



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

**“Chumbo na água de consumo de Ribeirão Preto (SP): fatores químicos,  
físicos e possíveis correlações com a contaminação de crianças”**

Versão Corrigida

Tahuana Luiza Bim Grigoletto

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

2011



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

**“Chumbo na água de consumo de Ribeirão Preto (SP): fatores químicos,  
físicos e possíveis correlações com a contaminação de crianças”**

Versão Corrigida

Tahuana Luiza Bim Grigoletto

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

2011

## FICHA CATALOGRÁFICA

Grigoletto, Tahuana Luiza Bim

Chumbo na água de consumo de Ribeirão Preto (SP): fatores químicos, físicos e possíveis correlações com a contaminação de crianças. Ribeirão Preto, 2011.

83 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. Água de consumo. 2. Chumbo. 3. Crianças. 4 Encanamentos.  
5. Ribeirão Preto

---

Nome: GRIGOLETTO, Tahuana Luiza Bim

Título: “Chumbo na água de consumo de Ribeirão Preto (SP): fatores químicos, físicos e possíveis correlações com a contaminação de crianças”

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: \_\_\_\_\_

---

---

## DEDICATÓRIA

“Porque n’Ele foram criadas todas as coisas que há nos céus e na terra, visíveis e invisíveis, sejam tronos, sejam dominações, sejam principados, sejam potestades. Tudo foi criado por Ele e para Ele. E Ele é antes de todas as coisas, e todas as coisas subsistem por Ele.”

Colossenses 1:16 e 17.

Dedico esta dissertação aos meus queridos pais, Sílvia e Ronaldo, e também ao meu amado esposo, Mateus, que sonharam o meu sonho e, mais que sonhar, fizeram todo o possível, mediante as inúmeras dificuldades que enfrentamos, para torná-lo realidade, acreditando na minha capacidade mais do que eu mesma.

A minha irmã, Tathiana, por me motivar a ser um exemplo, mesmo sem saber.

A vocês, todo o meu reconhecimento e gratidão.

---

---

## AGRADECIMENTOS

A Deus pela oportunidade que me foi concedida e por ter me sustentado quando vacilei e me levantado quando caí. Os caminhos não foram fáceis e a estrada é longa, mas ao final desta etapa da jornada sou melhor do que fui antes de iniciá-la.

A Profa. Dra. Maria Lúcia Arruda de Moura Campos, por sua orientação e pelos anos de boa convivência, em que me ensinou e apoiou, contribuindo para meu crescimento pessoal, científico e intelectual.

A Profa. Dra. Raquel Fernanda Gerlach, da FORP-USP, a Glauce Regina C. Almeida e ao Sidney Domingues, pela disponibilidade e colaboração no desenvolvimento deste trabalho.

A Profa. Dra. Márcia Andréia M. S. da Veiga e seu aluno, Flávio V. Nakadi, pela atenção e amizade, além do auxílio nas medidas de absorção atômica em forno de grafite.

Ao DAERP pela doação das amostras de água recém tratadas.

A minha querida avó, Thereza, e minha tia Bá, pela comidinha caseira e os bolos quentes após um dia inteiro de trabalho.

A minha sogra, Lourdes, pelo carinho, paciência e cuidado como uma segunda filha.

Aos amigos que conservo desde o Ensino Médio, Miliane, Leonardo, Josiane, Vanessa, Gustavo, Giovana e Alexandre, por compartilharem comigo as alegrias e dificuldades desta jornada.

Aos meus cunhados e sobrinhos, pela consideração, amizade e alegrias.

A minha amiga e ex-companheira de laboratório, Cidelmara, pelo exemplo e pelos ensinamentos, os quais foram matérias primas para grande parte do que me foi útil para desenvolver este trabalho.

---

---

Aos companheiros de laboratório, especialmente a Roberta, pela convivência harmoniosa e auxílio, quando este foi preciso.

Ao Valdir, pela grande ajuda com as análises de absorção atômica em chama.

A Lâmia, pela paciência e disponibilidade em me ajudar com problemas burocráticos.

A todos os funcionários, técnicos e professores que ajudaram na minha formação, tornando possível a realização deste trabalho.

Aos amigos da igreja, especialmente as meninas do ministério de dança, meus pastores, José Francisco e Maria Ignês, e minha líder, Vânia, que me apoiaram, dividiram tristezas e alegrias e me aconselharam durante esta caminhada e durante muitas outras.

A todos os meus familiares e amigos, novos e antigos, que fazem parte de mim e do que sou hoje.

A CAPES pela bolsa concedida para a realização deste trabalho.

Ao CNPq e FAPESP pelo apoio financeiro.

---

---

## RESUMO

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. 83 f. Dissertação de Mestrado - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2011.

A intoxicação por chumbo tem conseqüências devastadoras para o ser humano, principalmente para crianças. Em Ribeirão Preto foram detectadas crianças com níveis de chumbo no dente tão elevados quanto de crianças com conhecida contaminação na cidade de Bauru (SP). Diante disso, este trabalho teve como objetivos investigar fatores físicos e químicos que possam elevar a concentração de chumbo na água de consumo, e avaliar a possível correlação entre a contaminação por chumbo nas crianças com a água de suas residências. O estudo da capacidade de corrosão da água utilizando um pedaço de cano a base de chumbo mostrou que ao diminuir o pH de 6,40 para 5,94 a lixiviação de chumbo aumentou 3 vezes, enquanto o aumento de 6,40 para 7,06 diminuiu a lixiviação em 20%, após 8 horas de experimento. Não foi observada influência na capacidade de corrosão em testes de 48 horas quando aumentou-se a dureza da água. Foram coletadas amostras (1L) de água das 40 casas estudadas, sendo as primeiras alíquotas coletadas após pelo menos 6 horas de repouso nos encanamentos. Amostras de água recém tratada de 11 postos de abastecimento de Ribeirão Preto serviram como controle. A faixa de condutividade da água das casas foi bastante ampla (50,4 - 116,9  $\mu\text{S cm}^{-1}$ ), e nenhum dado foi estatisticamente diferente do grupo controle (70,6  $\pm$  40,2  $\mu\text{S cm}^{-1}$ ). Cerca de 60% dos valores de pH das amostras das casas estavam menores que do controle (6,20  $\pm$  0,25), provavelmente devido à hidrólise de metais vindos da corrosão de encanamentos. Dos parâmetros estudados, as variações mais significativas que ocorreram entre a água da torneira do registro e da cozinha foi o pH, que teve a tendência em aumentar, principalmente em casas que tinham caixa d'água. As concentrações de cálcio nas casas variaram de 2,36 - 7,23  $\text{mg L}^{-1}$ , e magnésio de 0,77 - 2,62  $\text{mg L}^{-1}$ , estando portanto dentro da faixa de concentração do grupo controle (1,94 - 10,74  $\text{mg L}^{-1}$   $\text{Ca}^{2+}$  e 1,01 - 3,62  $\text{mg L}^{-1}$   $\text{Mg}^{2+}$ ). Nas casas

---



---

amostradas as concentrações de cobre (de 0,82 a 458  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e chumbo (de <0,28 a 3,19  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) não ultrapassaram os máximos recomendados pela portaria 518 do Ministério da Saúde. No entanto, verificou-se um aumento na concentração desses metais em relação ao grupo controle ([Pb] =  $0,16 \pm 0,10 \mu\text{g L}^{-1}$  e [Cu] =  $2,17 \pm 3,19 \mu\text{g L}^{-1}$ ), reforçando a idéia de que ocorre lixiviação no percurso dos postos de abastecimento às residências. Após o escoamento de 5 minutos entre alíquotas, as concentrações de metais foram significativamente menores. Os coeficientes de correlação linear entre a concentração de chumbo na água e no sangue ou no esmalte (1<sup>a</sup> e 2<sup>a</sup> biópsia) das crianças não foram estatisticamente significativos ( $r_{\text{máximo}} = 0,2324$ ;  $p = 0,17231$ ). Porém, considerando as concentrações de chumbo na água maiores que 0,5  $\mu\text{g L}^{-1}$  o coeficiente de correlação linear com o sangue passou de 0,1517 para 0,8373 ( $p = 0,00129$ ;  $n = 11$ ). A relevância dessa correlação só poderá ser estabelecida uma vez que haja um maior número de amostras.

Palavras-chave: Água de consumo. Chumbo. Crianças. Encanamentos.

---

---

## ABSTRACT

Grigoletto, T. L. B. **Lead in drinking water from Ribeirão Preto (SP): chemical and physical factors and possible correlations with children contamination.** 2011. 83 f. Dissertação de Mestrado - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2011.

Lead poisoning has devastating consequences for humans, especially for children. It has been found that a significant percentage of children from Ribeirão Preto had as much lead in enamel teeth as the children from Bauru (SP), a city with a well described contamination by lead. Thus, this study aimed to investigate physical and chemical factors that can increase the concentration of lead in drinking water, and evaluate the possible correlation between lead poisoning in children with the water from their homes. The drinking water capability of corrosion was studied using a piece of lead-based pipe. The results showed that lowering the pH from 6.40 to 5.94 increased the leaching of lead three times, while the increase from 6.40 to 7.06, decreased the leaching by 20% after 8 hours of experiment. Increases on the hardness of the water had no effect on the capability of corrosion in tests performed during 48 hours. Drinking water samples (1L) from 40 houses were collected after at least 6 hours of stagnation in the pipes. Samples (1L) of water from 40 homes were studied, being the first fractions collected after at least six hours of stagnation in the pipes. Samples from 11 water treatment plants from Ribeirão Preto were collected after treatment and were used as the control group. The water conductivity from the studied houses had a large variation ( $50.4$  to  $116.9 \mu\text{S cm}^{-1}$ ), however, these values were within those for the control group ( $70.6 \pm 40.2 \mu\text{S cm}^{-1}$ ). The pH values for 60% of the drinking water samples were below  $6.20 \pm 0.25$  found for the control group. This is probably due to the hydrolysis of metals from the pipes and parts that may occur during the corrosion processes. When comparing the results found for the water from the back yard and that from the kitchen, the pH values had the most significant variations. For most of the houses which had a water reservoir the pH increased after standing in the reservoir. Calcium concentrations in the drinking water ranged from  $2.36$  to  $7.23 \text{ mg L}^{-1}$ , and magnesium from  $0.77$  to  $2.62 \text{ mg L}^{-1}$ , which is

---

---

close to the range of the control group (1.94 - 10.74 mg L<sup>-1</sup> Ca<sup>2+</sup> and 1.01 to 3.62 mg L<sup>-1</sup> Mg<sup>2+</sup>). Concentrations of copper (0.82 to 458 µg L<sup>-1</sup>) and lead (from <0.28 to 3.19 µg L<sup>-1</sup>) did not exceed the maximum recommended by the Brazilian Ministry of Health. However, there was an increase in the concentration of these metals compared to the control group ([Pb] = 0.16 ± 0.10 µg L<sup>-1</sup> and [Cu] = 2.17 ± 3.19 µg L<sup>-1</sup>), reinforcing the idea that an important leaching can occur from the source to the houses. Metal concentrations were significantly lower after 5 minutes of flushing. There was not a significant linear correlation ( $r_{\text{maximum}} = 0.2324$ ;  $p = 0,17231$ ) between the concentration of lead in drinking water and in blood or tooth enamel (1<sup>st</sup> and 2<sup>nd</sup> biopsy) from children. However, considering lead concentrations in drinking water higher than 0.5 µg L<sup>-1</sup> the linear correlation coefficient with lead in blood went from 0.1517 to 0.8373 ( $p = 0,00129$ ;  $n = 11$ ). The relevance of this correlation can only be established after the analysis of a larger number of samples.

Keywords: Drinking water. Lead. Children. Plumbing.

