se a acidificação das mesmas com ácido nítrico concentrado purificado. O ácido nítrico purificado utilizado neste trabalho foi fornecido pelo Laboratório de Dosagem de Metais, pertencente à Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo (FORP – USP), sob coordenação da Profª Drª Raquel Fernanda Gerlach. O ácido nítrico 65% PA (QUEMIS) foi purificado por bidestilação em destilador de sub-ebulição em quartzo da marca MARCONI, modelo MA075.

3.2 Amostragem da água de consumo

Foram coletadas amostras de água de consumo em 145 residências da cidade de Ribeirão Preto, sendo 32 casas localizadas no bairro Campos

Elíseos, 23 no bairro Vila Tibério e 30 casas em cada um dos seguintes bairros: Ipiranga, Vila Virgínia e Portal do Alto. Com exceção do Portal do Alto, que possui menos de 10 anos, os demais bairros estão entre os mais antigos da cidade. Na Figura 2 encontra-se um mapa da cidade de Ribeirão Preto, onde se destaca aproximadamente a localização dos bairros amostrados neste trabalho.

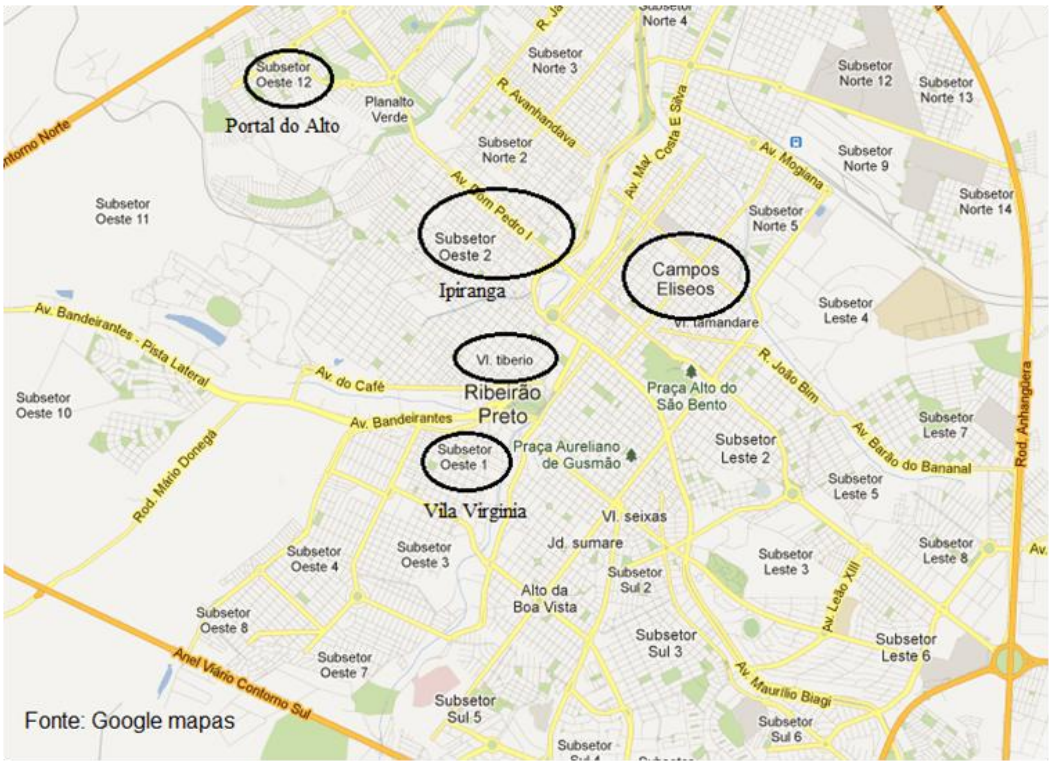


Figura 2 – Mapa da cidade de Ribeirão Preto com destaque da localização aproximada dos bairros amostrados (Campos Elíseos, Ipiranga, Vila Tibério, Vila Virgínia e Portal do Alto).

As amostras de água de consumo (da cozinha e do quintal) coletadas no Bairro Campos Elíseos e as determinações da concentração de chumbo dessas amostras foram realizadas pela aluna de mestrado Tahuana Luiza Bim Grigoletto (Grigoletto, 2011). Nos demais bairros, para a coleta das amostras houve a colaboração da ex-aluna Andressa Pinheiro Guerra e da técnica Júnia Ramos.

A seleção das casas amostradas foi realizada por meio de aplicação de um questionário (Apêndice A), sendo utilizado como critério de inclusão os seguintes requesitos: 1) a residência possuir 40 anos ou mais de construção; e 2) possuir pelo menos uma criança de até 12 anos residente na casa por um

período de pelo menos um ano. Foi também amostrado residências em um bairro novo para controle.

Antes da realização das coletas de água de consumo, os moradores foram esclarecidos quanto à sua participação voluntária e assinaram o “termo de consentimento livre e esclarecido” (Apêndice B), aprovado pelo Comitê de Ética em Pesquisa da Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto, da Universidade de São Paulo (FORP – USP, registro CAAE 0042.0.138.000-10).

Os moradores receberam 2 “kits” de amostragem para que eles mesmos realizassem a coleta de água de consumo em suas residências após orientação. Todos os frascos foram etiquetados e embalados individualmente em sacos plásticos. Um kit era composto por uma embalagem plástica contendo dois frascos de 1 L identificados como Q1 e Q2 (1ª e 2ª alíquotas de água da torneira do quintal) e um frasco de 100 mL identificado com MQ (íon majoritário quintal) e um par de luvas plásticas. Outro kit continha os mesmos tipos de frascos e luvas para a coleta de água da cozinha (C1, C2 e MC).

Além das instruções verbais, os moradores receberam uma folha (Apêndice C) contendo instruções para executar a coleta corretamente. Os moradores foram cuidadosamente orientados a realizarem a coleta da água de consumo após o encanamento da residência permanecer pelo menos 6 horas sem uso, aconselhando-se a realizarem as coletas após o período de descanso noturno, para não interromper as atividades essências da casa. O processo de amostragem foi iniciado pela coleta de água da torneira do registro (quintal, quando havia), e posteriormente foi feita a coleta da torneira da cozinha.

O morador foi instruído a vestir o par de luvas plásticas, pegar o frasco identificado como Q1, posicioná-lo embaixo da torneira, tendo o cuidado para não haver contato entre o bocal da torneira e o frasco, e abrir a torneira de modo a preencher todo o volume do frasco sem que ocorresse nenhuma perda de água, coletando dessa forma a 1ª alíquota da torneira do quintal.

Para proceder à coleta da 2ª alíquota (Q2), o morador foi orientado a deixar a torneira aberta em vazão máxima após a coleta da 1ª alíquota (Q1) e manter a água escorrendo por um período de 5 minutos, podendo essa água ser coletada em baldes para utilização nas atividades domésticas. Passados os 5 minutos o frasco Q2 deveria ser preenchido, e em seguida o frasco MQ, atentando para que o bocal da torneira não entrasse em contato com o bocal

do frasco. A medida que a coleta ia sendo realizada, o morador deveria retornar o frasco na sua embalagem original e no saco plástico do kit. Ao final da coleta no quintal o par de luvas deveria ser descartado.

Imediatamente após a amostragem do quintal o morador deveria realizar a amostragem na cozinha, realizando os mesmos procedimentos e cuidados recomendados para a coleta de água no quintal. Os moradores também foram orientados a manterem as amostras coletadas na geladeira até o momento de sua retirada, normalmente, no mesmo dia da sua coleta.

Alíquotas das amostras provenientes dos frascos C1, C2, Q1 e Q2 foram transferidas para frascos de polietileno de alta densidade de 50 mL previamente lavados para análises de metais, como preconizado pelas práticas limpas (Campos, Bendo e Viel, 2002), e acidificadas para pH aproximadamente 2 com ácido nítrico concentrado purificado. Estes frascos foram embalados individualmente, e juntamente com os frascos de 100 mL (MC e MQ, para determinação de fluoreto) foram armazenados em freezer a - 22 ºC.

Das 145 residências amostradas, 9 não possuíam torneira na entrada da casa (quintal).

3.3 Equipamentos e análises químicas

3.3.1 Fluoreto

Para análise de fluoreto foi utilizado um potenciostato Micronal B474 e eletrodo combinado de íon-seletivo Orion®, modelo 9609BNWP. O método utilizado foi o 4500C, descrito no *Standard Methods for the Examination of Water & Wasterwater*, que é viável para análise de fluoreto de 0,1 a > 10 mg L^{-1} (APHA, 2005). Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura. De acordo com Reto e colaboradores (2008), o limite de detecção do método é de 0,53 x 10^{-6} mol L^{-1} (0,01 mg L^{-1}) e o limite de quantificação é de 2,63 x 10^{-6} mol L^{-1} (0,05 mg L^{-1}).

O método propõe o uso de tampão acetato (componente da solução TISAB) para manter o pH em 5,5, evitando assim a formação de HF abaixo de pH 5 (pK_a = 3,17) e da interferência de íons hidroxila, acima de pH 8. A solução TISAB (*Total Ionic Strength Adjustment Buffer*) foi preparada inicialmente em

béquer de 1000 mL onde foi adicionado 500,0 mL de água desionizada, 57,0 mL de ácido acético glacial (SYNTH), 58,0 g de cloreto de sódio (Mallinckrodt) e 4,0 g de ácido 1,2 – ciclohexanodiamino tretraacético (CDTA; Sigma). Este último é utilizado como complexante de íons como Al^{3+} e Fe^{3+} que reagem preferencialmente com o ligante orgânico, mantendo o íon fluoreto livre em solução. O pH foi ajustado entre 5,30 a 5,50 com aproximadamente 125,0 mL de uma solução hidróxido de sódio 6,0 mol L^{-1}. Após o ajuste de pH a solução foi transferida quantitativamente para balão volumétrico de 1000 mL onde completou-se o volume com água ultrapura.

Para construção da curva analítica de calibração utilizou-se uma solução padrão de fluoreto de 5,26 x 10^{-2} mol L^{-1} (1000 mg L^{-1}; SpecSol), que foi diluída em tampão TISAB (1:1) para adequar à faixa de concentração próxima de 1,00 a 5,00 x 10^{-5} mol L^{-1} (0,19 a 0,95 mg L^{-1}).

As análises de fluoreto nas amostras foram realizadas em soluções preparadas com 5,00 mL de amostra e 5,00 mL de tampão TISAB, sendo que no caso dos padrões utilizou-se volumes de 15,0 mL. A solução era agitada por alguns segundos e após a introdução do eletrodo íon-seletivo, esta era mantida em repouso por 15 minutos para então realizar a leitura da voltagem gerada. Para avaliação da repetitividade do método 17 amostras foram analisadas em triplicata em 3 dias distintos, sendo que uma nova curva analítica era construída para cada repetição. Para 10 dessas amostras também utilizou-se o método da adição de padrão para comparação.

A validação do método potenciométrico (n = 17) foi realizada utilizando cromatógrafo iônico modelo 881 Compact IC Pro (Metrohm–Pensalab) com sistema de desgaseificação acoplado com detecção condutimétrica. Utilizou-se coluna aniônica Metrosep A Supp (250 x 4,0 mm; Metrohm), solução de carbonato de sódio (Merck) 3,2 mol L^{-1} e bicarbonato de sódio (Sigma) 1,0 x 10^{-3} mol L^{-1} como eluente, volume de injeção de 20 µL com vazão de 0,7 mL min^{-1}, solução aquosa de ácido sulfúrico (J. T. Baker) 100 x 10^{-3} mol L^{-1} como regenerante, e sistema de supressão de gás carbônico.

3.3.2 Chumbo

Para a análise de chumbo foi utilizado um espectrômetro de absorção

atômica Perkin Elmer com otimização eletrotérmica por forno de grafite (ET AAS), modelo AAnalyst 800 e com corretor de fundo por efeito Zeeman longitudinal inverso. O controle operacional foi realizado por meio do software Winlab 32 e os parâmetros operacionais adotados foram os recomendados pelo fabricante. O equipamento possui amostrador automático, injetando 20 µL de padrão/amostra no forno de grafite com 5 µL de modificador químico, que para as análises aqui realizadas foi de 1 g L^{-1} de $Pd(NO_3)_2$ e 0,6 g L^{-1} de $Mg(NO_3)_2$.

A partir de uma solução de concentração de chumbo de 25,0 µg L^{-1}, preparada em balança analítica pela diluição do padrão de 1000 mg L^{-1} com água ultrapura, construiu-se a curva analítica de calibração com análise em duplicata. O equipamento foi programado para efetuar diluições da solução padrão de chumbo de 25,0 µg L^{-1} utilizando-se solução de água ultrapura acidificada a pH aproximadamente 2 com ácido nítrico purificado, contemplando assim a faixa de concentração de 5,00 a 25,0 µg L^{-1} de chumbo. O padrão de chumbo e o modificador químico utilizado foram da marca MERCK.

Para as determinações das concentrações de chumbo nas amostras de água foi necessário realizar o processo de pré-concentração, devido às baixas concentrações desse metal. Inicialmente, foram feitas 2 injeções de 20 µL de amostra no forno de grafite realizando apenas o processo de secagem (etapas 1 e 2, Tabela 3) para cada injeção, sucessivamente. Na 3ª injeção de 20 µL de amostra foi adicionado 5 µL do modificador químico e o equipamento foi programado para realizar todas as etapas de aquecimento até a atomização da amostra e limpeza do forno (Tabela 3).

As amostras cuja concentração de chumbo não foi determinada utilizando-se 3 injeções, foram novamente analisadas utilizando-se 5 injeções no processo de pré-concentração, sendo que somente na 5ª injeção a amostra era introduzida com o modificador químico e todas as etapas do forno eram executadas. As concentrações de chumbo nos padrões e nas amostras foram determinadas após a análise em duplicata.

De acordo com Grigoletto (2011), o limite de detecção obtido para o ET AAS com 5 injeções para pré-concentrar a amostra foi de 0,28 µg L^{-1} (1,35 nmol L^{-1}) e o limite de quantificação foi de 0,94 µg L^{-1} (4,54 nmol L^{-1}).

Tabela 3 – Programa de temperatura, tempo de rampa e de permanência, e fluxo de argônio (Ar) para cada processo realizado pelo ET AAS

Processo	Temperatura (°C)	Rampa (s)	Permanência (s)	Fluxo de Ar (mL min^{-1})
Secagem 1	90	1	20	250
Secagem 2	120	10	20	250
Pirólise	1000	10	20	250
Atomização	1900	0	5	0
Limpeza	2450	1	3	250

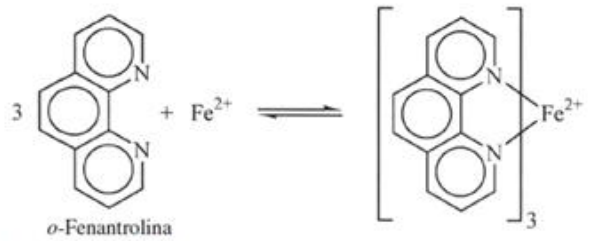
As concentrações de chumbo para 242 amostras (64 casas) foram determinadas por Plasma Acoplado Indutivamente - Espectrometria de Massa (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* – ICP-MS) Perkin Elmer, modelo Elan DRC II, sendo essas análises realizadas pela técnica Vanessa Cristina de Oliveira Souza no Laboratório de Toxicologia e Essencialidades de Metais, pertencente à Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo (FCFRP – USP), sob coordenação do Prof. Dr. Fernando Barbosa Júnior.

Para o ICP-MS a curva analítica de calibração preparada compreendeu faixa de concentração de 1,00 a 20,0 µg L^{-1} de chumbo. Tanto os padrões como as amostras foram diluídas em ácido nítrico purificado 2%, na proporção de 1 mL de padrão ou amostra para 9 mL de ácido nítrico. Todas as determinações foram realizar em triplicata.

3.3.3 Ferro

As concentrações de ferro (II) e ferro (III) somadas foram determinadas por meio da reação com o-fenantrolina (equação 2) com posterior detecção pelo método espectrofotométrico (HP Hewlett Packard 8453) descrito no *Standard Methods for the Examination of Water & Wasterwater* (3500 B. APHA, 2005).

Para a construção da curva analítica de calibração utilizou-se o padrão de ferro de 1000 mg L^{-1} (17,9 x 10^{-3} mol L^{-1}; MERCK), que foi diluído para adequar à faixa de concentração de 27,9 a 558 µg L^{-1} (0,50 a 10,0 µmol L^{-1}).



(Equação 2)

Fonte: Harris, 2011

Em frasco de polietileno de 50 mL criteriosamente lavado, foi adicionado volume de padrão de ferro para a faixa de concentração de interesse e água ultrapura até completar o volume de 17,5 mL. Em seguida à solução padrão foi adicionado 0,5 mL de solução de cloridrato de hidroxilamina 1,44 mol L^{-1} (VETEC e J. T. Baker); 2,0 mL de solução de o-fenantrolina 5,04 x 10^{-3} mol L^{-1} (VETEC); e 5,0 mL de solução tampão de acetato de amônio para ajuste do pH para aproximadamente 4,2. A solução tampão foi preparada pela adição de 250 g de acetato de amônio (SYNTH), 150 mL de água ultrapura e 700 mL de ácido acético glacial (SYNTH).

O branco de reagentes teve a mesma composição das soluções para análise dos padrões substituindo a solução de ferro por água ultrapura.

As absorvâncias foram medidas em uma cubeta de vidro artesanal de caminho ótico de 10 cm, e cada amostra foi analisada em triplicata no comprimento de onda de 510 nm.

Para se determinar as concentrações de ferro nas amostras adicionou-se ao frasco de polietileno 17,5 mL de amostra e os reagentes necessários para a reação, como descritos anteriormente. Optou-se por adicionar um elevado volume de amostra para evitar sua diluição, entretanto, para algumas amostras o processo de diluição fez-se necessário, sendo este realizado em balança analítica. Cada amostra foi analisada em duplicata, sendo que para cada análise a absorvância era medida 3 vezes.

A coloração do complexo formado entre o ferro e a o-fenantrolina pode ser estável por até 6 meses, sendo possível determinar concentrações de ferro ≤ 10 µg L^{-1} utilizando células de caminho ótico de 5 cm ou maior (APHA, 2005). Alíquotas de uma amostra sintética contendo 300 µg L^{-1} de ferro e outros metais em água destilada foram analisadas em 44 laboratórios pelo método da reação com o-fenantrolina, obtendo-se um desvio padrão relativo de 25,5% e um erro relativo de 13,3% (APHA, 2005).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Fluoreto

4.1.1 Aspectos analíticos

Ao longo deste trabalho, 21 curvas analíticas de calibração foram construídas, pois para cada série de amostras analisadas, uma nova curva analítica era construída. O coeficiente angular variou de - 57,40 a - 60,07 mV, estando dentro das especificações do fabricante, que sugere como aceitável de resposta Nernstiana valores de coeficiente angular de 54 a 60 mV, para temperaturas entre 20 e 25 ^{o}C.

O menor coeficiente de correlação linear obtido neste trabalho para as curvas analíticas de calibração foi de 0,99970. Na Figura 3 encontra-se um exemplo de uma curva analítica de calibração com prolongamento da escala do eixo x até zero para melhor visualização do ponto de intersecção; já no destaque priorizou-se a visualização da escala para os pontos da curva.

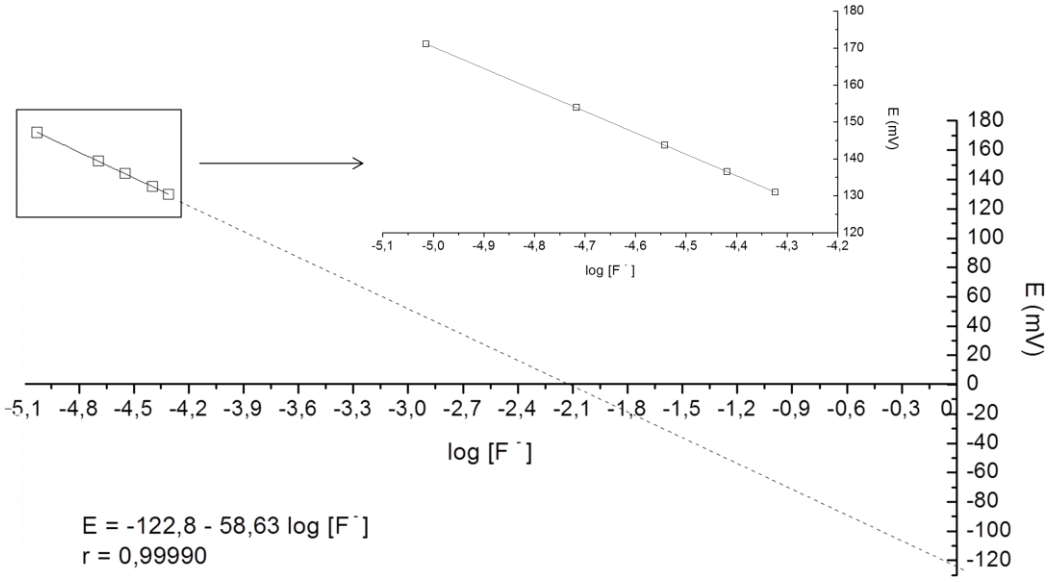


Figura 3 – Exemplo de curva analítica de calibração para o íon fluoreto utilizando uma escala até zero no eixo x para mostrar o prolongamento da reta até a intersecção. O destaque prioriza a escala onde se tem os pontos da curva. A equação da reta e coeficiente de correlação linear são dados.

A repetitividade do método potenciométrico (n = 17) foi de 3,4 – 8,3% para concentrações menores que 0,10 mg L^{-1}; enquanto que para as demais amostras (maiores que 0,40 mg L^{-1}), não passou de 6,0%. Esses valores são coerentes com a reprodutibilidade de 3,6% descrita no *Standard Methods* 4500C (APHA, 2005) para uma concentração de fluoreto de 0,85 mg L^{-1}.

O método da adição de padrão é particularmente interessante para o caso de matrizes complexas (Harris, 2011), pois pode acontecer da composição das soluções padrões não ser próxima das amostras a serem analisadas. Apesar desse não ser o caso nesse trabalho, foram analisadas 10 amostras de água, tanto pelo método da adição de padrão como pela curva analítica de calibração. A variação entre os resultados foi em média de 3,7 ± 3,8%, isto é, próximo do desvio padrão do método baseado na curva analítica. Na Figura 4 encontra-se uma curva de adição de padrão para uma amostra da 1ª alíquota da torneira da cozinha da casa 51.

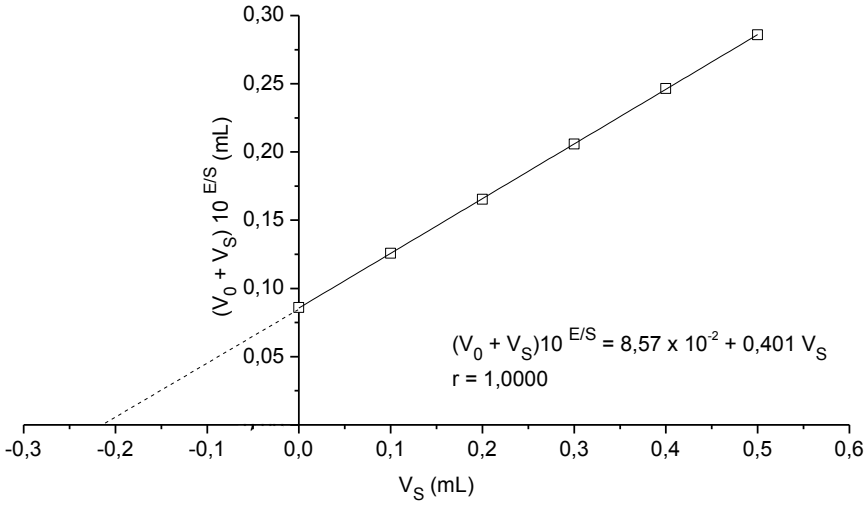


Figura 4 – Exemplo de determinação de fluoreto por adição de padrão em uma amostra de água de consumo (casa 51C - torneira da cozinha).

Para validar os resultados obtidos pelo método potenciométrico, 17 amostras de água também foram analisadas por cromatografia iônica, uma técnica consagrada pela literatura para análise de fluoreto. Comparando os resultados (Figura 5), a diferença percentual variou de 0,31 a 20%, sendo que os maiores desvios padrões foram observados para amostras com baixas

concentrações de fluoreto (< 0,10 mg L^{-1}). Para as amostras de concentrações maiores do que 0,40 mg L^{-1}, os métodos diferiram em média 7,1%, demonstrando boa concordância, pois esse valor é próximo do desvio padrão máximo obtido pelo método potenciométrico (6,0%).

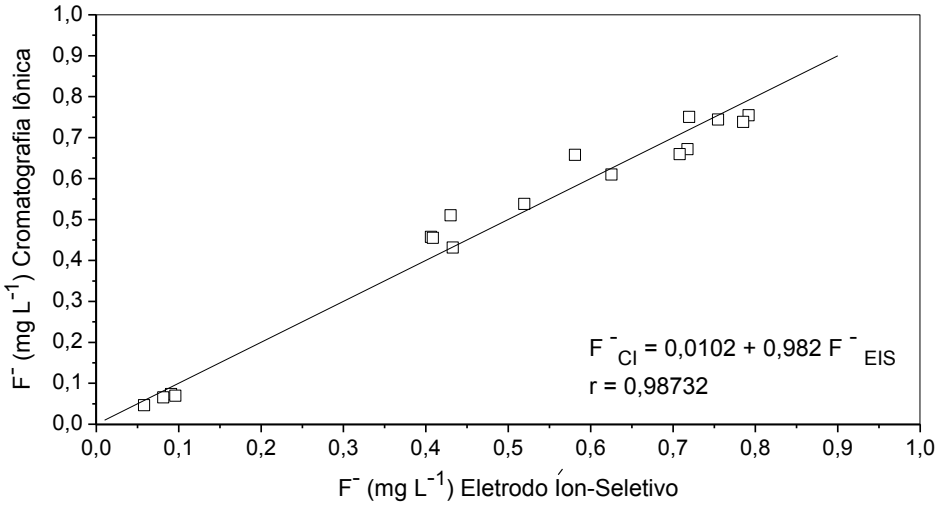


Figura 5 – Concentrações de fluoreto em amostras de água de consumo (n = 17) determinadas por cromatografia iônica (CI) e por eletrodo íon-seletivo (EIS). A reta se refere ao caso de uma correlação perfeita, onde o coeficiente de correlação linear seria igual a unidade. A equação da reta obtida experimentalmente é mostrada, assim como o coeficiente de correlação linear (r).