---

---

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** - Localização dos 11 postos de abastecimento onde foram feitas as coletas de água recém tratada como grupo controle ..... 36
- Figura 2** - Figura representativa do cano de chumbo utilizado no experimento de lixiviação ..... 37
- Figura 3** - Concentração de Pb em função do tempo de residência da água recém tratada de dureza  $14,7 \text{ mg L}^{-1}$  em  $\text{CaCO}_3$ , no cano a base de chumbo, para diferentes valores de pH ..... 43
- Figura 4** - Concentração de chumbo em função do tempo de residência da água (posto DAERP) no cano a base de chumbo para diferentes durezas ..... 46
- Figura 5** - Condutividade das amostras de água coletadas em todas as residências ( $n = 160$ ). A linha vermelha se refere à média das amostras do grupo controle ( $n = 11$ ) ..... 49
- Figura 6** - Valores de pH das amostras de água coletadas em todas as residências ( $n = 160$ ). A linha vermelha se refere à média das amostras do grupo controle ( $n = 11$ ) ..... 51
- Figura 7** - Concentração de  $\text{H}^+$  e soma das concentrações de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  versus condutividade ( $n = 80$ ) das amostras de água das residências ..... 52
-

---

<b>Figura 8</b> - Concentrações de cálcio e magnésio nas amostras de água Q1 e C1 (n = 80) de todas as casas estudadas. A linha vermelha se refere às concentrações de Ca <sup>2+</sup> e Mg <sup>2+</sup> das amostras do grupo controle (n = 11) .....	54
<b>Figura 9</b> - Concentrações de cobre e chumbo <i>versus</i> o volume escoado de água da água da torneira da entrada de uma residência do bairro Campos Elíseos .....	56
<b>Figura 10</b> - Log <sub>10</sub> das concentrações de chumbo <i>versus</i> log <sub>10</sub> das concentrações de cobre (n = 96; p < 0,0001) das amostras de água de consumo coletadas nas 40 casas que participaram deste trabalho .....	58
<b>Figura 11</b> - Concentrações de cobre na água da torneira do registro <i>versus</i> casas ordenadas pela idade aproximada, em anos (n = 80) .....	60
<b>Figura 12</b> - Concentrações de cobre na água da torneira da cozinha <i>versus</i> casas ordenadas pela idade aproximada, em anos (n = 80) .....	61
<b>Figura 13</b> - Concentrações de chumbo na água da torneira do registro <i>versus</i> casas ordenadas pela idade aproximada, em anos (n = 70) .....	62
<b>Figura 14</b> - Concentrações de chumbo na água da torneira da cozinha <i>versus</i> casas ordenadas pela idade aproximada, em anos (n = 67) .....	63
<b>Figura 15</b> - Concentração de chumbo no sangue das crianças <i>versus</i> concentração de chumbo na água de consumo (amostra C1, n = 24; e C2, n = 20) das casa em que residem. A linha vermelha tracejada se refere à concentração média de chumbo no sangue de 422 crianças que participaram da pesquisa na FORP-USP (2,4 ± 1,3 µg dL <sup>-1</sup> ) .....	65
<b>Figura 16</b> - Concentração de chumbo na 1ª biópsia do esmalte de dente das crianças <i>versus</i> concentração de chumbo na água de consumo (amostra C1, n = 36; e C2, n = 29) das casa em que residem. A linha tracejada se .....	

---

---

refere à concentração média de chumbo na primeira biópsia do esmalte de 645 crianças que participaram da pesquisa na FORP-USP ( $160 \pm 283 \text{ mg g}^{-1}$ ) ..... 66

**Figura 17** - Concentração de chumbo na 2ª biópsia do esmalte de dente das crianças *versus* concentração de chumbo na água de consumo (amostra C1, n = 35; e C2, n = 28) das casa em que residem. A linha tracejada se refere à concentração média de chumbo na segunda biópsia do esmalte de 644 crianças que participaram da pesquisa na FORP-USP ( $75,9 \pm 191,8 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ ) ..... 67

**Figura 18** - Concentração de chumbo no sangue das crianças *versus* concentração de chumbo na água da primeira alíquota da torneira da cozinha das casas em que residem (n = 11; p = 0,00129), sem os pontos cujas concentrações de Pb na água foram  $< 0,50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  ..... 69

---

---

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1** - Parâmetros voltamétricos utilizados nas análises de Pb por ASV e Cu por AdCSV ..... 38
- Tabela 2** - Programa de tempo/temperatura utilizado para determinação de Cu nas amostras de água de consumo. Utilizaram-se lâmpadas de catodo oco,  $i = 10$  mA e  $\lambda = 324,8$  nm. Realização de 1 injeção de 20  $\mu$ L de amostra, para cada replicata, a uma temperatura de 20 °C ..... 40
- Tabela 3** - Programa de tempo/temperatura utilizado para determinação de Pb nas amostras de água de consumo. Utilizaram-se lâmpadas de catodo oco,  $i = 10$  mA e  $\lambda = 217,0$  nm. Realização de 5 injeções de 20  $\mu$ L de amostra, a uma temperatura de 20 °C, sendo que para cada uma das quatro primeiras injeções o forno foi programado até os passos de secagem 1 e 2, sendo os passos completos feitos após a quinta injeção ..... 40
- Tabela 4** - Concentrações de chumbo de três amostras de água de consumo coletadas em Ribeirão Preto por duas técnicas analíticas distintas (ETAAS e ASV) e o valor de  $t$  de Student experimental comparado ao teórico para 98% de confiança ..... 42
- Tabela 5** - Classificação da dureza de águas, em termos de  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{CaCO}_3$ , pela WQA-EUA e pela CETESB ..... 45
- Tabela 6** - Concentrações de cobre e chumbo e seus desvios padrões e desvios padrões relativos ( $n = 3$ ), na água da torneira do registro de uma mesma residência do bairro Campos Elíseos em dias distintos e sucessivos. Os dias de coleta foram enumerados a partir da primeira coleta ..... 55
-

---

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AdCSV	Voltametria de Redissolução Catódica Adsorptiva
ASV	Voltametria de Redissolução Anódica
ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry
C1	Primeira alíquota de água da torneira da cozinha
C2	Segunda alíquota de água da torneira da cozinha
CDC	Center for Disease Control and Prevention of the United States
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo
DAERP	Departamento de Água e Esgoto de Ribeirão Preto
ETAAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica
FAAS	Espectrometria de Absorção Atômica em Chama
FORP-USP	Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo
Q1	Primeira alíquota de água da torneira do registro
Q2	Segunda alíquota de água da torneira do registro
USEPA	United States Environmental Protection Agency
WQA-EUA	Water Quality Association of the United States of America

---



---

# SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	17
1.1 Chumbo: breve histórico, usos e fontes mais comuns .....	18
1.2 Chumbo em água de abastecimento público .....	22
1.3 Toxicidade do chumbo em crianças .....	25
1.4 Chumbo no esmalte dentário e na saliva como marcador de contaminação .....	27
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	30
<b>3 PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	32
3.1 Lavagem do material de coleta e armazenamento e purificação de HCl e NH <sub>4</sub> OH .....	33
3.2 Amostragem de água de consumo nas casas e no DAERP .....	34
3.3 Estudo de lixiviação em cano de chumbo .....	37
3.4 Equipamentos e análises químicas .....	37
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	41
4.1 Validação do método para as medidas de chumbo .....	42
4.2 Estudo de lixiviação em cano de chumbo .....	43
4.3 Condutividade e pH em água de consumo .....	47
4.4 Concentrações de cálcio e magnésio em água de consumo .....	52
4.5 Chumbo e Cobre em água de consumo .....	55
4.5.1 Variações na concentração de Cu e Pb numa mesma residência ...	55
4.5.2 Casas de crianças que participaram da pesquisa na FORP-USP.....	57
4.5.3 Possíveis correlações entre concentrações de chumbo na água e no sangue ou esmalte de dente .....	64
<b>5 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	71
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	75
<b>APÊNDICE A – Termo de Consentimento Livre e Esclarecido.....</b>	81
<b>APÊNDICE B – Questionário para os Moradores</b> .....	83

---

## 1 INTRODUÇÃO

---

## 1.1 Chumbo: breve histórico, usos e fontes mais comuns

O chumbo foi, provavelmente, um dos primeiros metais produzidos a partir de seu minério pelo homem, o que se deve em grande parte à sua propriedade de fundir a temperaturas moderadas (KRYSKO, 1979). Sua maleabilidade, que confere uma maior facilidade na manufatura de objetos, como ferramentas e esculturas, também permitiu o seu uso por povos com escassa tecnologia no trato com metais. Todavia, à medida que a metalurgia do cobre e do bronze se desenvolveu, o chumbo metálico passou a ser uma opção mais barata, disponível e descartável na confecção de objetos, assim como ocorre na atualidade com o plástico (FITCH, 2004).

Os usos do chumbo por civilizações antigas em todo o mundo foram amplamente documentados. Lansdown e Yule (1986) mencionam alguns usos do chumbo como cosmético, tais como o pó de Galena (sulfeto de chumbo, de cor acinzentada) utilizado como pintura para os olhos no antigo Egito, e também a Cerusa (pigmento branco de carbonato de chumbo), utilizada como uma espécie de maquiagem para clarear a face, na Grécia e na China. O uso de compostos inorgânicos de chumbo como pigmentos de tintas para diversos usos e superfícies era, inclusive, muito comum. A morte por envenenamento por chumbo não era fato incomum entre pintores. Francisco de Goya (séc. XVIII), Mariano Fortuny e Vincent Van Gogh (XIX), além do brasileiro Cândido Portinari (XX), que tinha o hábito de limpar os pincéis com a boca, são exemplos de pintores famosos cuja causa da morte suspeita-se fortemente estar relacionada ao envenenamento por chumbo (FITCH, 2004; MONTES SANTIAGO, 2006). Na verdade, até o advento da química orgânica utilizando compostos de origem petrolífera, na década de 1850, praticamente não havia substitutos satisfatórios para esses pigmentos a base de chumbo (FITCH, 2004).

O chumbo metálico foi muito utilizado na Roma antiga na forma de encanamentos devido à sua durabilidade, maleabilidade e resistência à oxidação. Ainda hoje é possível encontrar nas ruínas da cidade de Pompéia exemplares bem conservados desses encanamentos, que chegavam a formar extensas redes de distribuição de água. No Império Romano o chumbo também era utilizado na

---

confeção de outros objetos, como as fichas usadas como passe de entrada para o Coliseu ou a bordéis imperiais, além de molduras para espelhos, esculturas e utensílios de cozinha, como as panelas que eram utilizadas para ferver vinho e torná-lo mais doce. Muito provavelmente, a substância formada nesse processo de fervura é o acetato de chumbo,  $Pb(CH_3CO_2)_2$ , que possui um sabor adocicado (FITCH, 2004; KRYSKO, 1979). Muitos dos usos do chumbo da antiguidade perduraram por séculos, até aos tempos modernos. Um exemplo disso é que em todo o mundo é documentada a presença de encanamentos de chumbo ou mesmo o uso de soldas e peças a base desse metal nas redes de abastecimento público e em residências, especialmente as construídas até a década de 70 (MACINTYRE, et al., USEPA, 1991; 1998; WHO, 2008).

A produção de vidros e o chumbo estão tão intimamente ligados historicamente quanto o chumbo e a metalurgia. São encontrados registros do uso do chumbo na fabricação de vidros de até mais de 1500 anos antes de Cristo. Isso porque confere ao vidro propriedades desejáveis. Dentre as mais importantes se encontram a facilidade no manuseio do vidro viscoso a temperaturas mais amenas (economia de energia), diminuição da probabilidade de o vidro trincar enquanto esfria, aumento do índice de refração, produzindo um produto mais brilhante, e a facilidade na produção de vidros coloridos (FITCH, 2004). Ainda hoje o chumbo é utilizado na produção de vidros e cerâmicas para promover cristalinidade e brilho no acabamento final, inclusive no Brasil (DE CAPITANI et al., 2009).

O chumbo é um dos metais tóxicos conhecidos pelo homem com o qual ele mais tem contato no dia-a-dia. As fontes antrópicas são a maior contribuição na entrada de chumbo no meio ambiente que as fontes naturais. É amplamente encontrado no ambiente inerte ou em sistemas biológicos, sendo absorvido por plantas e animais (YE; WONG, 2006). A exposição humana ao chumbo e, conseqüentemente, seus efeitos sobre a saúde, podem se dar de forma mais ou menos intensa, dependendo das circunstâncias de trabalho, moradia e consumo do indivíduo. Na atualidade, dentre os usos e fontes industriais de exposição ao chumbo mais comuns, discutidos por De Capitani e colaboradores (2009), estão a produção de ligas (bronze, latão); fabricação e recuperação de baterias; esmaltação de cerâmicas; fabricação de pigmentos, PVC e outros plásticos, borrachas, vidros, cabos elétricos, soldas de peças e de chapas metálicas. As fontes não industriais de

---

exposição ao chumbo, as quais são denominadas de não-ocupacionais, têm contribuído de maneira significativa na contaminação de um grande número de pessoas. No Brasil, dentre as principais fontes, temos: a poeira contaminada nas áreas das comunidades que vivem próximas a fábricas ou ao redor de minerações; o material particulado trazido para o interior da casa por aqueles que trabalham em indústrias que manipulam chumbo; o uso de porcelana esmaltada e utensílios de PVC; a fabricação caseira de “chumbadas” de pesca e cartuchos; tinturas de cabelo; tintas de brinquedos; projéteis de arma de fogo alojados em articulações ou canal medular; e até mesmo alimentos, industrializados ou frescos, dependendo se a água utilizada na irrigação ou o solo onde foram plantados estão ou não com níveis de chumbo elevados.

Em alguns setores industriais já vem ocorrendo a substituição total ou parcial do chumbo na produção ou acabamento de bens de consumo. Um exemplo é a substituição de soldas de chumbo na produção de alimentos enlatados, que agora são vedados por um processo de fusão a quente das partes metálicas, e a superfície das latas é protegida por filme plástico que evita o contato dos alimentos ou sucos com o metal. Por outro lado, em grande parte dos setores industriais não se descobriu um substituto que seja viável operacional ou financeiramente para o chumbo. Além disso, em muitos países ainda não há legislação que regulamente a utilização do chumbo na fabricação de determinados produtos, ou ainda que faça o controle da composição de chumbo de produtos importados. Um exemplo brasileiro de legislação tardia é que apenas em 2008 foi publicada uma lei (nº 11.762, que entrou em vigor no ano de 2009), estabelecendo um limite máximo de 0,06% em peso de chumbo em tintas imobiliárias e de uso infantil e escolar, vernizes e materiais similares de revestimento de superfícies, fabricadas, comercializadas e distribuídas no país. A legislação brasileira não regulamenta a utilização de chumbo em tintas para outras finalidades como, por exemplo, as de uso gráfico. Nos Estados Unidos, a legislação que regulamenta a utilização de chumbo em tintas imobiliárias limitou a 0,06% o máximo deste metal desde 1978, sendo que a partir de 14 de agosto de 2009 passou a entrar em vigor nova legislação que estabelece um novo limite de 0,009%, além de limitar a 0,03% em peso a quantidade de chumbo em produtos infantis (USEPA, 2009).

O chumbo pode entrar no organismo via cutânea, ferimento de bala de revólver, por inalação, pelo trato digestivo ou por injeção direta na corrente

sanguínea. A sua toxicidade, no entanto, dependerá do modo de entrada e da sua forma química e física, o que determinará também o modo de transferência entre as fases aquosa, orgânica (membrana celular) e sólida (ossos) do corpo. Outros fatores determinantes na toxicidade do chumbo ao indivíduo são a idade, sexo e condição nutricional (ATSDR, 2007; FITCH, 2004; YE; WONG, 2006).

As concentrações de chumbo atmosférico aumentaram exponencialmente a partir de 1923, ano em que passou-se a usar o chumbo tetraetila como agente antidetonante na gasolina para melhora de desempenho do motor, passando a ser um problema de saúde pública em muitas cidades cosmopolitas de países desenvolvidos, especialmente para pessoas que residiam próximas a estradas e rodovias. Com a retirada de chumbo da gasolina, a contaminação atmosférica por chumbo no Canadá passou de  $0,74 \mu\text{g}/\text{m}^3$  em 1973 para menos de  $0,10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  em 1991 (ENVIRONMENT CANADA 1991). No Brasil, com o início do programa Pró-Álcool (anos 70) houve uma gradativa substituição do chumbo tetraetila por etanol anidro, minimizando, portanto, os problemas de saúde decorrentes. Para se ter uma idéia do impacto positivo na qualidade da atmosfera do país, a região metropolitana de São Paulo passou de uma concentração máxima de chumbo de  $1,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$  em 1978 para  $0,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$  em 1983 (GUARNIERI; JANUZZI, 1992). Em 2003, os máximos não ultrapassaram  $0,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , e a média do mesmo ano foi de  $0,08 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (CETESB, 2009). Entretanto, como a atmosfera é um compartimento muito dinâmico do sistema Terra, o chumbo atmosférico proveniente da queima da gasolina tetraetilada espalhou-se rapidamente por todo o planeta, depositando-se sobre solos, oceanos e rios, promovendo uma contaminação global.

As maiores concentrações de chumbo nos solos ocorrem da superfície a profundidades de até 5 cm, dependendo das características do solo, como acidez e concentração de matéria orgânica (WHO, 2008). A USEPA preconiza o valor máximo de chumbo em solos de  $400 \mu\text{g g}^{-1}$  (ATSDR, 2007). Solos com elevadas concentrações de chumbo e a poeira que é depositada em objetos constituem uma importante fonte de exposição, especialmente por crianças menores de seis anos, devido ao hábito de levar objetos e mãos à boca com muita frequência. De Capitani e colaboradores (2009) mencionam um estudo do próprio grupo de pesquisa, ainda não publicado, em que foram detectadas concentrações de chumbo de 702 a  $4.597 \mu\text{g g}^{-1}$  até quase 1 km de distância de uma fundição secundária (fábrica de baterias Ajax) de chumbo na cidade de Bauru – SP. Também relataram que próxima a uma

fundição primária (refinaria de metal *Plumbum*) em Adrianópolis – PR, a concentração de chumbo na poeira até 1 km de distância foi de 299 a 3.268  $\mu\text{g g}^{-1}$ . É importante ressaltar que, na época da amostragem, as fábricas não estavam em atividade.

Alimentos podem conter pequenas, porém significantes, quantidades de chumbo, o que dependerá da água usada no cozimento ou dos utensílios utilizados para cozinhar, ou ainda de onde foi armazenado o alimento, especialmente se a comida tiver propriedades ácidas (WHO, 2008). Muitas espécies de vegetais para consumo humano ou animal que crescem sobre solos poluídos com metais como o chumbo não são capazes de evitar a absorção dos mesmos (BAKER, 1981). Assim, animais que se alimentam de pastagens de solos contaminados ou bebem água contaminada com chumbo, tornar-se-ão também potenciais fontes de exposição humana ao chumbo via alimentar.

Com a diminuição das emissões atmosféricas de chumbo desde a restrição do uso do chumbo tetraetila na gasolina, a água passou a assumir um papel importante nas fontes controláveis de exposição ao chumbo (WHO, 2008). O chumbo pode entrar no meio aquático via deposição atmosférica, descarte de resíduos ou lixiviação dos solos e margens de rios. No item a seguir, a presença do chumbo em água de abastecimento público será melhor discutida.

## 1.2 Chumbo em água de abastecimento público

O chumbo está presente na água de abastecimento público como resultado da sua dissolução de peças, tubos e soldas dos encanamentos municipais e residenciais. As torneiras também podem ser uma fonte importante de chumbo, especialmente as de latão, que pode conter quantidades significativas de chumbo em sua composição (PATCH; MAAS; POPE, 1998).

Na forma metálica, o chumbo é virtualmente insolúvel em água, porém, na presença de oxigênio e em meio ácido, este pode ser apreciavelmente oxidado para formar hidróxido de chumbo, que é mais solúvel.

As águas com maior conteúdo de carbonatos de cálcio e magnésio (mais duras) podem 'passivar' a superfície dos canos de chumbo e torneiras devido aos

---

depósitos calcários na sua superfície. Quando o teor de carbonatos na água é baixo ( $< 50 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ ) o pH considerado ótimo é entre 8 e 9 (WHO, 2008).

Processos de tratamento que usam o cloro como agente desinfetante na água podem promover a solubilização de produtos de corrosão de chumbo nos encanamentos, como o  $\text{PbO}_2$  (LYTLE; SCHOCK, 2005).

No caso de soldas de chumbo em canos de cobre ou mesmo no caso de junções entre canos de chumbo e de cobre, há a formação de um sistema eletroquímico que funciona como uma célula Galvânica, dada a diferença no potencial de redução destes metais ( $E^\circ_{\text{Pb}^{2+}} = -0,13\text{V}$  e  $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}} = +0,34\text{V}$ ), elevando, assim, a dissolução de chumbo (LANSDOWN; YULE, 1986).

Um caso notório de contaminação por Pb aconteceu na cidade escocesa de Glasgow no final dos anos 70. Mais de 50% das amostras de água de torneira continham concentrações de chumbo acima de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ , sendo que concentrações acima de  $1000 \mu\text{g L}^{-1}$  eram recorrentes. Uma das providências imediatas das autoridades locais foi elevar o pH da água de 6,3 para 7,8, o que resultou na queda da concentração de chumbo para abaixo de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  em 80% das casas estudadas. Porém, como em áreas distantes dos pontos de distribuição o pH voltou a cair abaixo de 7, a adição de maiores quantidades carbonato foi necessária, chegando a pH 8,5 (LANSDOWN; YULE, 1986). Assim, medidas a curto prazo para a diminuição da concentração de chumbo na água encanada incluem o controle de corrosão, o monitoramento de mais parâmetros químicos na água e a orientação/educação da população. A longo prazo, os canos podem ser substituídos.

Boyd e colaboradores (2004) construíram uma pequena rede de encanamentos feita com canos de PVC e canos antigos de chumbo, simulando em laboratório o que ocorre numa rede de encanamentos real, a fim de monitorar a possível contaminação na água de abastecimento. A concentração de chumbo excedeu imediatamente o 'nível de ação', que é de  $15 \mu\text{g L}^{-1}$ . Para diversos tipos de simulação, a concentração de chumbo foi reduzida abaixo do nível de ação após deixar a água escoar por 15 a 30 minutos. Este trabalho indica que uma medida paliativa imediata que pode ser tomada para minimizar a contaminação por chumbo, a curto prazo, seria educar a população atingida para deixar correr a água por alguns minutos antes de utilizá-la. O Centro de Controle de Doenças (CDC) recomenda deixar escoar a água que ficou estagnada por muitas horas no encanamento durante 60 segundos antes do uso, o que também é relatado pela



Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) como uma prática que reduz a exposição ao chumbo pela água de beber (CDC, 2004; USEPA, 1993; USEPA, 2007). Medidas como essa, proposta pelo CDC, só se tornam verdadeiramente eficazes no caso de casas térreas. Para casas em andares superiores e apartamentos, esse tempo de escoamento deve ser maior (COPLAN et al., 2007).

Não somente o chumbo presente nos encanamentos nas formas de tubos, soldas, junções e peças constituem a única fonte desse metal em água de abastecimento público. Encanamentos de PVC podem conter compostos de chumbo como estabilizante que podem ser lixiviados (LASHEEN et al., 2008; WHO, 2008). Canos de ferro galvanizado, os quais são recobertos com zinco, que possui cerca de 1% de impureza de chumbo em sua constituição também são, portanto, fontes de chumbo, uma vez que são metais passíveis de oxidação, dependendo das características da água.

Lasheen e colaboradores (2008) demonstraram em seus estudos que em pH 6 há lixiviação de chumbo de canos constituídos de PVC, de polipropileno e de ferros galvanizados, sendo maior a lixiviação à medida que os canos se tornam mais velhos. Também demonstraram que em pH 8 e dureza de 250 ppm em  $\text{CaCO}_3$ , houve lixiviação decrescente de chumbo à medida que o cano envelhecia. Em excesso de cloreto em relação ao sulfato (razão  $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-} = 2$ ), a quantidade de chumbo lixiviado dos canos de polipropileno e de ferro galvanizado foi muito próxima daquela determinada para pH 6. Esses resultados demonstram que características que favorecem a lixiviação de chumbo metálico na forma de soldas, ligas, peças e tubos, também promovem a solubilização de chumbo presente em outros materiais muito comuns na confecção de encanamentos.