4.1.2 Fluoreto na água de distribuição

Segundo Conceição e colaboradores (2009), a concentração natural de fluoreto na água de poços que abastecem a área urbana da cidade de Ribeirão Preto varia de 0,03 a 0,20 mg L^{-1}. Como essas concentrações estão abaixo da concentração mínima para efeito na prevenção de cárie, é necessário que haja a fluoretação artificial da água antes da sua distribuição. No Brasil, as substâncias mais utilizadas são o fluorsilicato de sódio (Na_2SiF_6) e o ácido fluossilícico (H_2SiF_6; Ministério da Saúde, 2009).

Para as 281 amostras de água de torneira analisadas nesse trabalho, a faixa de concentração de fluoreto encontrada foi de 0,052 mg L^{-1} a 1,01 mg L^{-1} (Figura 6). Nesse caso, considerando-se apenas 1 algarismo significativo, 33%

do total de amostras (n = 94) estiveram fora do padrão estabelecido pela legislação (0,6 - 0,8 mg L^{-1}; Resolução SS-65, 2005), sendo 19% abaixo e 14% acima (Tabela 4). Esse valor de 33% fora da conformidade é superior aos valores relatados pela companhia de abastecimento desde 2009 (Tabela 2; DAERP - www.daerp.ribeiraopreto.sp.gov. br). No caso de ser considerado 2 algarismos significativos esse percentual de desacordo passa para 51% (n = 143 amostras). Ao se realizar a mesma comparação avaliando-se as concentrações das amostras da torneira da cozinha, obteve-se que, com 1 algarismo significativo, 30% das casas (n = 43) estavam em desacordo com a legislação e considerando-se 2 algarismos significativos, essas percentagem passou para 45% (n = 65 casas).

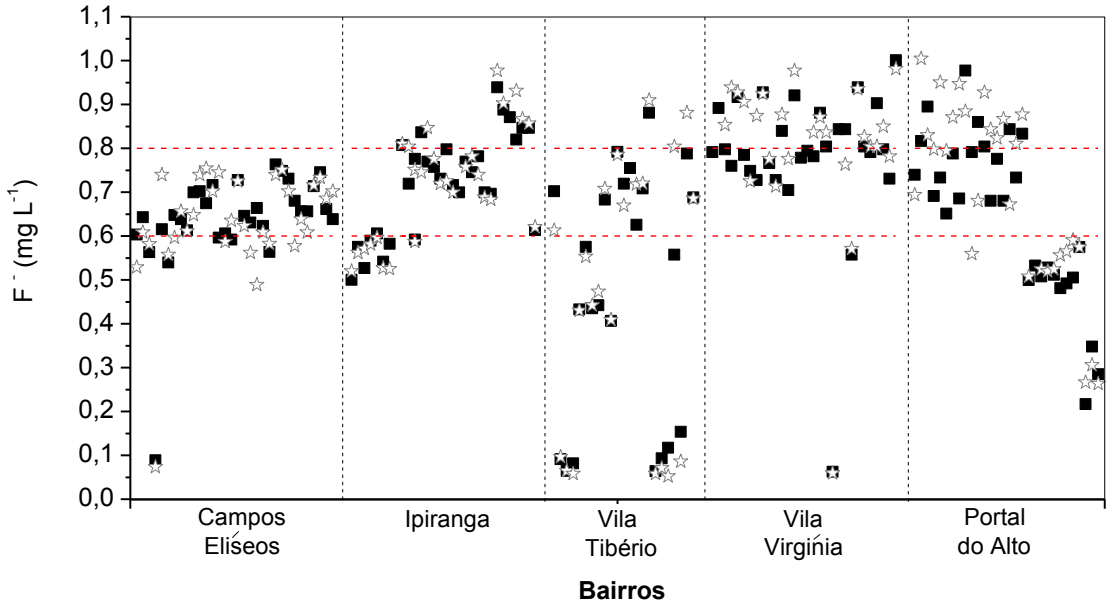


Figura 6 – Concentrações de fluoreto na água de consumo proveniente da torneira do quintal (estrela) e da cozinha (quadrado) de casas localizadas em 5 bairros de Ribeirão Preto. A linha tracejada se refere à concentração considerada dentro da conformidade de acordo com a Resolução SS-65 (2005).

Dos bairros estudados, a Vila Tibério foi o que apresentou o maior percentual de amostras (56%) em desacordo com a legislação paulista. O bairro com menor percentual de desacordo foi o Campos Elíseos com 8% das amostras abaixo da concentração mínima.

De acordo com a equação proposta pela Portaria 635/BSB-1975 ($C = 22{,}2/[10{,}3 + (0{,}725\,T)]$), a concentração de fluoreto ideal para a água da cidade de Ribeirão Preto seria de 0,71 mg L^{-1}. Esse valor foi calculado, utilizando a média das temperaturas máximas em Ribeirão Preto para o ano de 2011, que foi de 29,0°C (Maximiliano Salles Scarpari, Instituto Agronômico de Campinas - Ribeirão Preto, comunicação pessoal). Utilizando o valor ideal como 0,71 mg L^{-1}, nossos resultados mostram que das 145 casas amostradas, 83 delas (57%) apresentaram concentração de fluoreto superior. Destaca-se que das 30 casas amostradas na Vila Virgínia, 28 se encontraram nessa situação (Figura 6).

Tabela 4 – Número de amostras coletadas em cada um dos bairros estudados, número de amostras abaixo ou acima do padrão de potabilidade (Resolução SS-65), e percentual de amostras em desacordo com a legislação

Bairro	**número amostras**	**F^- < 0,6 mg L^{-1}**	**F^- > 0,8 mg L^{-1}**	**% desacordo**
Campos Elíseos	64	5	-	8
Ipiranga	58	6	8	24
Vila Tibério	45	22	3	56
Vila Virgínia	55	2	19	38
Portal do Alto	59	18	11	49
Total	281	53 (19%)	41 (14%)	33

A fim de avaliar a homogeneidade na concentração de fluoreto num mesmo bairro, foram coletadas amostras da torneira do quintal em uma das casas do bairro Pontal do Alto. A coleta foi realizada logo no início da manhã em 9 dias distintos, sendo que cada amostra foi analisada em 3 dias diferentes (Tabela 5). Numa mesma residência, a concentração de fluoreto variou de 0,25 a 0,68 mg L^{-1}, isto é, uma variação de até 2,7 vezes. Esses resultados mostram como o processo de fluoretação pode ser heterogêneo, e ainda estar fora das especificações da legislação.

Em 35% das casas investigadas em Ribeirão Preto, as concentrações de fluoreto na água de entrada da residência (quintal) e na água da torneira da cozinha foram significativamente diferentes (Figura 6), isto é, a diferença foi

maior do que 8,3%, que é o desvio padrão máximo obtido pelo método potenciométrico para baixas concentrações. Isso se deve possivelmente à variação no processo de fluoretação na própria estação de tratamento. Enquanto a caixa d'água armazena uma mistura de amostras de água de diversos dias de abastecimento, a água do quintal representa a condição química da água no dia da amostragem. Desta forma, é importante relatar o ponto de coleta de água no domicílio.

Tabela 5 – Concentrações médias de fluoreto (n = 3), desvio padrão e desvio padrão relativo (dpr) para amostras de água da torneira do quintal, em uma única residência em dias distintos

Data de Coleta	$F^-_{média}$ (mg L^{-1})	Desvio Padrão (dpr)
15/04/2012	0,44	0,005 (1,2%)
19/04/2012	0,50	0,008 (1,5%)
28/04/2012	0,52	0,003 (0,50%)
07/05/2012	0,53	0,011 (2,1%)
09/05/2012	0,58	0,007 (1,2%)
03/06/2012	0,25	0,007 (2,6%)
07/06/2012	0,29	0,008 (2,3%)
23/07/2012	0,51	0,022 (4,2%)
04/08/2012	0,68	0,025 (3,6%)
média	0,48	0,130 (28%)

Um processo que poderia contribuir para diminuir a concentração de fluoreto na água da cozinha com relação à do quintal, seria a precipitação do sal pouco solúvel CaF_2 (K_{ps} = 1,46 x 10^{-10}) na caixa d'água. A água de Ribeirão Preto tem naturalmente baixas concentrações de Ca^{2+} (2,4 – 7,2 mg L^{-1}; Grigoletto, 2011), e, portanto, o valor do produto de solubilidade do CaF_2 nas concentrações esperadas para fluoreto não é atingido. Por outro lado, a caixa d'água de fibrocimento (comum na cidade, e feita à base de cimento) poderia fornecer uma fonte 'extra' de cálcio para a água, fazendo com que haja precipitação do sal CaF_2 no reservatório, e assim levar à diminuição da concentração de fluoreto solúvel na água que chega até a torneira da cozinha.

4.2 Chumbo na água de consumo

Para as determinações de chumbo foram realizadas 7 curvas analíticas de calibração (de 5,00 a 25,0 µg L^{-1} Pb) ao longo do trabalho utilizando-se o ET AAS, sendo que o menor coeficiente de correlação linear obtido foi de 0,98463. A curva analítica de calibração média e os desvios padrões para cada ponto é mostrado na Figura 7; o desvio padrão relativo variou de 10 a 30%, a média geral foi de 17 ± 6%, porém para a maioria das amostras a concentração de chumbo foi menor que 5 µg L^{-1}, cujo desvio padrão relativo foi de 19%. Deste modo, os dados foram analisados utilizando-se como desvio padrão do método o valor de 19%.

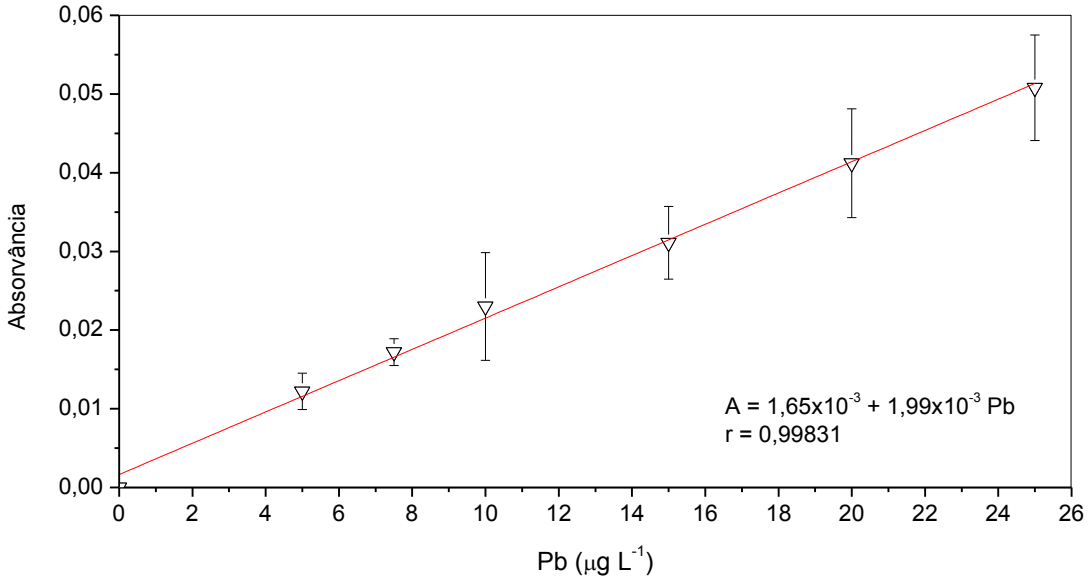


Figura 7 – Curva analítica de calibração média para o chumbo por ET AAS, cujo coeficiente de correlação linear foi de 0,99831.

Utilizando-se ICP-MS foram realizadas 2 curvas analíticas de calibração de 1,000 a 20,00 µg Pb L^{-1}, sendo que os coeficientes de correlação linear obtidos foram de 0,999854 e de 0,999998. A amostra de água de rio certificada SRM 1640 (NIST) foi analisada em duplicata por este método, sendo que a concentração média obtida foi de 28,39 ± 0,022 µg L^{-1}, sendo que a concentração certificada foi de 27,93 ± 0,14 µg L^{-1}, comparando-se as

concentrações observou-se que não existe diferença significativa (t-distribuição 95%) entre a concentração média e a concentração certificada.

As concentrações de chumbo nas 562 amostras coletadas variaram de 0,025 a 58,4 µg L^{-1}. De acordo com a Portaria 2.914 do Ministério da Saúde (2011) e a Organização Mundial da Saúde (WHO, 2011), a concentração de chumbo máxima permitida na água potável é de 10,0 µg L^{-1}. As amostras da torneira da cozinha não apresentaram concentrações de chumbo mais elevadas que 5,00 µg L^{-1} (Figura 8). Destacando-se que 79% e 92% das concentrações de chumbo para a 1ª e 2ª alíquota, respectivamente, foram inferiores a 1,00 µg L^{-1}. Isso demonstra que a concentração de chumbo na água potável apresenta um risco baixo à saúde da população estudada neste trabalho, pois na sua grande maioria, a concentração de chumbo é cerca de 10 vezes inferior à concentração máxima definida pela legislação.