A Organização Mundial da Saúde sugere  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  como limite tolerável de chumbo em água, sendo este valor também utilizado no Brasil (Portaria 518, Ministério da Saúde). A USEPA utiliza o chamado "nível de ação", isto é, no caso da concentração de chumbo estar acima de  $15 \mu\text{g L}^{-1}$  em mais de 10% das casas monitoradas (amostragem também é dependente do tamanho da cidade), ações devem ser tomadas. No caso do cobre a concentração limite para o nível de ação é de  $1,3 \text{ mg L}^{-1}$ . Estes níveis foram estabelecidos no ano de 1991 e é chamado de "Lead and Copper Rule". As concentrações de ambos os metais são monitoradas de forma sistemática pelo poder público, sendo que a periodicidade da amostragem

pode variar de meses até anos, dependendo do percentual de casas com elevadas concentrações dos metais.

No Brasil, não há políticas públicas voltadas para o controle sistemático de chumbo na água das casas, sabendo-se que edificações com encanamentos de mais de 40 ou 50 anos não são raros em cidades mais antigas, podendo conter encanamentos a base de chumbo, principalmente entre populações de baixa renda. Além disso, há poucos estudos em que a água de beber seja o foco de estudo. Figueiredo e colaboradores (2003) analisaram águas de torneira e de rio de uma região contaminada por passivo ambiental de chumbo por uma indústria no Alto do Vale do Ribeira. Nesse estudo constatou-se que a água não era uma fonte importante de exposição ao chumbo para a população que ali reside, sendo o solo a principal via de exposição. Por outro lado, Teixeira (2001), ao determinar a concentração de chumbo na água de beber de escolas do município de São Paulo, constatou que 11% das amostras da primeira alíquota dessas torneiras, após um longo período sem usá-las, estava acima do máximo recomendado pelo Ministério da Saúde, sendo 2% delas cinco vezes acima do valor máximo. Após dois minutos de escoamento, observou-se que a concentração de chumbo caía a níveis estatisticamente significantes, sendo que todos se encontravam dentro do valor recomendado pelo Ministério da Saúde. É de extrema importância conhecer as características da água, inclusive desde a estação de tratamento, para se ter uma idéia da sua capacidade de corrosão, conhecendo as possíveis transformações que a composição química da água pode sofrer ao longo do seu percurso dos postos de abastecimento às fontes de consumo, para que em casos como este a população possa ser devidamente orientada para diminuir a exposição ao chumbo.

### **1.3 Toxicidade do chumbo em crianças**

A exposição ambiental ao chumbo é uma questão de grande relevância do ponto de vista de contaminação de populações, sendo as crianças particularmente sensíveis à exposição ao chumbo, uma vez que, para o mesmo nível de chumbo no sangue em adultos, os efeitos deletérios são mais severos, pois seus órgãos e sistemas ainda estão em desenvolvimento (EDWARDS et al., 2009; NEEDLEMAN;

---

BELLINGER, 1991; WIGG, 2001). O pico da concentração de chumbo relatado em crianças é na idade de 12 a 36 meses. Isso porque uma vez que as crianças começam a engatinhar e caminhar, ficam mais tempo sem supervisão de adultos quanto ao que colocam na boca. Este fato é de extrema importância, uma vez que, até 3 anos de idade constitui-se um período crítico de desenvolvimento neuropsicológico do indivíduo (BINNS et al., 2007).

O chumbo é especialmente tóxico ao sistema nervoso central de crianças pequenas, por isso, muita atenção deve ser dedicada ao problema da exposição crônica de crianças em idades precoces, mesmo a baixas concentrações de chumbo. De Capitani (2009) discute que, em contraste com os adultos, que absorvem cerca de 10% do chumbo ingerido, as crianças entre 2 meses e 6 anos de idade podem absorver até 50% da quantidade ingerida. A USEPA estima que a ingestão de poeira por crianças dessa faixa etária devido a este hábito seja, em média, 200 mg/dia.

Ao ser ingerido na sua forma particulada o chumbo pode ser solubilizado a sua forma mais biodisponível, isto é,  $Pb^{2+}$ , devido ao meio ácido estomacal. Ao chegar ao intestino, é 'reconhecido' como o cátion  $Ca^{2+}$  (devido à similaridade de seus raios iônicos) e 'bombeado' diretamente para a corrente sanguínea, chegando ao sistema nervoso central, ossos e outros tecidos e órgãos e sistemas, como rins, fígado e o sistema digestivo, neuromuscular, hematopoiético, gastrointestinal, endócrino, reprodutivo e cardiovascular (FITCH, 2004). A exposição aguda a elevadas concentrações de chumbo pode levar a um quadro gastrointestinal de importância clínica, incluindo cólicas abdominais, constipação (raramente diarreia), anorexia e vômitos (DE CAPITANI, 2009). Van Arsdale e colaboradores (2004) relatam o caso de uma criança de 4 anos que após ingerir um medalhão de brinquedo apresentou tais sintomas de contaminação aguda por chumbo. Após 3 dias da retirada do objeto do trato digestivo o nível de chumbo no sangue ainda estava em  $123 \mu\text{g dL}^{-1}$  e após cerca de 60 dias de tratamentos com agentes complexantes esse nível caiu a menos de  $40 \mu\text{g dL}^{-1}$ . O valor máximo recomendado pelo Centro de Controle de Doenças dos Estados Unidos é de  $10 \mu\text{g dL}^{-1}$ .

A exposição crônica a níveis não tão elevados de chumbo podem levar à ocorrência de sinais e sintomas de dano neurológico em crianças, relacionados, por exemplo, ao déficit de inteligência e distúrbios de aprendizado (DE CAPITANI, 2009). Há uma grande quantidade de estudos na literatura que reforçam as

evidências de que o desenvolvimento físico e mental das crianças pode ser afetado com níveis de chumbo no sangue próximos de  $5 \mu\text{g dL}^{-1}$  podendo, inclusive, levar a uma tendência ao comportamento anti-social (CANFIELD et al., 2003; KORDAS et al., 2006; LANPHEAR et al., 2005; NEEDLEMAN; BELLINGER, 1991; WIGG, 2001). Herbert Needleman foi um dos pioneiros a estudar os efeitos do chumbo em crianças. Em 1979, Needleman e colaboradores, utilizando a dentina de dentes de leite de crianças, revelaram que há uma forte correlação entre grau de exposição ao chumbo e diminuição de QI, inabilidades de fala e atenção e distúrbios no desenvolvimento psíquico da criança. Needleman e colaboradores (2002), utilizando a determinação dos níveis de chumbo nos ossos em delinqüentes juvenis (sem sintomas aparentes de contaminação por chumbo), por uma técnica *in vivo* de Fluorescência de Raios-X também relacionam o comportamento agressivo à exposição ao chumbo. De fato, os níveis deste metal nesses jovens delinqüentes se mostraram significativamente mais elevados que do grupo controle, indicando que doses assintomáticas de chumbo, ou seja, muito pequenas, podem promover danos ao cérebro que poderiam também levar o indivíduo a uma certa predisposição à violência. Utilizando biópsias de esmalte de dente, Olympio e colaboradores (2010) também relacionaram o comportamento anti-social com níveis elevados de chumbo em adolescentes brasileiros.

#### **1.4 Chumbo no esmalte dentário e na saliva como marcador de contaminação**

Há mais de 50 anos, o sangue tem sido principal fluido biológico para avaliar a exposição ao chumbo e, embora reflita melhor uma contaminação mais recente, pode também representar exposições mais antigas, devido à redissolução do chumbo nos ossos de volta à corrente sanguínea (BARBOSA et al., 2005). Todavia, a coleta de sangue é um método invasivo, sendo um obstáculo, especialmente, na amostragem de sangue em crianças, tanto por resistência e medo das mesmas quanto pela não autorização por parte dos seus responsáveis. Esse fato é agravado devido ao Brasil ser um país onde o monitoramento dos níveis sanguíneos de chumbo ser incomum, e a grande maioria da população ser leiga quanto aos malefícios da exposição ao chumbo.

---

Recentemente, a saliva foi proposta como marcador recente de exposição ao chumbo em crianças, sendo este método menos invasivo e com maior aceitação pelas crianças e pais (ALMEIDA et al., 2009). A saliva é formada pelo transporte ativo de água e íons do plasma (HUMPHREY; WILLIAMSON, 2001), podendo refletir de maneira indireta a quantidade de chumbo presente no plasma (OMOKHODION; CROCKFORD, 1991). Almeida e colaboradores (2009) obtiveram resultados em que se sugere haver uma clara correlação entre a quantidade de chumbo na saliva com a contaminação no ambiente. Embora nesse mesmo trabalho tenha-se observado uma correlação entre os níveis de chumbo na saliva com os níveis de chumbo no sangue, é arriscado asseverar tal correlação devido ao número relativamente pequeno de crianças amostradas.

Gomes e colaboradores (2004) discutem as vantagens e desvantagens da utilização de dentes decíduos (dentes de leite) para avaliar os níveis de exposição ao chumbo. Uma das vantagens discutidas é o fato de que dentes decíduos caem naturalmente, tornando a amostragem não invasiva. Dentre as desvantagens, mencionam o fato de ser difícil a coleta de dentes decíduos esfoliados (caídos) de uma população, além do fato de a comparação entre as amostras ser difícil e não se obter informações importantes sobre o histórico de exposição da criança. Assim, em seu estudo, Gomes e colaboradores (2004) usaram um procedimento descrito na literatura desde 1975 em que é feita uma biópsia do esmalte de dente (também um método não invasivo e relativamente simples), contornando algumas das desvantagens do uso do dente de leite esfoliado. Assim, os resultados obtidos demonstraram que crianças pré-escolares residentes numa região industrial da cidade de Piracicaba-SP tinham maior concentração de chumbo no dente que aquelas que moravam num bairro não industrial. Estes resultados concordam com vários trabalhos realizados em diversos países, que mostram que maiores concentrações de chumbo são encontradas nos dentes de crianças de regiões industrializadas. Além disso, esses resultados demonstram que também no Brasil as crianças estão expostas a níveis mais altos de chumbo em alguns ambientes, particularmente em regiões industrializadas de cidades, como caso também descrito por Carvalho e colaboradores (2003), que detectaram crianças com elevadas concentrações de chumbo no sangue (87% das amostras estava acima de  $10 \mu\text{g dL}^{-1}$ ) nas imediações de uma fundição de chumbo desativada na cidade de Santo Amaro da Purificação – BA.

---

Almeida e colaboradores (2007), também utilizaram biópsias de esmalte de dentes decíduos para fazer um estudo de comparação entre dois grupos de crianças, sendo que um dos grupos estava sob influência de uma conhecida fonte de contaminação por chumbo. Neste estudo, demonstrou-se que crianças em Bauru - SP, nas imediações da Fábrica de Baterias Ajax, tinham 4 vezes mais chumbo no esmalte do dente que crianças de Ribeirão Preto – SP. Estes resultados sugerem haver uma ligação coerente entre a quantidade de chumbo presente na superfície do esmalte de dente decíduo e o chumbo presente no ambiente, o que sugere ser um bom biomarcador para detectar populações expostas a níveis elevados do metal.

Em um estudo posterior, Almeida e colaboradores (2008), constataram que em um dos bairros avaliados na cidade de Ribeirão Preto, o bairro Campos Elíseos, 33% das crianças analisadas apresentaram tanto chumbo quanto a mediana da concentração de chumbo no esmalte de dente descrita para as crianças de Bauru. É importante ressaltar que Ribeirão Preto é uma cidade que não possui um histórico de contaminação de chumbo por indústrias, como há em Bauru, e também que o bairro Campos Elíseos é um dos mais antigos da cidade, onde a ocorrência de casas com mais de 40 anos é muito comum. É de extrema importância investigar as possíveis fontes de contaminação por chumbo para essas crianças, sendo a água de beber uma dessas possíveis fontes de exposição, devido a características já conhecidas da água de abastecimento da cidade, ou seja, água com baixa concentração de carbonatos e levemente ácida, e também o fato de haver casas com encanamentos de mais de 30 ou 40 anos.

---

## **2 OBJETIVOS**

Uma vez que em Ribeirão Preto há um número preocupante de crianças com concentrações relativamente elevadas de chumbo no dente, e a cidade não possui um histórico de contaminação por este metal, torna-se importante investigar as possíveis fontes de exposição dessas crianças. Assim, os objetivos deste trabalho foram: 1) investigar fatores físicos e químicos que possam elevar a concentração de chumbo na água de consumo em Ribeirão Preto e 2) avaliar a possível correlação entre a contaminação por chumbo em crianças com a água potável de suas residências.

---



## **3 PARTE EXPERIMENTAL**

---

### 3.1 Lavagem do material e purificação de HCl e NH<sub>4</sub>OH

Frascos de polietileno de alta densidade de volumes 100 mL (para armazenamento) e 1L (para coleta) foram lavados de acordo com protocolos de procedimento limpo para análise de metais traços e íons majoritários, descrito por Campos, Bendo e Viel (2002), a fim de remover resíduos e possíveis contaminantes.

Os frascos de coleta e também os frascos de armazenamento destinados a análise de metais, foram lavados com água e sabão, esfregados cuidadosamente com escova e, depois de enxaguados, foram completamente imersos em solução de detergente comercial 2% por cinco dias. Em seguida, foram abundantemente enxaguados com água corrente e deionizada, sendo depois submersos em ácido nítrico (Dinâmica) diluído a 10% (volume/volume) em recipiente plástico com tampa por, no mínimo, cinco dias. Após esse período, foram, então, novamente enxaguados com abundante água deionizada e água ultrapura (sistema Milli-Q – Millipore). Cada frasco foi tampado, embalado individualmente em saco plástico e um grupo de frascos, embalados novamente em um outro saco plástico maior.

Os frascos de polietileno de alta densidade para armazenamento de amostras destinadas à determinação de íons majoritários foram submetidos ao mesmo processo de lavagem descrito anteriormente para metais, exceto a etapa em que ficam de molho em ácido nítrico 10%. Tais frascos também foram abundantemente enxaguados com água corrente, água desionizada e água ultrapura (sistema Milli-Q da Millipore), após os 5 dias de molho na solução de detergente.

O HCl utilizado para acidificar as amostras armazenadas para análise de metais foi purificado por destilação isotérmica (CAMPOS; BENDO; VIEL, 2002) a partir de HCl concentrado (Chemco). Para a padronização do reagente purificado utilizou-se uma solução de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Spectrum Chemicals). O NH<sub>3</sub> aquoso utilizado no estudo de lixiviação em cano de chumbo foi purificado pelo mesmo procedimento que o HCl, a partir de solução aquosa concentrada de NH<sub>3</sub> (Cinética).

### 3.2 Amostragem da água de consumo nas casas e no DAERP

Foram coletadas amostras de água de torneira nas casas de 40 crianças que participaram da pesquisa coordenada pela Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Raquel F. Guerlach da Faculdade de Odontologia da USP Ribeirão Preto, em que biópsias no esmalte de dentes decíduos foram feitas para determinação de chumbo e, para algumas crianças, também foi determinada a concentração deste metal no sangue. Escolheram-se crianças que residiam nos bairros Campos Elíseos e Ipiranga, sendo que se procurou, à medida do possível, fazer as coletas de água de maneira bem distribuída entre casas de crianças cujas concentrações de chumbo obtidas das biópsias de esmalte ou no sangue foram elevadas, baixas ou próximas da média.

As coletas foram realizadas em dois pontos específicos da residência: na torneira do registro e na torneira da cozinha. Da água da torneira do registro espera-se estimar a concentração de metais que vêm do encanamento municipal entrando na residência, uma vez que é a torneira mais próxima da rua. No caso de não haver torneira no registro, foi realizada coleta na torneira mais próxima da rua, cuja água não venha de nenhum reservatório ou caixa d'água. A amostra de água da cozinha é de suma importância, uma vez que é a mais utilizada para beber e preparar alimentos. Na cozinha, a coleta foi feita preferencialmente na torneira cuja água viesse de um reservatório ou caixa d'água, se houvesse. Como antes da coleta são necessárias pelo menos 6 horas sem que haja uso da rede de água da casa (USEPA, 2002), o que geralmente ocorre enquanto a família dorme, as coletas foram realizadas pelos próprios moradores, antes de qualquer uso doméstico.

Em cada casa foi entregue um "kit de coleta" contendo 2 frascos de 1L numerados e etiquetados como 'QUINTAL' (referente à coleta na torneira do registro) e outros 2 frascos numerados e etiquetados como 'COZINHA'. Todos os 4 frascos e um par de luvas de plástico descartável foram devidamente embalados e colocados dentro de uma frasqueira térmica com uma etiqueta para que o morador anotasse os horários do último uso das torneiras e da coleta. O morador foi orientado a usar as luvas para evitar ao máximo o contato das mãos com os frascos e com qualquer superfície.

O procedimento para coleta de água de consumo era orientado ao morador para ser feito da seguinte maneira:

---

1º- A rede de água da casa não pode ser usada por pelo menos 6 horas antes da realização das coletas.

2º- A primeira coleta de 1 litro (Q1) é realizada na torneira do registro, depois, deixa-se a água escorrer da torneira totalmente aberta por 5 minutos e em seguida realiza-se a segunda coleta de 1 litro (Q2) na mesma torneira.

3º- O mesmo procedimento é feito nas coletas de água da torneira da cozinha (C1 e C2).

Este tempo de 5 minutos de escoamento de água antes da coleta das segundas alíquotas nas torneiras é o tempo em que se supõe que a água que ficou estagnada no encanamento foi totalmente dispensada e passe a vir água corrente, o que está de acordo com a metodologia usada por Edwards e colaboradores (2009). Para evitar desperdícios, os moradores eram orientados a armazenar a água do tempo de escoamento em baldes, bacias, ou outros recipientes, a fim de reutilizar para lavar o chão, as roupas, ou outro fim desejado.

No momento de buscar o *kit* após a coleta de água, confirmava-se se as instruções de coleta haviam sido completamente seguidas e, caso algum problema fosse constatado, uma nova coleta era sugerida.

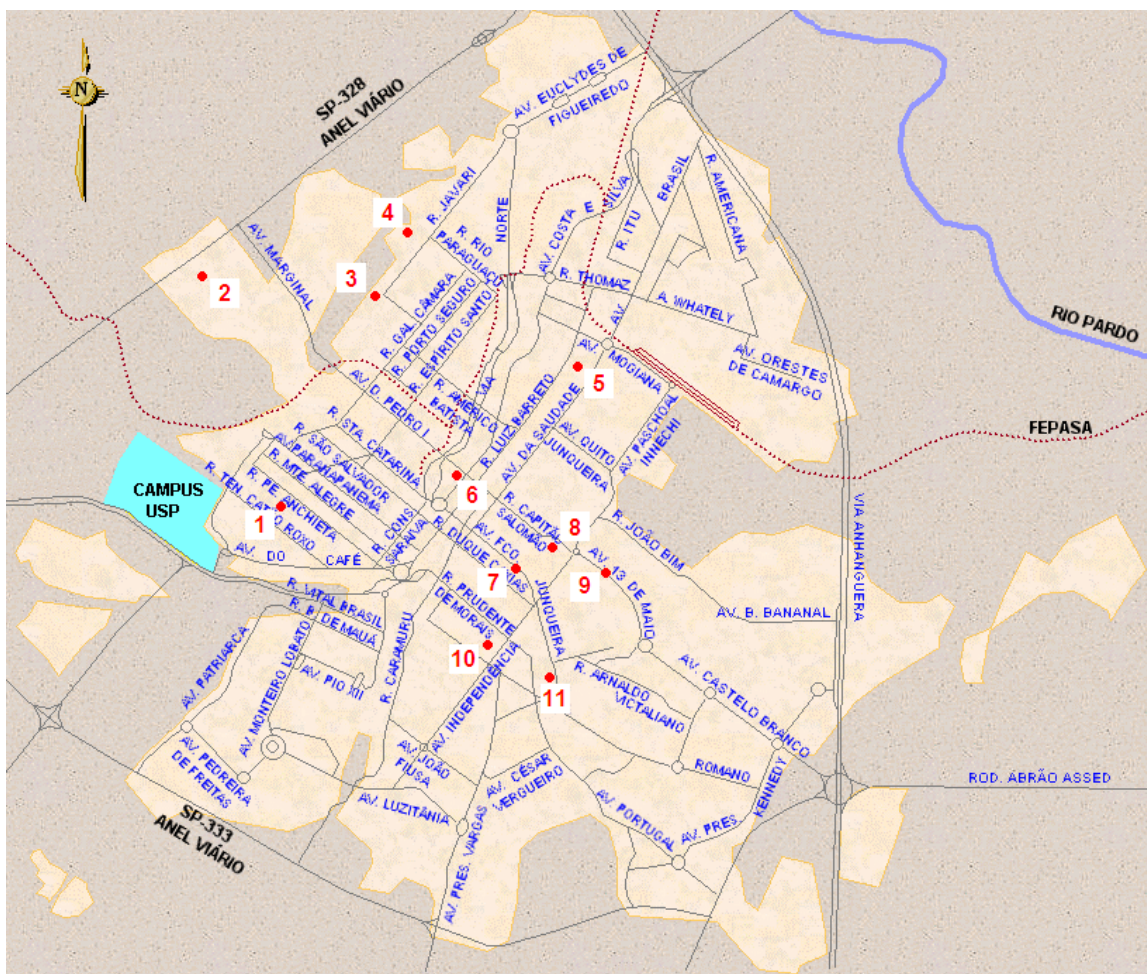
Este trabalho foi centrado em casas situadas nos bairros Campos Elíseos e Ipiranga, ambos bairros muito antigos de Ribeirão Preto. Primeiramente foi feito um contato via telefone com o responsável pela criança que participou da pesquisa do chumbo pela FORP-USP, solicitando a doação de amostras de água de torneira de sua residência. Numa segunda etapa foi feita uma visita para maiores esclarecimentos. Com a visita pessoal era possível explicar com mais detalhes o procedimento de coleta e entregar o *kit* com as instruções, além de sanar qualquer dúvida do morador, quanto à pesquisa. Nesse momento o Termo de Consentimento Livre e Esclarecido (Apêndice A) era lido para o morador e assinado. Um breve questionário era aplicado (Apêndice B) para obter informações relevantes sobre a casa e o histórico do encanamento para melhor interpretação dos resultados. É importante mencionar que o projeto sob o qual se desenvolveu esse trabalho está registrado no Comitê de Ética em Pesquisa sob o registro CAAE 0042.0.138.000-10.

As amostras de água eram coletadas na casa na mesma manhã da coleta para tratamento e armazenamento. A água foi armazenada em geladeira no máximo durante 3 dias para análise de pH e condutividade. Uma fração de 100 mL de cada um dos quatro frascos de coleta era imediatamente separada para análise de  $\text{Ca}^{2+}$  e

Mg<sup>2+</sup>. Outra fração de 100 mL de cada frasco de coleta era também imediatamente separada e cada fração acidificada a pH 2, com HCl previamente purificado, para análise de cobre e chumbo. Todas as frações das amostras foram armazenadas em freezer a -20°C para a posterior análise.

Toda manipulação das amostras foi realizada em ambiente limpo, utilizando luvas de plástico limpas e bancada de fluxo laminar.