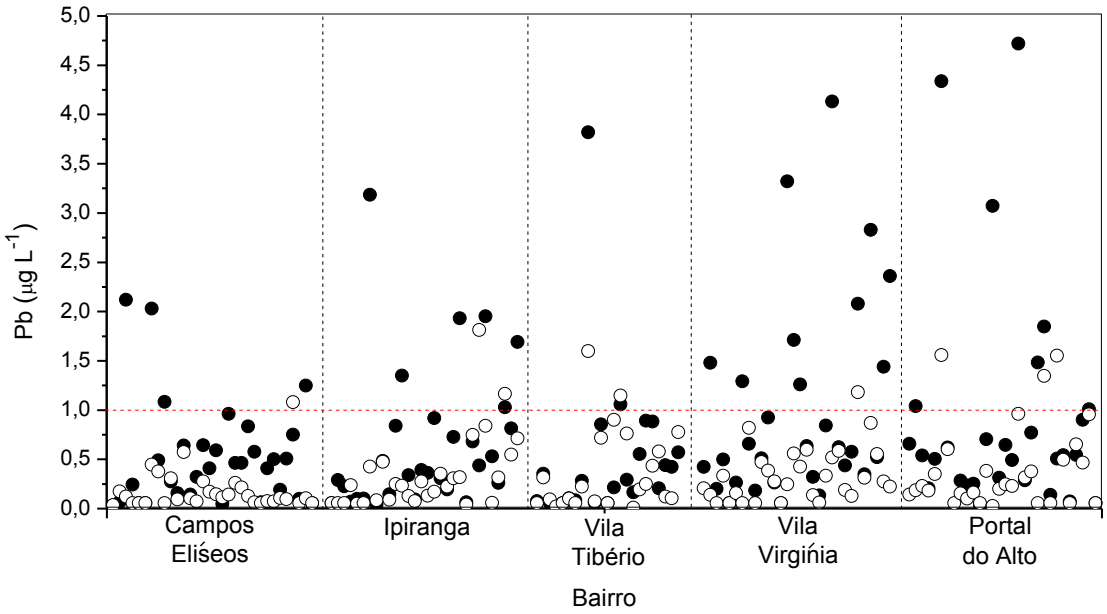


Figura 8 – Concentrações de chumbo na água de consumo para a 1ª (●) e 2ª alíquota (○) provenientes da torneira da cozinha.

Duas amostras provenientes da torneira do quintal apresentaram concentrações superiores a 10,0 µg L^{-1}, sendo destacado a concentração de 58,4 µg L^{-1}, numa residência do bairro Ipiranga (Figura 9) e de 10,5 µg L^{-1} numa residência do bairro Portal do Alto. Como a concentração de chumbo para a 1ª alíquota da torneira da cozinha dessas casas apresentaram

concentrações inferiores a 2,00 µg L^{-1}, pode-se concluir que há baixo risco de intoxicação pelos moradores dessas residências, caso não consumam a água da torneira externa. Possivelmente a própria torneira do registro (quintal) dessas residências pode estar sendo uma fonte de contaminação devido ao material utilizado na fabricação dessas torneiras, que pode ser de baixa qualidade e ter chumbo em sua composição.

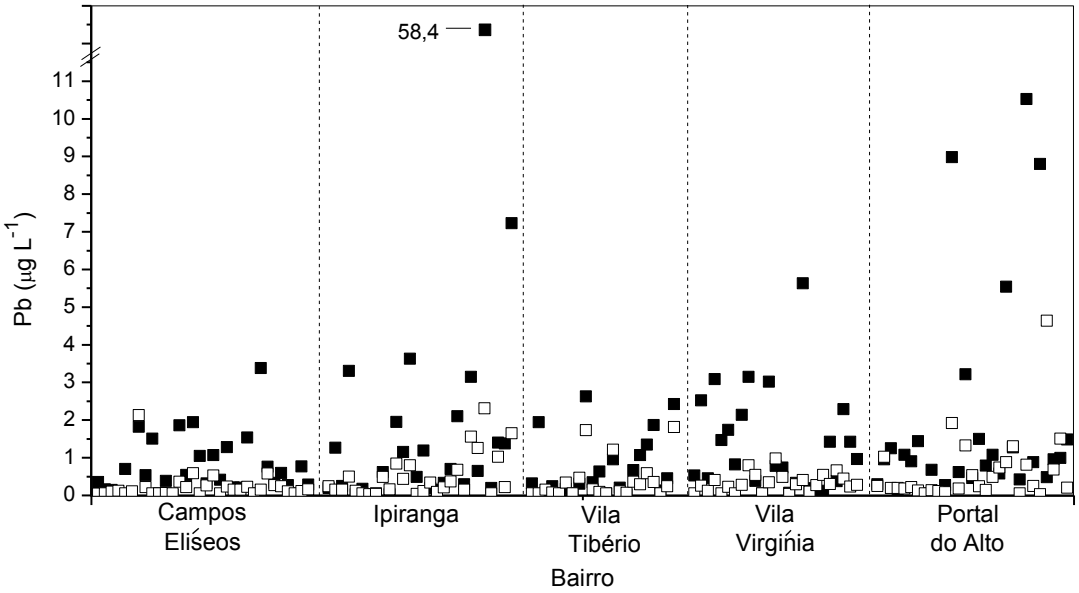


Figura 9 – Concentrações de chumbo na água de consumo da 1ª (■) e da 2ª alíquota (□) provenientes da torneira do quintal. A concentração de chumbo em uma das casas do bairro Ipiranga está fora de escala e por isso indicada no gráfico.

As concentrações de chumbo na 1ª alíquota de água tanto da cozinha quanto do quintal foram mais elevadas do que na 2ª, para 82 e 85% das amostras, respectivamente (Figura 8 e 9). Entretanto, deve-se ressaltar que em 10% do total de amostras (n = 562) a diferença entre a concentração da 1ª e da 2ª alíquota foi pequena, isto é, dentro do próprio desvio padrão do ET AAS (19%). Esse mesmo comportamento também já foi anteriormente observado no estudo de chumbo em água potável (Deshommes et al., 2010; Grigoletto, 2011). Essa queda na concentração demonstra que ocorre o processo de "lavagem" do encanamento, pois a 2ª alíquota é coletada após o escoamento da água na vazão máxima da torneira por 5 minutos.

Para 9 residências de Ribeirão Preto as concentrações de chumbo na água foram mais elevadas para a 2ª alíquota e, portanto, foi realizada uma re-

coleta. Desta maneira foi possível comprovar que o morador havia confundido os frascos no momento da amostragem. Portanto, para as casas em que a concentração da 2ª alíquota for maior que 19% (desvio padrão adotado para ET AAS) que a concentração da 1ª alíquota, pode-se dizer que foi devido a algum equivoco do morador no momento da coleta.

Na Figura 10 estão representadas as médias das concentrações de chumbo e os desvios padrões para a 1ª e 2ª alíquota da torneira da cozinha para cada bairro, pois a água desse ponto amostral normalmente é a utilizada para beber e no preparo de alimentos. A média das concentrações da 1ª alíquota foi maior que para a 2ª alíquota com 95% de confiança para todos os bairros, com exceção do bairro Vila Tibério. O mesmo comportamento foi observado para as médias das concentrações de chumbo para a 1ª e 2ª alíquota da torneira do quintal (Figura 11), entretanto, se observou que a média das concentrações da 1ª alíquota foi maior que a 2ª alíquota (teste-t 95%) para os bairros Campos Elíseos, Vila Virgínia e Portal do Alto. Esses resultados evidenciam a “lavagem” do encanamento, que pode ser uma alternativa para os casos de casas com elevadas concentrações de chumbo na água da cozinha que normalmente é utilizada para ingestão e preparo de alimentos. O escoamento leva a um menor risco de intoxicação dos membros da casa.

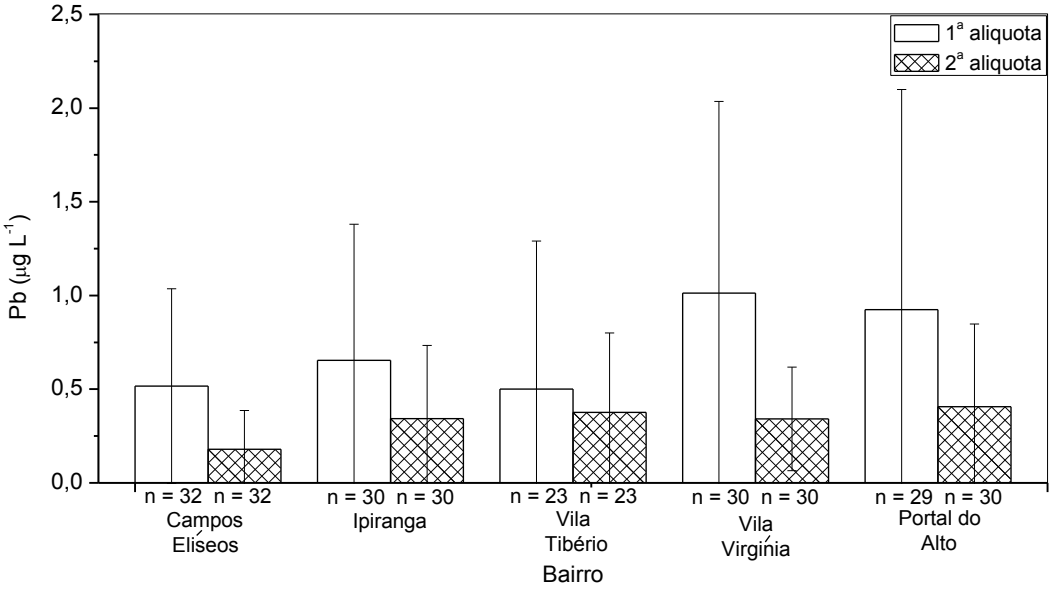


Figura 10 – Concentrações médias de chumbo e os desvios padrões para a 1ª e 2ª alíquota da torneira da cozinha.

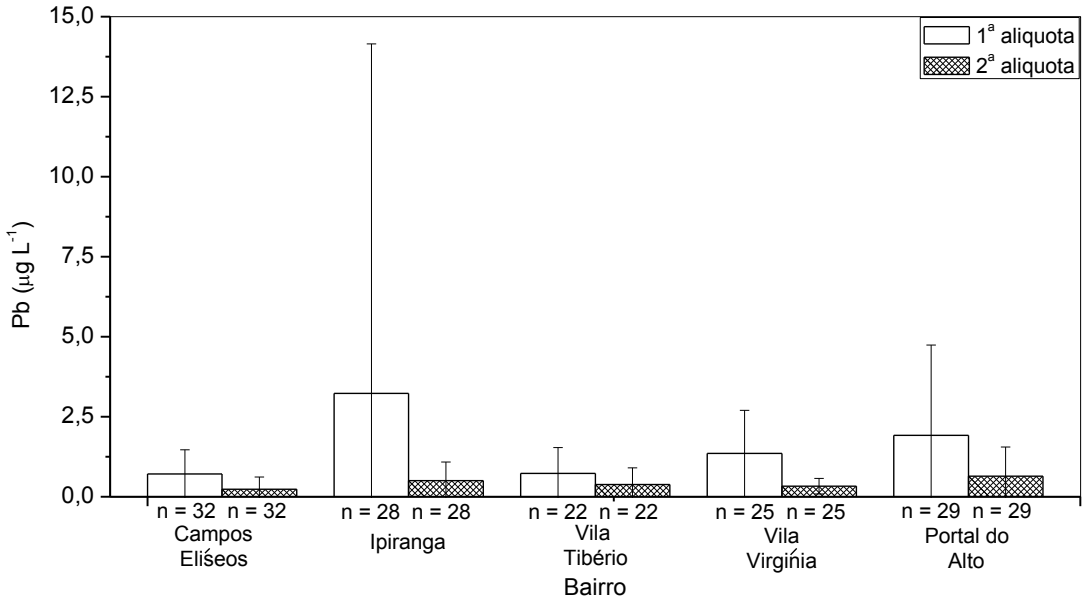


Figura 11 – Concentrações médias de chumbo e os desvios padrões para a 1ª e 2ª alíquota da torneira do quintal.

Na Figura 12 está representada uma comparação da concentração de chumbo na água apenas para a 1ª alíquota, em ambos os pontos de amostragem. Neste caso, as concentrações de chumbo presentes na 1ª alíquota da torneira do quintal em 99 casas (68%) apresentaram concentrações iguais ou mais elevadas do que da 1ª alíquota da torneira da cozinha, o que pode ser um indicativo de contaminação da própria torneira utilizada na residência. Em 9 casas (7%) não foi possível realizar essa comparação porque não havia uma torneira externa.

Considerando que a 2ª alíquota de água da torneira do quintal, coletada após o escoamento, representa a água de distribuição, foi observado que houve um enriquecimento da concentração de chumbo na água da cozinha. No caso da 1ª alíquota houve um enriquecimento de chumbo para 54% das residências, após o escoamento (2ª alíquota) esse percentual caiu para 28%. Isso implica que houve uma contaminação no interior da casa, seja pelo encanamento, caixa d'água, ou mesmo pela torneira e juntas. Lembrando que as concentrações não excederam ao valor máximo permitido pela legislação.

Não foi observada correlação entre a concentração de chumbo na água e a presença de reservatório de água (caixa d'água) ao analisar as amostras

provenientes das residências que se conhece a existência de caixa d'água (n = 39 casas).