Toda a água de abastecimento de Ribeirão Preto vem do reservatório de águas subterrâneas (Aquífero Guarani), sendo utilizados cerca de 100 poços tubulares profundos (poços artesianos), cuja água recebe tratamento com cloro e flúor, e é então distribuída à população. Como grupo controle, a fim de avaliar as possíveis alterações químicas que ocorrem na água potável durante sua trajetória da fonte até as residências, foram feitas coletas de água recém clorada e fluoretada em 11 postos de abastecimento de responsabilidade do Departamento de Água e Esgoto de Ribeirão Preto (DAERP), localizados na cidade como mostra a Figura 1.

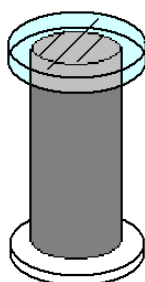


**Figura 1** - Localização aproximada dos 11 postos de abastecimento onde foram feitas as coletas de água recém tratada como grupo controle.

### 3.3 Estudo de lixiviação em cano de chumbo

Um pedaço de cano feito à base de chumbo de 14,5 cm de altura e 3,5 cm de diâmetro, adquirido em um ferro-velho, foi utilizado para estudar o processo de lixiviação de chumbo na água em diferentes pHs e escalas de dureza. O cano foi confeccionado de maneira a ficar na posição vertical, como mostra a Figura 2. A parte inferior foi vedada com uma peça de teflon e um anel de borracha para evitar vazamentos. A água utilizada nos experimentos era coletada em um posto de abastecimento de água pertencente ao DAERP no bairro Monte Alegre, sendo esta recém clorada e fluoretada.

O ajuste de pH da água foi feito utilizando-se HCl e  $\text{NH}_4\text{OH}$  purificados, monitorando com um pHmetro. A dureza foi ajustada adicionando-se  $\text{CaCl}_2$  e quantidade equivalente de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , sendo que as concentrações não ultrapassaram o produto de solubilidade do  $\text{CaCO}_3$ . Após preencher o pedaço de cano com a água, alíquotas de até 2 mL eram retiradas em diferentes tempos para análise de chumbo, de modo a não alterar de modo significativo o volume total da água no cano, que é de aproximadamente 110 mL.



**Figura 2** - Figura representativa do cano de chumbo utilizado no experimento de lixiviação.

### 3.4 Equipamentos e análises químicas

O sistema voltamétrico utilizado para as medidas de cobre e chumbo na água coletada diretamente dos postos do DAERP após tratamento, é composto de potenciostato  $\mu\text{Autolab}$  tipo III, sistema Metrohm 663 VA Stand, com eletrodo de

trabalho de mercúrio (gota 0,25 mm<sup>2</sup>), eletrodo de referência de Ag/AgCl e eletrodo auxiliar de carbono vítreo; e interface Autolab IME (GPES), controlados por computador. As concentrações de Cu foram determinadas por Voltametria de Redissolução Catódica Adsorviva (AdCSV) pelo método da adição de padrão. Foram utilizados solução de ligante oxina (8-hidroxiquinolina, AnalaR, 3 mol L<sup>-1</sup> em HCl 0,3 mol L<sup>-1</sup>) a concentração final na cela de 20 µmol L<sup>-1</sup>, e também tampão borato (pH = 9,24), previamente preparado com ácido bórico (Aristar - BDH) a 1,0 mol L<sup>-1</sup> e NH<sub>4</sub>OH 0,4 mol L<sup>-1</sup> com concentração final na célula voltamétrica de 0,01 mol L<sup>-1</sup>. As concentrações de Pb na água recém tratada foram determinadas por Voltametria de Redissolução Anódica (ASV), também pelo método de adição de padrão, em pH 3. A ASV também foi utilizada na validação dos resultados obtidos para chumbo por Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite das amostras de água coletadas nas residências. Os parâmetros voltamétricos usados na determinação desses metais estão na Tabela 1.

O pH de cada amostra foi medido usando um pHmetro da marca Micronal (modelo B 474) com eletrodo combinado de vidro e sensor de temperatura. Duas soluções padrões com pH 4,00 e 7,00 foram utilizadas para calibração. A condutividade foi medida com condutivímetro digital da marca Metler Toledo, modelo SevenEasy, com sensor de condutividade e compensação automática de temperatura (InLab 720).

**Tabela 1** - Parâmetros voltamétricos utilizados nas análises de Pb por ASV e Cu por AdCSV

Parâmetro	ASV (Pb)	AdCSV (Cu)
Amplitude do pulso (mV)	25	50
Velocidade de varredura (mV s <sup>-1</sup> )	20	20
Potencial de deposição ou adsorção (V)	-1	-0,1
Tempo de deposição ou adsorção com agitação (s)	60	60
Tempo de deposição ou adsorção sem agitação (s)	15	10
Intervalo de varredura (V)	-0,50 a -0,25	-0,27 a -0,65

Na determinação de cálcio e magnésio de todas as amostras utilizou-se um espectrômetro de absorção atômica em chama (FAAS), da marca Shimadzu, modelo AA680, tendo como combustível a mistura ar comprimido/acetileno, nos comprimentos de onda 422,7 e 285,2 nm, respectivamente. O equipamento foi

programado para realizar três aspirações para cada medida, tanto de padrões como de amostras. Foi feita uma 'diluição seca' dos padrões e amostras realizando todas as medidas com o ângulo do queimador inclinado em 50° em relação ao feixe incidente da lâmpada sobre a chama nas análises de ambos elementos, de modo que as medidas de absorvância se encontravam dentro da faixa linear de trabalho do equipamento. As concentrações dos padrões de cálcio e de magnésio para a construção das curvas analíticas de calibração foram de 0,25 a 8,00 mg L<sup>-1</sup>.

Devido ao elevado número de amostras de água das residências e a análise por voltametria ser um processo moroso, utilizou-se a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica em forno de grafite (ETAAS) na determinação das concentrações de cobre e chumbo dessas amostras. O modelo do equipamento é AA 800 (Perkin Elmer), equipado com amostrador automático e empregando corretor de fundo por efeito Zeeman longitudinal inverso. O controle e acompanhamento das condições analíticas durante as medidas é feito pelo software WinLab 32 AA. As medidas de concentração de cobre foram feitas em triplicata, sendo a cada análise injetados no equipamento 20 µL de amostra mais 5 µL de modificador químico de concentração 1 g L<sup>-1</sup> de Pd e 0,6 g L<sup>-1</sup> de Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Merck), de acordo com as condições propostas pelo próprio software para análise deste elemento. A curva analítica de calibração para estas medidas foi de 5 a 25 µg L<sup>-1</sup>. O programa de aquecimento do forno para essas medidas está na Tabela 2. Para chumbo, devido às concentrações muito baixas, foram necessárias 5 injeções de 20 µL da amostra no equipamento. Da primeira à quarta injeção, o forno foi programado para realizar apenas as etapas de secagem 1 e 2 (para cada injeção), e na última injeção de 20 µL de amostra foram adicionados 5 µL do mesmo modificador químico contendo paládio e magnésio, e o forno foi programado para realizar todas as etapas de aquecimento até a atomização (Tabela 3). As medidas de chumbo foram feitas em duplicata e a curva analítica de calibração foi de 5 a 25 µg L<sup>-1</sup>. Todos os padrões para construção da curva analítica de calibração das medidas em FAAS, ETAAS e das adições de padrão em voltametria foram feitos a partir de soluções padrões para absorção atômica 1 mg mL<sup>-1</sup> dos respectivos elementos, em 2% de HNO<sub>3</sub> (Acros Organics).



**Tabela 2** - Programa de tempo/temperatura utilizado para determinação de Cu nas amostras de água de consumo. Utilizaram-se lâmpadas de catodo oco,  $i = 10 \text{ mA}$  e  $\lambda = 324,8 \text{ nm}$ . Realização de 1 injeção de  $20 \mu\text{L}$  de amostra, para cada replicata, a uma temperatura de  $20 \text{ }^\circ\text{C}$

<b>Passo</b>	<b>T / <math>^\circ\text{C}</math></b>	<b><math>t_{\text{rampa}}</math> / s</b>	<b>duração / s</b>	<b>Fluxo de Ar / <math>\text{ml min}^{-1}</math></b>
<b>secagem 1</b>	110	1	30	250
<b>secagem 2</b>	130	15	30	250
<b>pirólise</b>	1200	10	20	250
<b>atomização</b>	2000	0	5	0
<b>limpeza</b>	2450	1	3	250

**Tabela 3** - Programa de tempo/temperatura utilizado para determinação de Pb nas amostras de água de consumo. Utilizaram-se lâmpadas de catodo oco,  $i = 10 \text{ mA}$  e  $\lambda = 217,0 \text{ nm}$ . Realização de 5 injeções de  $20 \mu\text{L}$  de amostra, a uma temperatura de  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , sendo que para cada uma das quatro primeiras injeções o forno foi programado até os passos de secagem 1 e 2, sendo os passos completos feitos após a quinta injeção

<b>Passo</b>	<b>T / <math>^\circ\text{C}</math></b>	<b><math>t_{\text{rampa}}</math> / s</b>	<b>duração / s</b>	<b>Fluxo de Ar / <math>\text{ml min}^{-1}</math></b>
<b>secagem 1</b>	90	10	15	250
<b>secagem 2</b>	130	15	15	250
<b>pirólise</b>	1000	10	20	250
<b>atomização</b>	1900	0	5	0
<b>limpeza</b>	2450	1	3	250

## **4 RESULTADOS E DISCUSSÕES**

---

#### 4.1 Validação do método para as medidas de chumbo

De acordo com método descrito por Ribani e colaboradores (2004), baseado em parâmetros da curva analítica, determinou-se os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) utilizando as seguintes equações:

$$LD = 3,3 \times \frac{s}{S} \quad (\text{Equação 1})$$

$$LQ = 10 \times \frac{s}{S} \quad (\text{Equação 2})$$

sendo:

**s** = desvio-padrão dos brancos da amostra (n = 10).

**S** = inclinação ou coeficiente angular da curva analítica de calibração.

Por Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite, foram feitas 10 medidas do branco de reagentes pré-concentrado 5 vezes. O LD calculado para o chumbo por ETAAS foi  $0,28 \mu\text{g L}^{-1}$  ( $1,35 \text{ nmol L}^{-1}$ ), e o LQ foi  $0,94 \mu\text{g L}^{-1}$  ( $4,54 \text{ nmol L}^{-1}$ ).

Em voltametria, o LD para 5 minutos de deposição foi  $0,057 \mu\text{g L}^{-1}$  ( $0,27 \text{ nmol L}^{-1}$ ), enquanto o LQ foi  $0,17 \mu\text{g L}^{-1}$  ( $0,82 \text{ nmol L}^{-1}$ ).

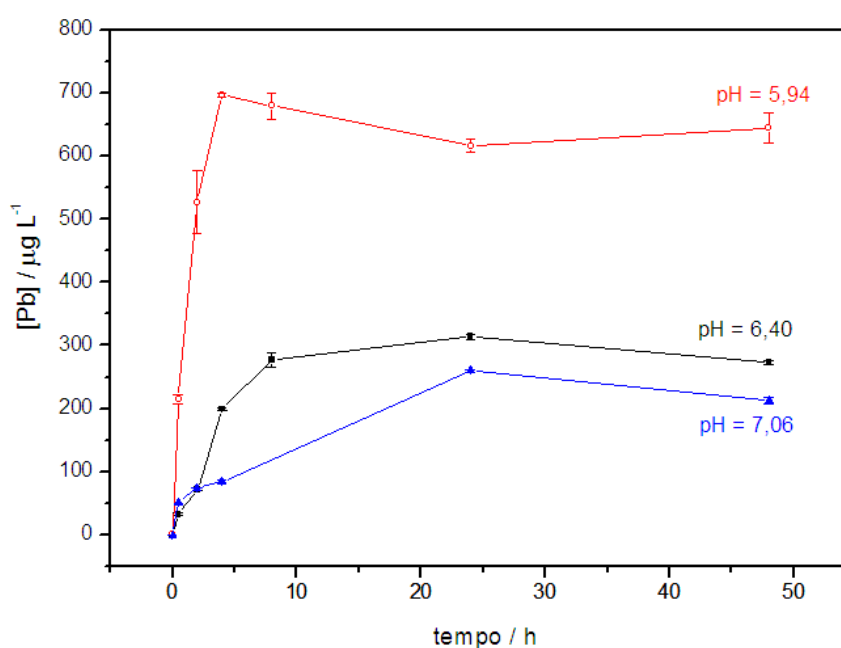
Foram selecionadas três amostras das residências e determinaram-se suas concentrações também por ASV para validar as análises por ETAAS. A comparação entre os resultados se encontra na Tabela 4.