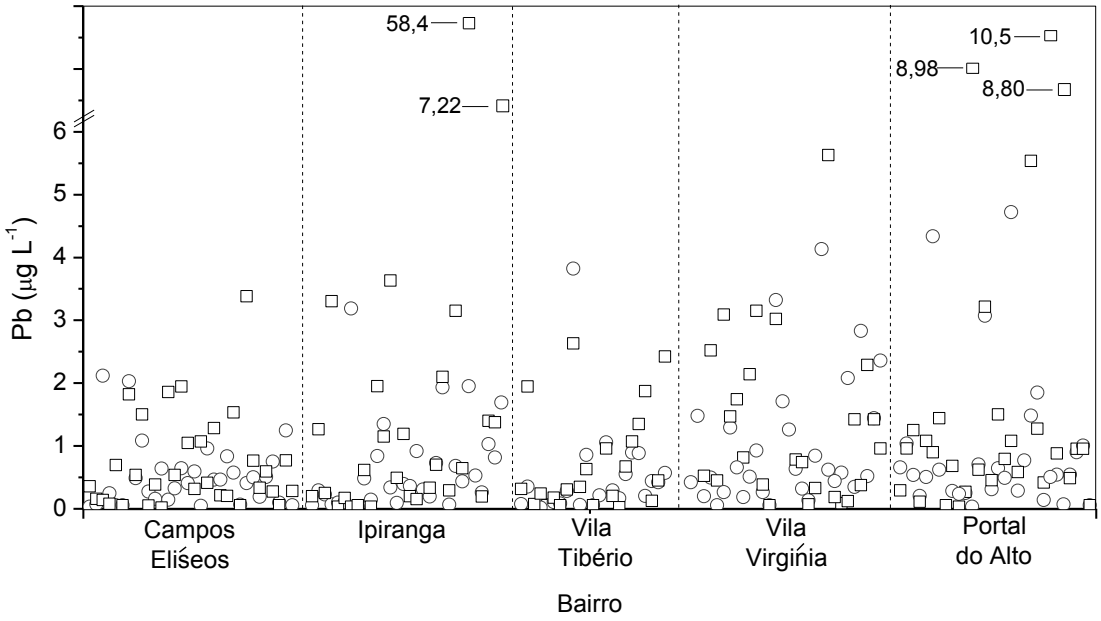


Figura 12 – Concentrações de chumbo para a 1ª alíquota da cozinha e 1ª do quintal (○ e □). As concentrações mais elevadas nos bairros Ipiranga e Portal do Alto estão indicadas.

Na literatura autores discutem que o chumbo presente na água potável pode ser proveniente de soldas metálicas (Subramanian et al., 1995; Deshommes et al., 2010). Lasheen e colaboradores (2008) discutem que encanamentos de PVC podem conter compostos de chumbo como estabilizante que podem ser lixiviados para a água. Wang e colaboradores (2012) relatam que encanamentos metálicos, como cobre e bronze, fornecem uma maior concentração de chumbo na água que encanamentos de plástico.

A média da concentração de chumbo na água proveniente da torneira do quintal foi maior do que a média de chumbo na água da cozinha para todos os bairros (Figura 13). Porém, essa diferença não foi estatisticamente (teste-t 95%) significativa, dado o elevado desvio padrão para cada bairro. Entretanto, aplicando-se o teste-t (95%), observa-se que a concentração média de chumbo para as amostras coletadas na cozinha do bairro Vila Virgínia é mais elevada que a concentração média do bairro Campos Elíseos.

Por meio das Figuras 12 e 13 pode-se observar que o bairro Portal do Alto (bairro controle) apresentou grande variabilidade na distribuição das concentrações de chumbo para a 1ª alíquota coletada na torneira da cozinha e na torneira do quintal, lembrando que esse bairro possui menos de 10 anos de existência e que os encanamentos das residências são de PVC. Entretanto, é conhecido que a contaminação da água pelo chumbo lixiviado desse tipo de encanamento pode ocorrer, mas é relativamente baixo (Lasheen et al., 2008; Wang et al., 2012), sendo que o material da torneira e de junções metálicas podem ser determinantes na contaminação da 1ª alíquota, principalmente.

Na Figura 13, observa-se que a concentração de chumbo média do bairro Ipiranga também apresentou uma alta variação entre os pontos amostrais, isso se deve ao fato desse bairro apresentar uma concentração de chumbo para a alíquota do quintal muito elevada (58,4 µg L^{-1}) em relação às demais, ocasionando uma distorção do valor da concentração média e um elevado desvio padrão (3,23 ± 10,9 µg L^{-1}). Desconsiderando-se essa elevada concentração de chumbo, a média e o desvio padrão foram de 1,19 ± 1,60 µg L^{-1}.

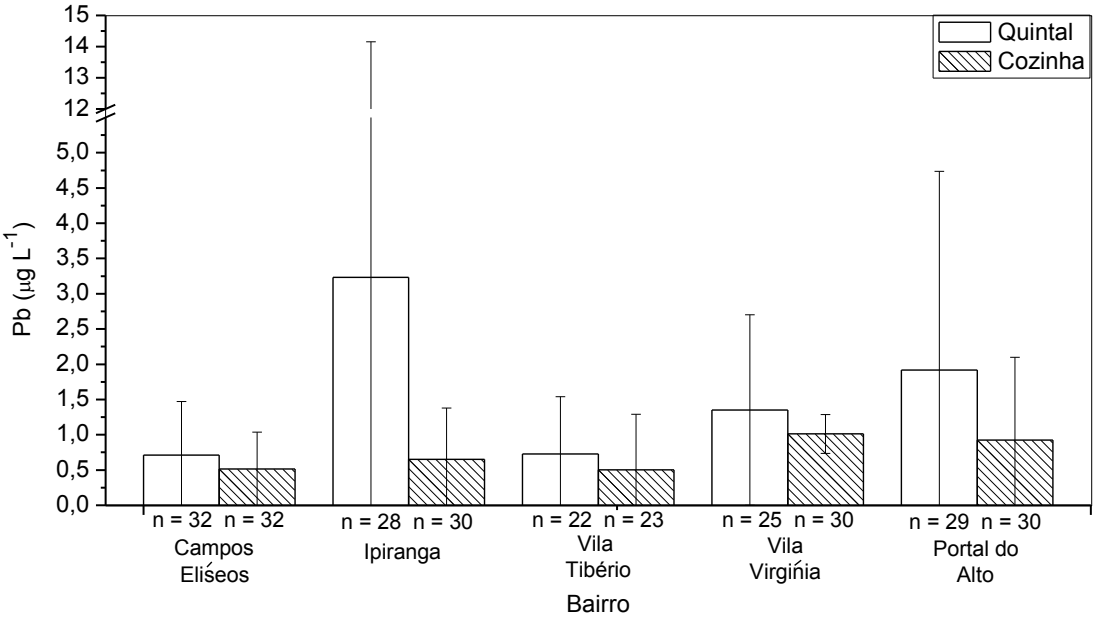


Figura 13 – Concentrações médias de chumbo e os desvios padrões para as 1as alíquotas de água da torneira da cozinha e do quintal por bairro.

4.3 Ferro

4.3.1 Aspectos analíticos da determinação de ferro

Inicialmente, para a determinação de ferro por meio da reação do metal com o-fenantrolina, e detecção espectrofotométrica, diversas curvas analíticas de calibração foram construídas em diferentes faixas de concentração havendo resposta linear de 9,24 a 1.460 µg L^{-1}. Uma vez definida a faixa de concentração de ferro esperada para as amostras, durante este trabalho, foram realizadas 7 curvas analíticas de calibração de 27,9 a 558 µg L^{-1} (0,50 a 10,0 µmol L^{-1}). Um exemplo é mostrado na Figura 14, sendo que o menor coeficiente de correlação linear obtido para as 7 curvas foi de 0,99936. Esse método foi utilizado por Sarin e colaboradores (2001) para determinar a concentração de ferro (II) e ferro (III) em amostras de água coletadas de encanamentos antigos de ferro/aço.

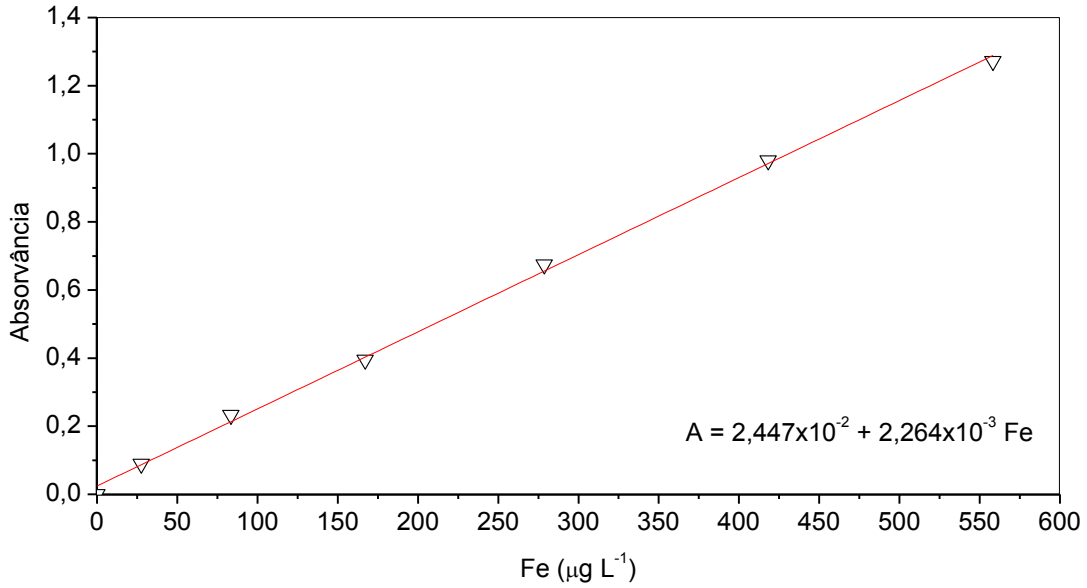


Figura 14 – Exemplo de curva analítica de calibração por espectrofotometria, cujo coeficiente de correlação linear foi de 0,99936.

Realizou-se também um teste com 3 tipos de padrões de ferro, sendo dois deles comerciais (MERCK e Quemis) de concentração de 1000 mg L^{-1}, e um preparado a partir do sal sulfato ferroso heptahidratado ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$; FMaia), seguindo-se as orientações descritas no *Standard Methods for the*

Examination of Water & Wasterwater (3500 B. APHA, 2005). Para cada padrão uma curva analítica de calibração foi construída (Tabela 6) e obteve-se um coeficiente angular médio de $2{,}08 \times 10^{-3} \pm 7{,}78 \times 10^{-7}$ (3,74%), demonstrando que uma solução padrão de ferro preparada a partir do sal pode ser utilizada para as análises sem prejudicar os resultados e diminuindo-se, assim, o custo de análise.

Tabela 6 – Dados das curvas analíticas de calibração obtidas a partir de soluções comerciais de ferro e da solução preparada a partir do sal

Padrão	Coeficiente Linear	Coeficiente Angular (10^{-3})	Coeficiente de correlação linear
Solução MERCK	0,018	2,17	0,99921
Solução Quemis	0,010	2,03	0,99978
Sal $FeSO_4$	0,012	2,04	0,99983

A análise do branco de reagente foi realizada com duas marcas do reagente cloridrato de hidroxilamina (VETEC e J. T. Baker), que é utilizado para reduzir o ferro (III) a ferro (II). Foi preparada uma solução contendo 17,5 mL de água ultrapura, 0,5 mL de solução de cloridrato de hidroxilamina (para cada marca), 2,0 mL de solução de o-fenantrolina e 5,0 mL de solução tampão de acetato de amônio. A absorvância do branco foi verificada em triplicata no comprimento de onda de 510 nm, após o espectrofotômetro ser zerado com água ultrapura. A absorvância média para a marca VETEC foi de 0,052674 e a absorvância média para a marca J. T. Baker foi de 0,056523, a média entre elas foi de 0,054599, com um desvio padrão relativo entre as médias de 4,98%. Isso evidencia que um reagente de custo menos elevado produz um valor para o branco de reagente próximo daquele obtido para um reagente de custo mais elevado.

O limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) utilizando uma célula de 10 cm de caminho ótico foram calculados de acordo com as equações (Harris, 2011):

$$LD = 3\sigma / b \qquad \text{(Equação 3)}$$

$$LQ = 10\sigma / b \qquad \text{(Equação 4)}$$

sendo:

σ = desvio padrão da absorvância de uma solução padrão de ferro de 12,6 µg L^{-1} (n = 10)

b = coeficiente angular da curva analítica de calibração

A absorvância de uma solução padrão de ferro de concentração de 12,6 µg L^{-1} (0,226 µmol L^{-1}) foi verificada 10 vezes. O limite de detecção calculado foi de 2,77 µg L^{-1} (0,0496 µmol L^{-1}) e o limite de quantificação foi de 9,24 µg L^{-1} (0,165 µmol L^{-1}).

Para 27 amostras as concentrações de ferro foram analisadas 3 ou 4 vezes, sendo que as concentrações médias obtidas foram de 35,91 a 107,2 µg L^{-1} e o desvio padrão relativo variou de 9 a 66%, com a média de 38 ± 16%.

4.3.2 Ferro na água de consumo

A Portaria 2.914 do Ministério da Saúde (2011) estabelece que a concentração máxima de ferro permitida na água de consumo é de 300 µg L^{-1} e a Organização Mundial da Saúde (WHO, 2011) não propõe nenhum valor limite para a concentração de ferro na água de consumo visando à saúde.

Foi determinada a concentração de ferro de 96 casas, sendo estas distribuídas entre os bairros da seguinte maneira: 32 casas do bairro Campos Elíseos, 21 casas do Ipiranga, 19 casas da Vila Tibério, 17 casas da Vila Virgínia e 7 casas do Portal do Alto. Somente as amostras provenientes da 1ª alíquota de cada ponto amostral (cozinha e quintal) foram analisadas para determinação da concentração de ferro.

As concentrações de ferro determinadas para as amostras coletadas da torneira da cozinha e da torneira do quintal variaram de 13,40 a 4.119 µg L^{-1} (Figura 15). Destas, apenas 4 apresentaram concentração de ferro significativamente mais elevada que 300 µg L^{-1} em amostras provenientes do quintal, sendo duas casas no Campos Elíseos, uma no Ipiranga e uma na Vila Virgínia.

As 4 casas com as concentrações mais elevadas de ferro na água do quintal (4.119 µg L^{-1}, 2.693 µg L^{-1}, 1.315 µg L^{-1} e 787 µg L^{-1}) tiveram concentrações desse metal reduzida de 8 a 66 vezes na água da cozinha. Esse

comportamento se repete para 27% das amostras, considerando as concentrações que apresentaram diferença maior que 38% (valor do desvio padrão médio). Isso indica que a própria torneira do quintal é uma grande fonte de contaminação de ferro, talvez pela qualidade do material ser inferior e, portanto, conter concentrações de ferro mais elevadas.

As concentrações de ferro avaliadas em diversos poços de abastecimento de água em Ribeirão Preto variaram de 10 a 40 µg L^{-1} (Conceição et al., 2009). Se ocorre um enriquecimento de ferro ao longo do trajeto da área pública fica difícil de identificar por conta da perceptível contaminação pela torneira e partes metálicas da própria casa.

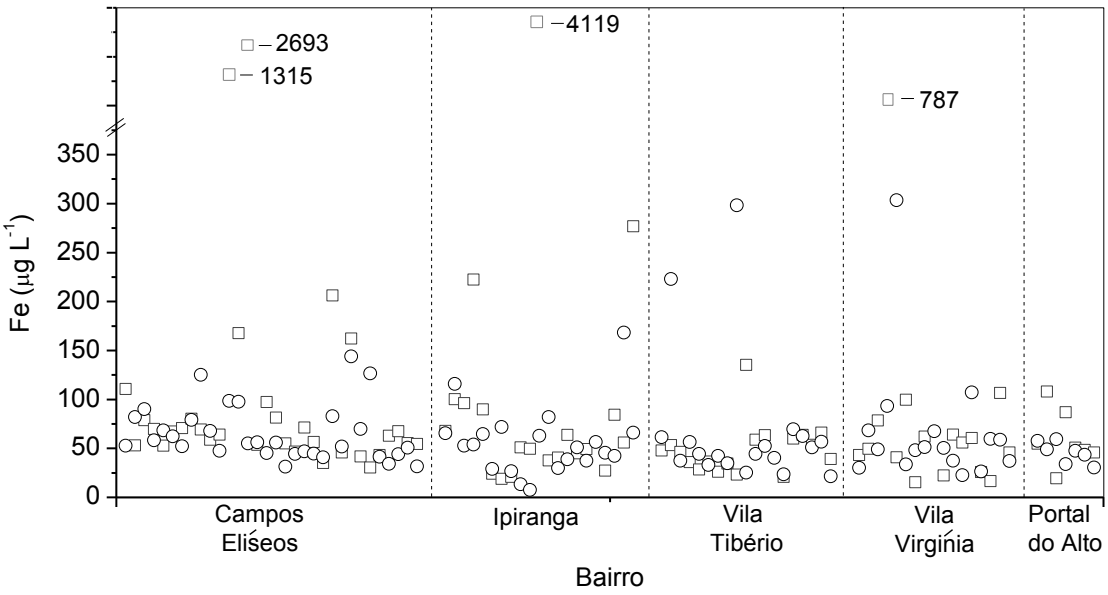


Figura 15 – Concentrações de ferro na água de consumo da 1ª alíquota da torneira do quintal (□) e 1ª alíquota da torneira da cozinha (○). As concentrações de ferro mais elevadas que 350 µg L^{-1} estão indicadas.

Na Figura 16, apresentam-se a média das concentrações de ferro para a 1ª alíquota de água amostrada na torneira da cozinha e na torneira do quintal. Foram excluídas as concentrações de 2.693 µg L^{-1}, 1.315 µg L^{-1} (bairro Campos Elíseos), 4.119 µg L^{-1} (bairro Ipiranga) e 787 µg L^{-1} (bairro Vila Virgínia) para o cálculo da média da concentração da alíquota do quintal para se evitar uma distorção no resultado. Observa-se que para os bairros Campos

Elíseos, Ipiranga e Portal do Alto a média das concentrações de ferro no quintal é mais elevada que na cozinha. Entretanto, ao se aplicar o teste-t, com 95% de confiança, nota-se que na média, a concentração de ferro na entrada e dentro da casa não são diferentes para todos os bairros. Ao se comparar a média das concentrações entre bairros, também se observou que elas não são diferentes.

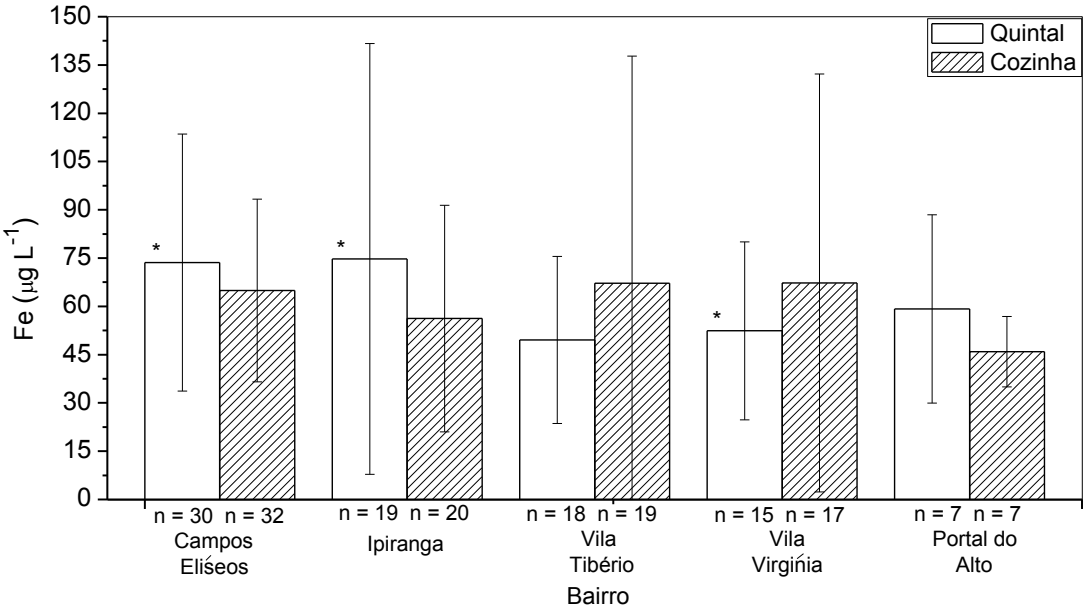


Figura 16 – Concentrações médias de ferro e os desvios padrões para as 1as alíquotas de água da torneira da cozinha e do quintal por bairro. As barras marcadas com "*" indicam que as concentrações de 1.315 µg L^{-1}, 2.693 µg L^{-1} (Campos Elíseos), 4.119 µg L^{-1} (Ipiranga) e 787,4 µg L^{-1} (Vila Virgínia) foram desconsideradas no cálculo da média.

4.4 Chumbo *versus* ferro

As concentrações de chumbo e as concentrações de ferro obtidas para 96 residências foram correlacionadas na Figura 17 (n = 184). Para essa análise foram excluídos os 4 pontos de concentrações de ferro mais elevadas (4.119, 2.693, 1.315 e 787 µg L^{-1}) e o 1 ponto de maior concentração de chumbo (58,37 µg L^{-1}). Deste modo o coeficiente de correlação linear obtido foi de 0,410. De acordo com Larson e Farber (2010), para um n = 100, existe correlação quando o coeficiente de Pearson for maior que 0,197 (95% de confiabilidade). Portanto, neste trabalho observa-se que a correlação linear

entre as concentrações de chumbo e de ferro presente na água de consumo é significativa. Isso pode ser explicado pela lixiviação de encanamentos das residências, torneiras, soldas e de partes metálicas que contém ambos os metais.

Deshommes e colaboradores (2010) ao coletarem amostras de água de consumo de sistema de abastecimento em dias aleatórios observaram que não houve correlação entre a concentração de chumbo dissolvido e a concentração de outros metais, como ferro, cobre, zinco e estanho, tanto para as amostras coletadas no 1º como no 2º litro de amostragem. Entretanto, notaram que existiu uma correlação significativa entre partículas de chumbo e as concentrações de ferro dissolvido e particulado.

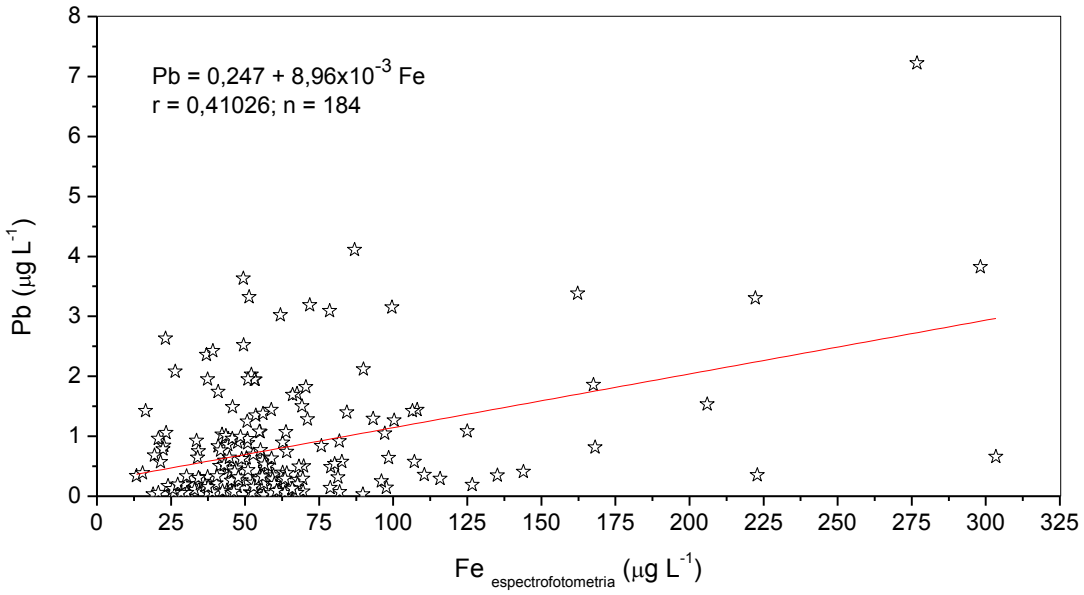


Figura 17 – Concentrações de chumbo e de ferro para as amostras de água potável referentes à 1ª alíquota, tanto da torneira da cozinha como do quintal.

Apesar da existência de uma correlação linear significativa entre as concentrações de chumbo e as concentrações de ferro para as 184 amostras não seria prudente a utilização de ferro como ferramenta de 'varredura' para seleção de casas candidatas à análise de chumbo. Isso porque pode se observar na Figura 17 que concentrações baixas de ferro apresentaram concentrações de chumbo relativamente elevadas e vice-versa.

Ao se avaliar a correlação entre as concentrações de chumbo e as concentrações de ferro por bairro, observou-se que a correlação, com 95% de confiabilidade, é existente para os bairros Campos Elíseos (r = 0,42697, n = 62), Ipiranga (r = 0,68272, n = 39) e Vila Tibério (r = 0,42579, = 37). O bairro Vila Virgínia apresentou o coeficiente de correlação linear mais baixo (r = 0,03873, para n = 32) e no caso Portal do Alto, apesar deste ser relativamente elevado (r = 0,52345; n = 14), também não foi significativo.

5 CONCLUSÕES

Esse trabalho mostrou que em pelo menos 30% das residências estudadas em Ribeirão Preto, as crianças estão menos protegidas quanto ao aparecimento de cáries, ou correm maior risco de apresentar fluorose dentária.

Enquanto que na Vila Tibério, 56% das casas estudadas apresentaram concentração de fluoreto na água em desacordo com o previsto na legislação, nos Campus Elíseos esse percentual foi de 8%. Isso demonstra como o processo de fluoretação da água do município pode ser heterogênio. Em uma mesma residência, a concentração de fluoreto na água da entrada da casa variou em 2,7 vezes, evidenciando mais uma vez o baixo controle da fluoretação nos pontos de tratamento de água da cidade.

As concentrações de fluoreto na água da torneira do quintal e da cozinha foram significativamente diferentes para 35% das casas. Isso pode ser devido à variação da concentração de fluoreto na estação de tratamento, ou devido à mistura de diferentes concentrações de fluoreto na caixa d'água, ou ainda porque a precipitação de CaF_2 na caixa d'água poderia baixar a concentração de fluoreto na água da cozinha.

No caso do chumbo, em todas as casas estudadas a concentração desse metal na água esteve abaixo da concentração máxima aceita pela legislação, com exceção de 2 casas que apresentaram concentrações de chumbo na alíquota de água do quintal superior a 10 µg L^{-1}. Portanto, pode-se concluir que a concentração de chumbo na água apresenta baixo risco à saúde da população estudada, pois normalmente, a água ingerida e utilizada no preparo dos alimentos é proveniente da torneira da cozinha.

A "lavagem" do encanamento pode ser uma alternativa para a diminuição do risco de intoxicação por chumbo. Isso se evidenciou porque para cerca de 83% das amostras, a concentração de chumbo na 1ª alíquota de água foi mais elevada que na 2ª alíquota. Essa mesma tendência foi observada quando calculadas as média das concentrações de chumbo por bairro.

Considerando que a concentração de chumbo na água de distribuição é aquela determinada na alíquota coletada após o escoamento da torneira do quintal, foi observado um enriquecimento de chumbo na água da 1ª alíquota da cozinha para 54% das casas. Essa contaminação pode ser proveniente do encanamento, partes metálicas de torneiras e juntas ou até mesmo da caixa

d'água, apesar de neste trabalho não ter sido observada correlação de chumbo na água e a presença de caixa d'água nas residências.