**Tabela 4** - Concentrações de chumbo de três amostras de água de consumo coletadas em Ribeirão Preto por duas técnicas analíticas distintas (ETAAS e ASV) e o valor de *t* de Student experimental comparado ao teórico para 95% de confiança

Casa	[Pb] ETAAS (n= 2)/ $\mu\text{g L}^{-1}$	[Pb] ASV (n = 3)/ $\mu\text{g L}^{-1}$	$t_{\text{experimental}}$	$t_{\text{teórico}}$
Casa 19 - C1	$3,19 \pm 0,04$	$3,70 \pm 0,54$	1,26	3,18
Casa 23 - Q1	$1,05 \pm 0,17$	$1,10 \pm 0,09$	0,48	3,18
Casa 20 - Q1	$1,86 \pm 0,09$	$1,70 \pm 0,13$	1,48	3,18

## 4.2 Estudo de lixiviação em cano de chumbo

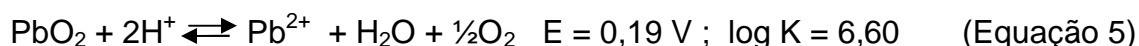
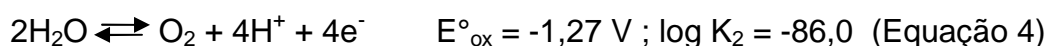
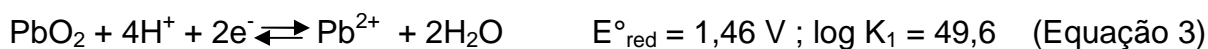
Para o estudo de lixiviação de chumbo foi utilizado um cano a base de chumbo proveniente de uma casa demolida. Após o aumento de pH de 6,40 para 7,60, houve uma queda na taxa de lixiviação de chumbo menos acentuada que o decréscimo do pH de 6,40 para 5,94. A quantidade de chumbo lixiviado em pH mais baixo foi cerca de 3 vezes maior após 8 horas de experimento em relação ao pH original da água (Figura 3).



**Figura 3** - Concentração de Pb em função do tempo de residência da água recém tratada de dureza 14,7 mg L<sup>-1</sup> em CaCO<sub>3</sub>, no cano a base de chumbo, para diferentes valores de pH.

A partir desses resultados, torna-se evidente que pequenos incrementos na acidez da água de consumo podem promover uma maior lixiviação de metais dos encanamentos do que pHs mais próximos de 7 em águas com baixas concentrações de carbonatos. Esse fato pode ser tanto pela reação do chumbo metálico com o cloro residual livre, como pela solubilização de produtos de corrosão presentes na superfície dos encanamentos, como óxidos e carbonatos de chumbo, apesar do pedaço de cano ter sido esfregado com escova e lavado com vigor antes dos experimentos. Essa idéia é reforçada pelo fato de que os valores de pH da água ao final dos experimentos foram maiores que os de partida.

Xie e colaboradores (2010) demonstraram, por meio de equações de equilíbrio de óxido redução (Equações 3, 4 e 5), como o aumento da acidez promove a solubilização do  $\text{PbO}_2$ , um produto de corrosão de encanamentos a base de chumbo:



$$\text{Assim,} \quad K = \frac{[\text{Pb}^{2+}][\text{O}_2]^{1/2}}{[\text{H}^+]^2} = 10^{6,6}$$

Ou seja, a dissolução do  $\text{PbO}_2$  é favorecida em condições ácidas.

Xie e colaboradores (2010) também discutem que a presença de  $\text{PbO}_2$  é comum em redes de distribuição que contenham peças a base chumbo e água contendo elevadas concentrações de cloro residual livre.

Sais de hipoclorito são muito utilizados no processo de desinfecção da água de consumo. O cloro presente na água tratada na forma de  $\text{HClO}$  ou  $\text{ClO}^-$  que não reagiu com a matéria orgânica, constitui o cloro residual livre. A presença dessas espécies químicas na água pode promover a dissolução de metais nos encanamentos, tanto pela acidez, quanto por meio de reações de oxi-redução. As reações redox envolvendo o ácido hipocloroso são favorecidas em meio ácido (Equação 6).



Assim, metais como ferro ( $E^\circ_{\text{red}} = -0,44 \text{ V}$ ), cobre ( $E^\circ_{\text{red}} \text{ Cu}^{2+} = 0,34$ ) e chumbo ( $E^\circ_{\text{red}} = -0,13 \text{ V}$ ), podem ser facilmente oxidados pelo  $\text{HClO}$ , se presentes na rede de abastecimento de água da cidade.

É importante salientar que, além do  $\text{NaOCl}$  adicionado no tratamento da água em Ribeirão Preto, também é utilizado o ácido fluorsilícico ( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ), no processo de fluoretação, resultando numa água de pH abaixo de 7, apesar da hidrólise do íon hipoclorito. Todavia, o uso do ácido fluorsilícico no tratamento da água não somente favorece a lixiviação do chumbo simplesmente porque é um ácido, mas o ânion  $\text{SiF}_6^{2-}$  e outros derivados parcialmente dissociados do  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  possuem uma

afinidade ímpar pelo chumbo. O fluorsilicato de chumbo ( $\text{PbSiF}_6$ ) é uma das mais conhecidas espécies solúveis de chumbo (MAAS et al., 2007).

O patamar atingido após 8 horas de experimento (Figura 3) pode ser devido ao decréscimo de agentes oxidantes na água estagnada, como por exemplo, o cloro.

A concentração de carbonatos de metais alcalino-terrosos na água (dureza) também é um fator importante na capacidade de corrosão de canos metálicos, uma vez que são pouco solúveis e podem promover a passivação de sua superfície.

A dureza da água é definida como a concentração total de íons alcalino-terrosos presentes na água. Como o cálcio e o magnésio são normalmente mais abundantes que os outros íons alcalino-terrosos, a dureza pode ser expressa em termos da concentração destes elementos (HARRIS, 2005), sendo calculada da seguinte maneira:

$$\text{Dureza} = (\text{mg L}^{-1} \text{ de Ca}^{2+} \times 2,5) + (\text{mg L}^{-1} \text{ de Mg}^{2+} \times 4,12)$$

Os fatores 2,5 e 4,12 são necessários para que os resultados sejam expressos apenas em  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{CaCO}_3$ .

A dureza da água é classificada pela Associação de Qualidade de Águas dos EUA (WQA) e pela CETESB como mostra a Tabela 5.

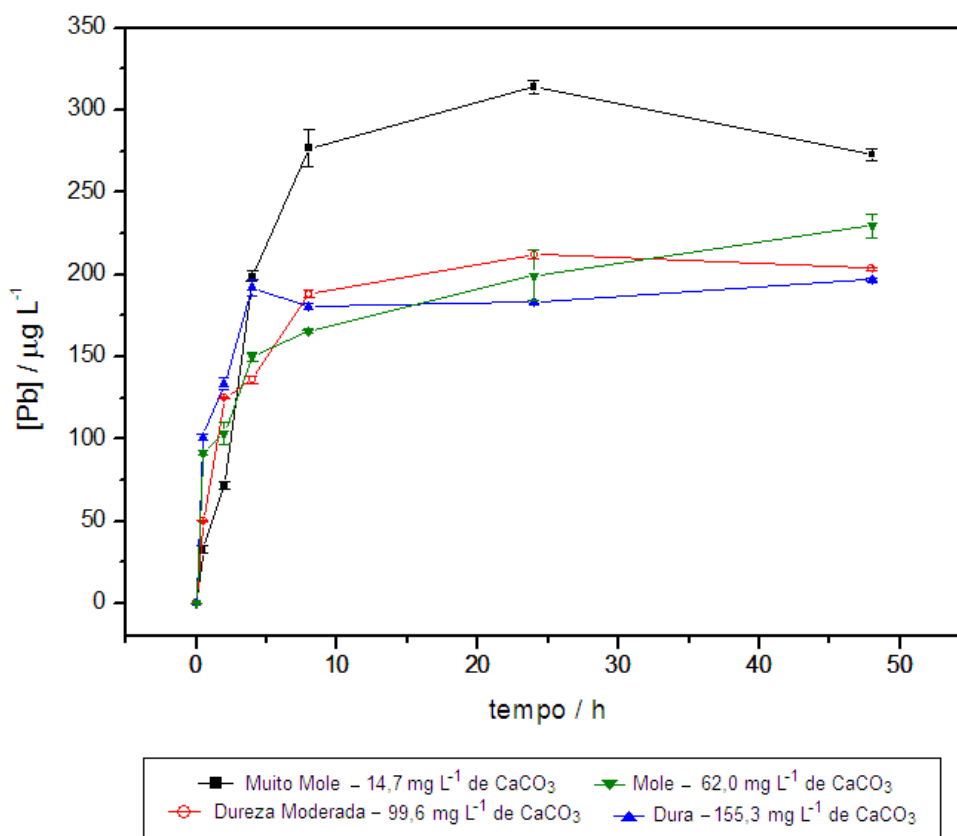
**Tabela 5** - Classificação da dureza de águas, em termos de  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{CaCO}_3$ , pela WQA-EUA e pela CETESB

<b>Classificação</b>	<b>WQA-EUA</b>	<b>Classificação</b>	<b>CETESB</b>
<b>Muito mole</b>	0 - 17	<b>Branda</b>	< 100
<b>Mole</b>	17,1 - 60		
<b>Dureza Moderada</b>	60 - 120	<b>Medianamente Dura</b>	100-200
<b>Dura</b>	120,1 - 180		
<b>Muito dura</b>	> 180	<b>Dura</b>	200-300

A Figura 4 mostra os resultados de um estudo sobre a influência da concentração de carbonato na água de consumo na lixiviação de chumbo. Os valores de pH resultantes após a adição de  $\text{CaCl}_2$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  para alterar a dureza foram: 7,54 (mole branda); 8,27 (dureza moderada) e 8,86 (dura). A água coletada

no posto do DAERP após tratamento, com pH 6,40, foi mantida como controle e sua dureza é classificada como  *muito mole*.

Nota-se que após 8 horas de experimento as quantidades de chumbo lixiviado nas águas de durezas ajustadas foram muito próximas umas das outras, mantendo-se em torno de 180 a 225  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Esse perfil de lixiviação foi muito semelhante ao observado para a água muito mole a pH = 7,06, em que após 8 horas a concentração de chumbo se manteve em torno de 200  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Esses resultados demonstram que o fator determinante na queda da taxa de lixiviação de chumbo não foi o aumento da dureza, mas sim a diminuição da acidez do meio.



**Figura 4** - Concentração de Pb em função do tempo de residência da água (posto DAERP) no cano a base de chumbo para diferentes durezas.

A USEPA (1993), afirma que em locais onde a água possui um teor mais elevado de carbonatos, casas mais novas que possuam peças ou soldas a base de chumbo nos encanamentos estão mais susceptíveis a ter sua água contaminada que casas mais antigas. Isso porque o depósito de minerais que se forma nas paredes do encanamento passivando-o leva até 5 anos para ser completamente

formado. Portanto, é possível que devido ao curto tempo de residência da água durante o experimento, não foi possível observar diferenças na capacidade de lixiviação de chumbo entre as diferentes durezas testadas.

### 4.3 Condutividade e pH em água de consumo

O total de amostras analisadas para condutividade e pH foi de 160, ou seja, 4 amostras para cada uma das 40 casas, sendo que 14 delas possuíam caixa d'água. A finalidade de realizar dessas medidas é avaliar se houve um incremento de espécies iônicas na água ao longo da sua trajetória entre os postos de abastecimento e as residências.