O material da torneira e das junções metálicas pode ter sido determinante na contaminação das amostras do bairro controle, pois este apresentou a maior variabilidade nas concentrações de chumbo para a 1ª alíquota de água para ambos os pontos amostrais.

No caso do ferro, das 96 casas analisadas apenas 4 apresentaram concentração de ferro em amostra de água do quintal superior à máxima aceita pela legislação (300 µg L^{-1}). No entanto, a concentração do metal nessas 4 residências diminuiu de 8 a 66 vezes nas amostras da cozinha. Esse comportamento se repetiu para 27% das amostras, indicando que a própria torneira do quintal é uma grande fonte de contaminação de ferro, possivelmente devido à qualidade inferior do material utilizado em sua fabricação.

Não houve diferença estatisticamente significativa entre a média das concentrações de ferro nas alíquotas de água do quintal e nas alíquotas de água da cozinha, sendo que o mesmo comportamento foi observado para as médias entre os bairros.

As concentrações de chumbo e de ferro para 96 casas quando correlacionadas (n = 184 amostras) apresentaram coeficiente de correlação linear de 0,410, indicando que existe correlação entre as concentrações desses metais com 95% de confiabilidade. Entretanto, essa correlação foi relativamente baixa para sugerir o uso do ferro como marcador da contaminação por chumbo.

6 REFERÊNCIAS

ALLEYNE, M.; HORNE, M. K.; MILLER, J. L. Individualized treatment for iron-deficiency anemia in adults. **The American Journal of Medicine**, v. 121 (11), p. 943-948 (Review), 2008.

ANVISA – AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Resolução RCD n° 3, de 20 de janeiro de 2012**. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/f3234d804aee3e39b747bfa337abae9d/Resolu%C3%A7%C3%A3o+RDC+N%C2%BA+03+de+20+de+janeiro+de+2012.pdf?MOD=AJPERES>. Acesso em 15 ago. 2012.

APHA (American Public Health Association); AWWA (American Water Works Association); WATER ENVIRONMENT FEDERATION. **Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater**. 21ª Edição, 2005. 3:76-3:79, 4:82-4:85 p.

ATHINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. Tradução de ALENCASTRO, R. B. 3ª Edição, Porto Alegre: Bookman, 2006. 703 p.

BARBOSA, F. J.; TANUS-SANTOS, J. E.; GERLACH, R. F.; PARSONS, P. J. A critical review of biomarkers used for monitoring human exposure to lead: advantages, limitations, and future needs. **Environmental Health Perspectives**, v. 113 (12), p. 1669-1674 (Review), 2005.

BINNS, H. J.; CAMPBELL, C.; BROWN, M. J. Interpreting and managing blood lead levels of less than 10 µg/dL in children and reducing childhood exposure to lead: recommendations of the Centers For Disease Control and Prevention advisory committee on childhood lead poisoning prevention. **Pediatrics**, v. 120 (5), p. 1285-1298, 2007.

BODZED, M.; KONIECZNY, K.; KWIECINSKA, A. Application of membrane processes in drinking water treatment-state of art. **Desalination and water treatment**, v. 35 (1-3), p. 164-184, 2011.

CAMPOS, M. L. A. M.; BENDO, A.; VIEL, F. C. Métodos de baixo custo para purificação de reagentes e controle da contaminação para a determinação de metais traços em águas naturais. **Química Nova**, v. 25 (5), p. 808-813, 2002.

CATANI, D. B.; AMARAL, R. C.; OLIVEIRA, C.; SOUZA, M. L. R.; CURY, J. A. Dez anos de acompanhamento do heterocontrole da fluoretação da água feito por municípios brasileiros, Brasil, 1996-2006. **Revista Gaúcha de Odontologia**, v. 56 (2), p. 145-149, 2008.

CDC – CENTER FOR DISEASE CONTROL AND PREVENTION. **What do parents need to know to protect their children?**. Disponível em: <http://www.cdc.gov/nceh/lead/ACCLPP/blood_lead_levels.htm>. Acesso em 13 fev. 2013.

CONCEIÇÃO, F. T.; CUNHA, F.; SARDINHA, D. S.; SOUZA, A. D. G.; SINELLI, O. Hidrogeoquímica do Aquífero Guarani na área urbana de Ribeirão Preto (SP). **Geociências,** v. 28 (1), p. 65-77, 2009.

CUI, H.; QIAN, Y.; AN, H.; SUN, C.; ZHAI, J.; LI, Q. Electrochemical removal of fluoride from water by PAOA-modified carbon felt electrodes in a continous flow reactor. **Water Research**, v. 46 (2), p. 3943-3950, 2012.

DAERP – DEPARTAMENTO DE ÁGUA E ESGOTO DE RIBEIRÃO PRETO. **Controle de Qualidade, relatórios de 2004 a 2012**. Disponível em: <http://www.daerp.ribeiraopreto.sp.gov.br/daerp/i04rel-indice.php>. Acesso em 5 set. 2011.

DESHOMMES, E.; LAROCHE, L.; NOUR, S.; CARTIER, C.; PRÉVOST, M. Source and occurrence of particulate lead in tap water. **Water Research**, v. 44 (2); p. 3734-3744, 2010.

FRAZÃO, P.; PERES, M.A.; CURY, J. A. Qualidade da água para consumo humano e concentração de fluoreto. **Revista de Saúde Pública**, v. 45 (5), p. 964-973, 2011.

GERMANO, R. M. A., CANNIATTI-BRAZACA, S. G. Importância do ferro em nutrição humana. **Nutrire**, v. 24, p. 85-104 (Revisão), 2002.

GHIMIRE, K. N.; INOUE, K.; MAKINO, K.; DHAKAL, R. P (2003). **Adsorptive removal of arsenic and fluoride by using orange juice residue**. In Hydrometallurgy 2003 Proceedings, vols 1 and 2: vol 1: Learning and Solution Purification – vol 2: Electrometallurgy and Environmental Hydrometallurgy, 5th International Symposium on Hydrometallurgy in Honor of Ian M Ritchie (p. 1937-1950). Vancouver, Canadá.

GONG, W. X.; QU, J. H.; LIU, R. P.; LAN, H.C. Effect of aluminum fluoride complexation on fluoride removal by coagulation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 395, p. 88-93, 2012.

GRIGOLETTO, T. L. B. **Chumbo na água de consumo de Ribeirão Preto (SP): fatores químicos, físicos e possíveis correlações com a contaminação de crianças.** 2011. 82 f. Dissertação de Mestrado - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2011.

GUIDOTTI, T. L.; CALHOUN, T.; DAVIES-COLE, J. O.; KNUCKLES, M. E.; STOKES, L.; GLYMPH, C.; LUM, G.; MOSES, M. S.; GOLDSMITH, D. F.; RAGAIN, L. **Elevated lead in drinking water in Washington, DC, 2003-2004: the public health response. Environmental Health Perspectives**, v. 115 (5), p. 695-701, 2007.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa.** Tradução de BORDINHÃO, J.; AFONSO, J. C.; CARVALHO, M. S.; SALLES, M. R.; ESTEVES, O. B. 7ª Edição, Rio de Janeiro: LTC, 2011. 95-95, 350-351 p.

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Censo 2010 – total da população do Estado de São Paulo**. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/censo2010/tabelas_pdf/total_populacao_sao_paulo.pdf>. Acesso em 16 ago. 2012.

JAGTAP, S.; YENKIE, M. K.; LABHSETWAR, N.; RAYALU, S. Fluoride in drinking water and defluoridation of water. **Chemical Reviews**, v. 112, p. 2454-2466, 2012.

KIM, E. J.; HERRERA, J. E.; HUGGINS, D.; BRAAM, J.; KOSHOWSKI, S. Effect of pH on the concentrations of lead and trace contaminants in drinking water: a combined batch, pipe loop and sentinel home study. **Water Research**, v. 45, p. 2763-2774, 2011.

KOH, L. L.; WONG, M. K.; GAN, L. M. Factors affecting the leaching of lead from UPVC pipes. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 19, p. 203-214, 1991.

LANPHEAR, B. P.; HORNUNG, R.; HO, M.; HOWARD, C. R.; EBERLE, S.; KNAUF, K. Environmental lead exposure during early childhood. **The Journal of Pediatrics**, v. 140 (1), p. 40-47, 2002.

LARSON, R.; FARBER, B. **Estatística Aplicada**. 4ª edição. São Paulo: Pearson Education do Brasil Ltda., 2010. A28.

LASHEEN, M. R.; SHARABY, C. M.; EL-KHOLY, N. G.; ELSHERIF, I. Y.; El-WAKEEL, S. T. Factors influencing lead and iron release from some Egyptian drinking water pipes. **Journal of Hazardous Materials,** v. 160, p. 675-680, 2008.

LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão Concisa**. Tradução de TOMA, H. E.; ARAKI, K.; ROCHA, R. C. 5ª Edição, São Paulo: Edgard Blücher, 1999. 381 p.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Secretaria de Atenção à Saúde, Departamento de Atenção Básica. **Coordenação Nacional de Saúde Bucal. Projeto SB Brasil 2003: condições de saúde bucal da população brasileira 2002-2003: resultados principais**, 2004. Disponível em: <http://dtr2001.saude.gov.br/editora/produtos/livros/pdf/05_0053_M.pdf>. Acesso em 13 ago. 2012.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Guias de recomendações para o uso de fluoreto no Brasil**. Série A. Normas e Manuais Técnicos. Brasília, DF, 2009.

MOREIRA, F. R.; MOREIRA, J. C. A importância da análise de especiação do chumbo em plasma para a avaliação dos riscos à saúde. **Química Nova**, v. 27 (2), p. 251-260 (Revisão), 2004.

NEEDLEMAN, H. L.; GUNNOE, C.; LEVITON, A.; REED, R.; PERESIE, H.; MAHER, C.; BARRETT, P. Deficits in psychologic and classroom performance of children with elevated dentine lead levels. **New England Journal of Medicine**, v. 300, p. 689-695, 1979.

NEEDLEMAN, H. L.; BELLINGER, D. The health effects of low level exposure to lead. **Annual Review of Public Health**, v. 12, p. 111-140, 1991.

PAIVA, A. A.; RONDÓ, P. H. C.; GUERR-SHINOHARA, E. M. Parâmetros para avaliação do estado nutricional de ferro. **Revista de Saúde Pública**, v. 34 (4), p. 421-426, 2000.

PAOLIELLO, M. M. B.; DE CAPITANI, E. M. Occupational and environmental human lead exposure in Brazil. **Environmental Research**, v. 103, p. 288-297 (Review), 2007.

Portaria nº 635/BSB, de 26 de dezembro de 1975. **Aprova Normas e Padrões sobre a fluoretação da água dos sistemas públicos de abastecimento, destinada ao consumo humano**. Diário Oficial da União, 30 de janeiro de 1976. Disponível em: <http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/portaria_635.pdf>. Acesso em 8 ago. 2012.

Portaria nº 2.914, 12 de dezembro de 2011. **Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade**. Diário Oficial da União, 14 de dezembro de 2011. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html>. Acesso em 11 abr. 2012.

PREFEITURA MUNICIPAL DE RIBEIRÃO PRETO, SÃO PAULO. **Informações sobre a cidade e sua localização**. Disponível em: <http://www.ribeiraopreto.sp.gov.br/conhecarib/i3301_vercrib.php?ver=53>. Acesso em 12 mar. 2013.

RETO, M.; FIGUEIRA, M. E.; FILIPE, H. M.; ALMEIDA, C. M. M. Teor de fluoretos em infusões de chá verde (*Camellia sinensis*). **Química Nova**, v. 31 (2), p. 317-320, 2008.

SARIN, P.; SNOEYINK, V. L.; BEBEE, J.; KRIVEN, W. M.; CLEMENT, J. A. Physico-chemical characteristics of corrosion scales in old iron pipes. **Water Research**, v. 35 (12), p. 2961-2969, 2001.

SAWAN, R. M. M.; LEITE, G. A. S.; SARAIVA, M. C. P.; JÚNIOR, F. B.; TANUS-SANTOS, J. E.; GERLACH, R. F. Fluoride increases lead concentrations in whole blood and in calcified tissues from lead-exposed rats. **Toxicology**, v. 270, p. 21-26, 2010.

Resolução SS-250, de 15 de agosto de 1995. **Define teores de concentração do íon fluoreto nas águas para consumo humano, fornecidas por sistemas públicos de abastecimento**. Diário Oficial Estado de São Paulo, 16 de agosto de 1995. Disponível em: < http://www.mp.sp.gov.br/portal/page/portal/cao_consumidor/legislacao/leg_servicos_publico/leg_sp_agua/resol-SS-25095.pdf>. Acesso em 1 ago. 2012.

Resolução SS-65, de 12 de abril de 2005. **Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativas ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano no estado de São Paulo e dá outras providências**. Diário Oficial Estado de São Paulo, 13 de abril de 2005. Disponível em: < ftp://ftp.saude.sp.gov.br/ftpsessp/bibliote/informe_eletronico/2005/iels.abr.05/Iels69/E_R-SS-65_120405.pdf>. Acesso em 5 out. 2011.

SHANDER, A.; CAPPELLINI, M. D.; GOODNOUGH, L. T. Iron overload and toxicity: the hidden risk of multiple blood transfusions. **Vox Sanguinis**, v. 97, p. 185-197, 2009.

SILBERBERG, M. **Chemistry – The Molecular Nature of Matter and Change**. 2. ed. Editora Morsby, 1996. 833 p.

SCHOCK, M. R. Causes of temporal variability of lead in domestic plumbing systems. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 15, p. 59-82, 1990;

SUBRAMANIAN, K. S.; SASTRI, V. S.; ELDOUJDAINI, M.; CONNOR, J. W.; DAVEY, A. B. C. Water contamination: impact of tin-lead solder. **Water Research**, v. 29 (8), p. 1827-1836, 1995.

TAM, Y. S.; ELEFSINIOTIS, P. Corrosion control in water supply systems: effect of pH, alkalinity, and orthophosphate on lead and copper leaching from brass plumbing. **Journal of Environmental Science and Health Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering**, v. 44 (12); p. 1251-1260, 2009.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Nível de ação para a concentração de chumbo na água da torneira**. Disponível em: <http://water.epa.gov/lawsregs/rulesregs/sdwa/lcr/index.cfm>. Acesso em 5 fev. 2013.

VILLENA, R. S.; BORGES, D. G.; CURY, J. A. Avaliação da concentração de flúor em águas minerais comercializadas no Brasil. **Revista de Saúde Pública**, v. 30 (6), p. 512-518, 1996.

WAES, H. J. M.; STÖCKLI, P. W. Odontopediatria. Tradução de STEIN, J. P.; TOVO, M. F. 1ª Edição, Porto Alegre: Artmed, 2002. 12 p.

WANG, Y.; JING, H.; MEHTA, V.; WELTER, G. J.; GIAMMAR, D. E. **Impact of galvanic corrosion on lead release from aged lead services lines**. Water Research, v. 46, p. 5049-5060, 2012.

WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Guidelines for drinking-water quality: recommendations,** 3rd Edition, Geneva, 2008.

WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Guidelines for drinking-water quality,** 4th Edition, Geneva, 2011.

WIGG, N. R. Low-level lead exposure and children. **Journal of Pediatris and Child Health**, v. 37 (5), p. 423-425, 2001.

YANG, F.; SHI, B.; GU, J.; WANG, D.; YANG, M. Morphological and physicochemical characteristics of iron corrosion scales fromed under different water source histories in a drinking water distribution system. **Water Research**, v. 46, p. 5423-5433, 2012.

ZIETZ, B.; VERGARA, J. D.; KEVEKORDES, S.; DUNKELBERG, H. **Lead contamination in tap water oh households with children in Lower Saxony, Germany**. The Science of the Total Environment, v. 275, p. 19-26, 2001.

ZIETZ, B. P.; LASS, J.; DUNKELBERG, H.; SUCHENWIRTH, R. Lead pollution of drinking water in Lower Saxony from corrosion of pipe materials. **Gesundheitswesen**, v. 71 (5), p. 265-274, 2009.

APÊNDICE A – QUESTIONÁRIO PARA OS MORADORES/RESPONSÁVEIS PELAS RESIDÊNCIAS ABORDADAS

Questionário para os moradores/responsáveis pelas residências abordadas

Data em que o questionário foi aplicado:
Endereço:
Bairro:
Telefone:
Horário em que o responsável pode ser encontrado:

1 – Sua casa é alugada ou própria? Se é alugada, há quanto tempo vive nela?
2 – Qual a data de construção da sua casa? (se não souber, pode estimar)
3 – A casa passou por reforma envolvendo troca de encanamentos? Qual a data aproximada? A troca foi parcial (onde) ou total? Os canos são metálicos ou de PVC?
4 – Você se lembra da última vez que a casa foi pintada (dentro ou fora)?
5 – Você saberia dizer se na sua casa tem encanamento a base de chumbo ou ferro?
6 – Nome do responsável da casa. Nome e data de nascimento de todas as crianças residentes na casa atualmente. *(escrever no verso caso seja necessário)*
7 – Alguma das crianças de até 12 anos que moram nesta casa vivem aqui desde o nascimento? Qual?
8 – Alguma das crianças já fez teste de chumbo no sangue, esmalte ou saliva? Se afirmativo, qual criança e há mais ou menos quanto tempo?
9 – Qual a profissão dos adultos que moram na casa, nos últimos 10 anos?
10 – Você sabe se perto da sua casa tem algum tipo de indústria? Qual? É ferro-velho, ou negócio que envolva bateria de carro, funilaria ou trilho de trem?
11 – Há algum fumante na casa?
12 – Na casa, a água utilizada para beber e no preparo de alimentos é da torneira da cozinha? Se não, qual a fonte?
13 – A casa possui caixa d'água? A água utilizada para beber e preparação dos alimentos vem da caixa d'água?

APÊNDICE B – TERMO DE CONSENTIMENTO LIVRE E ESCLARECIDO

TERMO DE CONSENTIMENTO LIVRE E ESCLARECIDO

Nós, Profª Maria Lúcia A. M. Campos, Andressa Pinheiro Guerra, Cristina Penna Crispim, e Profª Raquel Fernanda Gerlach, da Universidade de São Paulo (USP), convidamos você _____ _____, nascido em _____/_____/_____, RG _____, residente à _____ _____ (rua/avenida, número e bairro), a participar de um estudo denominado "**Estudo da concentração de chumbo na água de casas com mais de 40 anos e correlação com a concentração de chumbo no esmalte superficial de dentes de leite e saliva de crianças".**

Justificativa: O chumbo é muito tóxico para o ser humano, principalmente para crianças, mesmo em concentrações bastante baixas. Como conseqüência da contaminação por chumbo, pode-se ter desde redução do potencial intelectual das crianças, má formação dos ossos, e num caso extremo, até retardo mental. Daí a importância de investigar se a água de beber das casas pode ser uma fonte de chumbo importante, pois o chumbo não é eliminado nem filtrando ou fervendo a água. A água que sai dos poços em Ribeirão Preto é muito boa, mas se o encanamento for a base de chumbo (tanto na rua como nas casas), a água pode ser contaminada ao longo do seu percurso.

Objetivo: Determinar a concentração de chumbo na água da torneira da cozinha e da rua de residências da cidade de Ribeirão Preto, e sua casa pode ser selecionada para verificar se está havendo contaminação, caso esta se enquadre no grupo de risco (casas de mais de 40 anos com encanamento antigo).

Procedimentos: A sua participação no referido estudo será no sentido de responder a um questionário a respeito do encanamento da sua casa e se for o caso coletar amostras de água de duas torneiras, antes de utilizá-las, logo pela manhã, utilizando as instruções que lhe serão dadas. A primeira coleta de 1 litro deverá ser feita numa torneira da cozinha que esteja ligada à caixa d'água. Depois, na mesma torneira, deve-se deixar a água escoar de 3 a 5 minutos e em seguida fazer nova coleta de 1 litro. Uma terceira amostra de 1 litro deverá ser coletada na torneira ligada diretamente ao encanamento da rua (provavelmente, a torneira ligada ao 'registro'), também logo pela manhã. Em seguida, deve-se deixar a água dessa torneira escoar de 3 a 5 minutos e fazer uma nova coleta de 1 litro.

Para obtermos resultados cientificamente corretos, você não deve utilizar a rede de água da sua casa por pelo menos 6 horas (durante a madrugada) antes das coletas pela manhã. Se preferir, pode também fazer a coleta durante o dia, mas só no caso da casa ficar fechada e todas as torneiras ficarem sem uso durante pelo menos 6 horas (por exemplo, enquanto você está no trabalho e as crianças estão na escola).

Desconfortos e Riscos: Não há riscos ou desconfortos previstos quanto à sua participação na coleta de água. Também não haverá utilização de qualquer tipo de procedimento que traga risco aos participantes.

Benefícios: Da pesquisa a se realizar, pode-se esperar alguns benefícios, tais como conhecer se a água da sua casa está contaminada com chumbo e quais providências que você poderá tomar para minimizar esse problema.

Ressarcimento de despesas e Indenização: O gasto de água com as coletas das amostras será muito pequeno, portanto não há ressarcimento previsto para tais despesas. Entretanto, caso haja qualquer outra despesa decorrente da sua participação na pesquisa, haverá ressarcimento em dinheiro do valor gasto.

Assistência e Esclarecimentos: A você é assegurado o livre acesso a todas as informações relevantes à sua participação e esclarecimentos sobre o estudo como um todo antes, durante e após a realização da pesquisa. Se durante a execução dos procedimentos houver qualquer imprevisto, os pesquisadores se comprometem a prestar assistência.

Você poderá entrar em contato com as pesquisadoras envolvidas neste projeto para maiores esclarecimentos, dúvidas ou qualquer outra informação pelos telefones **3602 4368** (Profª Maria Lúcia Campos – Depto. De Química da FFCLRP/USP – lcampos@ffclrp.usp.br), **3602 3667 / 8102 8152** (Andressa Pinheiro Guerra – Depto. de Química da FFCLRP/USP – guerrapa@usp.br), **3602 3667 / 9144 4126** (Cristina Penna Crispim – Depto. de Química da FFCLRP/USP – crispc@usp.br) ou **3602 4065** (Profª Raquel F. Gerlach – Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto da USP – rfgerlach@forp.usp.br). O Comitê de Ética onde o projeto está registrado se encontra na Avenida do Café, s/nº, no prédio da administração da FORP-USP, telefone **3602 4123** (Secretário Daniel Mesquita de Moraes).

Liberdade de recusar ou retirar o consentimento sem penalização: Você pode se recusar a participar do estudo, ou retirar seu consentimento a qualquer momento, sem precisar justificar e sem qualquer prejuízo ou dano à sua pessoa, ao menor de idade ou à sua casa.

Garantia de sigilo e privacidade: Sua privacidade será respeitada, ou seja, seu nome ou qualquer outro dado ou elemento que possa, de qualquer forma, identificar a você, será mantido em sigilo, seja no decorrer da pesquisa, ou na apresentação dos resultados obtidos.

Tendo sido orientado quanto ao teor da pesquisa e compreendido a natureza e o objetivo do estudo, se você estiver interessado e disponível para participar desta pesquisa, manifeste seu livre consentimento em participar assinando o termo no espaço abaixo indicado. Lembre-se de que, enquanto voluntário, não há nenhum valor econômico, a receber ou a pagar, por sua participação.

Ribeirão Preto, _____ de _____ de 2011.

“Este termo de consentimento livre e esclarecido foi-me entregue pelas alunas Andressa Pinheiro Guerra e Cristina Penna Crispim, as quais me prestaram todas as informações e explicações pertinentes à minha participação na pesquisa e eu manifesto meu interesse em participar deste estudo.”

_____

Assinatura do pai/mãe/responsável

Pesquisadoras:

_____

Maria Lúcia Arruda de Moura Campos

CPF: 026.865.728-92

Depto. de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto – USP

_____

Raquel Fernanda Gerlach

CPF: 664.860.410-72

Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto – USP

_____

Andressa Pinheiro Guerra

CPF: 003.926.053-41

Depto. de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto – USP

_____

Cristina Penna Crispim

CPF: 341.805.828-05

Depto. de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto – USP

APÊNDICE C – ORIENTAÇÕES PARA REALIZAÇÃO DE AMOSTRAGEM (COLETAS DE ÁGUA DE CONSUMO)

Orientações para Realização de Amostragem (Coletas da Água de Consumo)

Kit de amostragem (coleta) é composto por:

- 4 frascos de 1 litro, onde cada frasco está identificado da seguinte maneira: QUINTAL 1, QUINTAL 2, COZINHA 1 e COZINHA 2;
- 2 frascos de 100 mL identificados como MQ e MC;
- 1 par de luvas plásticas descartáveis.

O que é necessário para se realizar a coleta?

É necessário que a rede de água da casa fique sem ser utilizada por pelo menos 6 horas antes da realização da coleta.

Passo a passo de como coletar a água:

1) Iniciar com a coleta da água de torneira do quintal (água do registro).

- abrir a embalagem dos frascos;
- colocar as luvas plásticas nas mãos;
- pegar o frasco identificado como QUINTAL 1 e destampá-lo, abrir ao máximo a torneira do quintal e pegar a água até o volume máximo permitido pelo frasco e tampá-lo (nesta etapa é importante que não aconteça nenhuma perda da água que saiu inicialmente da torneira);
- deixar a torneira aberta por 5 minutos, enquanto isso guardar o frasco (QUINTAL 1) na embalagem que foi entregue, pegar o frasco MQ;
- após os 5 minutos, destampar o frasco MQ, enchê-lo com água e tampá-lo novamente;
- guardar o frasco de MQ e pegar o frasco QUINTAL 2, abrir a tampa e enchê-lo até seu volume máximo, tampá-lo e guardá-lo novamente na embalagem.

Observação: É importante que as etapas sejam realizadas nesta ordem.

2) Coletar a água da torneira da cozinha.

- após coletar água com frascos do quintal e MQ, coletar a água da torneira da cozinha;
- ainda com as luvas, pegar o frasco identificado como COZINHA 1 e destampá-lo;
- abrir ao máximo a torneira da cozinha e encher o frasco até seu volume máximo (nesta etapa é importante que não aconteça nenhuma perda da água que saiu inicialmente da torneira);
- após encher o frasco, tampá-lo e colocá-lo de volta na embalagem;
- deixar a torneira aberta por 5 minutos, enquanto isso guardar o frasco (COZINHA 1) na embalagem que foi entregue, pegar os frascos MC e COZINHA 2;
- após os 5 minutos, destampar o frasco MC, enchê-lo com água e tampá-lo novamente;
- guardar o frasco de MC e pegar o frasco COZINHA 2, abrir a tampa e enchê-lo até seu volume máximo, tampá-lo e guardá-lo novamente na embalagem.
- fechar a embalagem contendo os 6 frascos cheios e guardá-los em local limpo e seco, até que todo material seja recolhido;
- as luvas podem ser descartadas.

Observação:

- **É importante que as etapas sejam realizadas nesta ordem.**
- **Não encostar o frasco na boca da torneira.**
- **Não se deve fumar durante a coleta.**