A variação de condutividade de uma casa para a outra foi relativamente ampla, uma vez que variaram entre  $50,4 \pm 0,2$  e  $116,9 \pm 0,3 \mu\text{S cm}^{-1}$ , demonstrando uma grande heterogeneidade dos resultados (Figura 5). Por outro lado, a variação dos valores de condutividade entre as 4 amostras coletadas numa mesma residência para cerca de 53% das casas estudadas foi muito pequena (desvio padrão relativo;  $\text{DPR} \leq 1\%$ ).

É importante mencionar que para variações de condutividade maiores que 1%, houve sempre uma diminuição de condutividade da 1ª para a 2ª alíquota da mesma torneira. Isso é um indicativo da diminuição da quantidade de espécies químicas iônicas dissolvidas à medida que a água flui pelo encanamento. Esses resultados são concordantes com a literatura, em que se afirma que maiores tempos de residência da água nos encanamentos promovem a possibilidade de ocorrer um número maior de reações químicas entre o encanamento e/ou produtos de corrosão incrustados em sua superfície com as espécies químicas presentes na água (AWWARF, 1996; XIE et al., 2010).

O aumento da condutividade pode significar que esteja havendo corrosão ou solubilização de espécies químicas de baixa solubilidade nas superfícies dos encanamentos e reservatórios de água. Uma diminuição da condutividade, por sua vez, pode ser devido à formação de compostos insolúveis ou de menor mobilidade (íons de raio iônico maiores), ao longo do percurso da água pelos encanamentos, ou



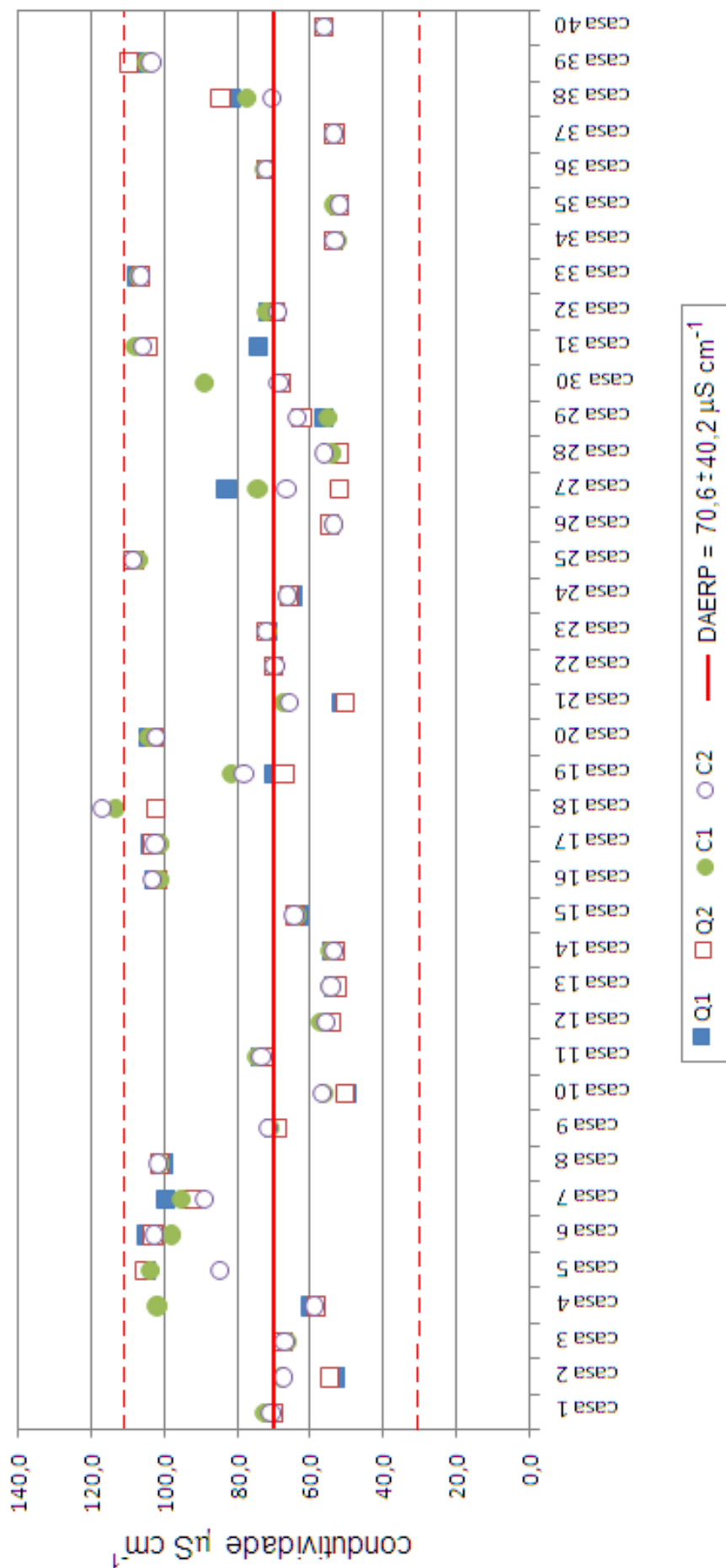
também à diminuição da concentração de íons de maior mobilidade, como por exemplo, íons  $H^+$ , captados por íons  $CO_3^{2-}$  para formar  $HCO_3^-$ .

Para 11 amostras de água recém tratada (grupo controle), a condutividade variou de  $29,9 \pm 0,1$  a  $167,7 \pm 0,3 \mu S cm^{-1}$ , com média de  $70,6 \pm 40,2$  (57%)  $\mu S cm^{-1}$ .

Devido à grande variação na condutividade iônica da água desde a fonte, e ao fato de nenhum dos valores de condutividade medido de todas as amostras das casas ter sido estatisticamente diferente da média dos 11 postos de abastecimento avaliados neste trabalho (teste *t*, 95% de confiança,  $P = 0,05$ ), não se pode afirmar com certeza se verdadeiramente houve mudanças significativas na composição iônica da água à medida que percorreu o encanamento municipal. Por outro lado, nota-se que em alguns casos o encanamento da própria residência, ou mesmo a composição da torneira do interior da residência, pode influenciar significativamente na composição iônica da água, inclusive, em casas que não possuem caixa d'água, como no caso da casa 30.

A faixa de pH abrangida por todas as amostras coletadas nas casas foi de 5,71 a 7,31 (Figura 5), e do grupo controle foi de 5,70 a 6,56 com média de  $6,20 \pm 0,25$  (4%). Conceição e colaboradores (2009) avaliaram o pH da água de 31 poços, antes de qualquer tratamento, na área urbana de Ribeirão Preto e também encontraram valores de pH com variação relativamente ampla, que foi de 5,3 a 6,6.

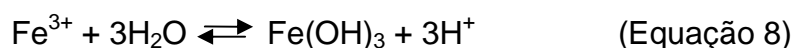
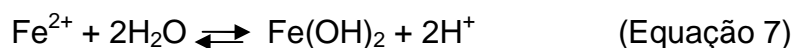
Os valores de pH medidos entre as 4 amostras da mesma casa foram pouco variáveis (Figura 6). No entanto, na casa 19, o pH da água da torneira do quintal para a torneira da cozinha aumentou de 6,44 para 7,31, o que significa um decréscimo de 7,5 vezes a concentração de íons  $H^+$  dentro do encanamento da mesma residência. Nesta casa, a água da torneira da cozinha vem de uma caixa d'água de fibrocimento (amianto e cimento), que contém vários compostos utilizados na fabricação do cimento que poderiam conferir um aumento na concentração de espécies básicas, elevando o pH da água de consumo ao serem solubilizados, como óxidos ( $CaO$ ,  $MgO$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ , entre outros), gesso e calcário (ABCP, 2003).



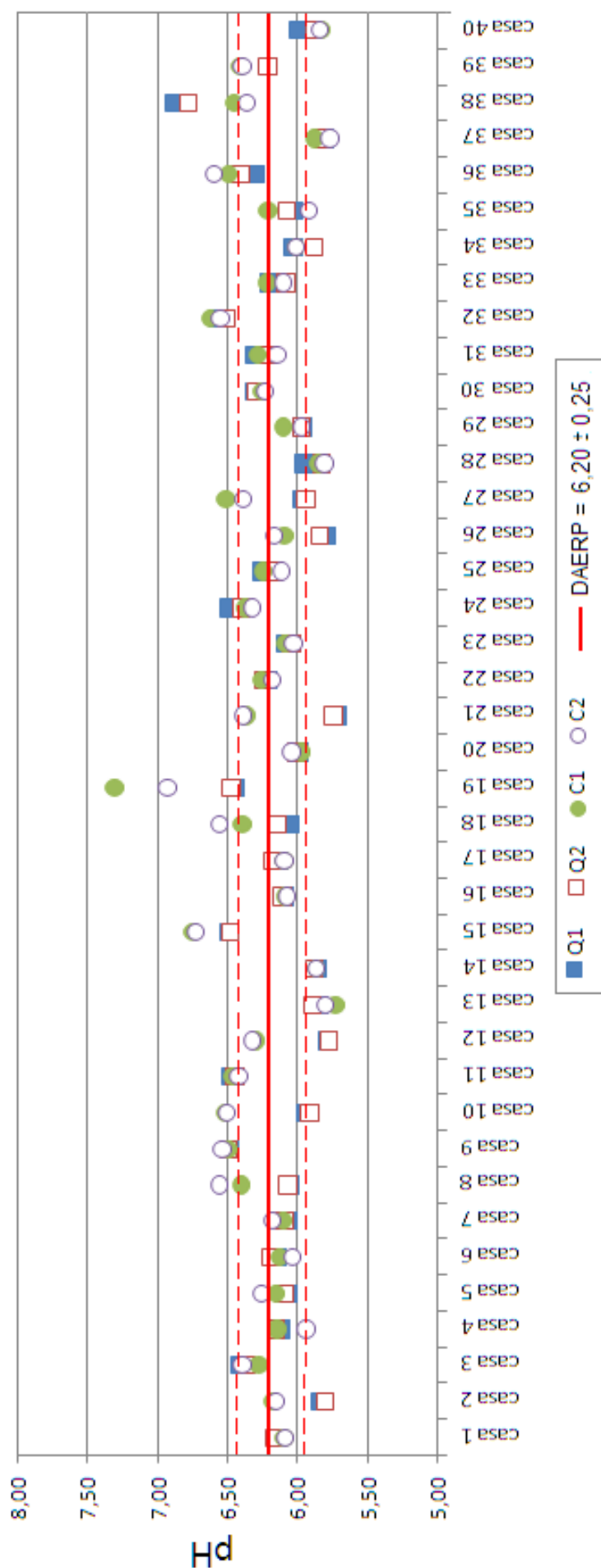
**Figura 5** - Condutividade das amostras de água coletadas em todas as residências (n = 160). A linha vermelha se refere à média das amostras do grupo controle (n = 11).

É importante salientar que apenas uma amostra estava acima de pH 7,00, e que cerca de 60% das amostras se encontram com pH mais baixo que a média da água dos 11 postos de abastecimento do grupo controle. Esses resultados demonstram que a água que chegou às residências ou que percorreu o encanamento das mesmas adquiriu uma maior concentração hidrogeniônica ao longo do percurso desde a estação de tratamento.

A hidrólise de metais proveniente da corrosão de tubulações metálicas, especialmente as de ferro (ainda muito comuns em casas antigas que não sofreram reformas), pode ser um dos principais processos químicos que estão ocasionando esse aumento na concentração de prótons da água de consumo (Equações 7 e 8), uma vez que a corrosão de tubulações é ainda favorecida pela presença do HClO (cloro residual livre), como discutido anteriormente.



A ocorrência de valores de pH acima da média do grupo controle nas amostras de água pode ser explicada pela solubilização de carbonatos que poderiam estar incrustados nas superfícies dos encanamentos e reservatórios de água, ou mesmo do material que constitui os reservatórios, como as caixas d'água de fibrocimento. Além disso, 12 das 14 casas amostradas cuja água da torneira da cozinha vinha de uma caixa d'água apresentaram valores de pH mais elevados no interior da residência que na água da entrada da residência.

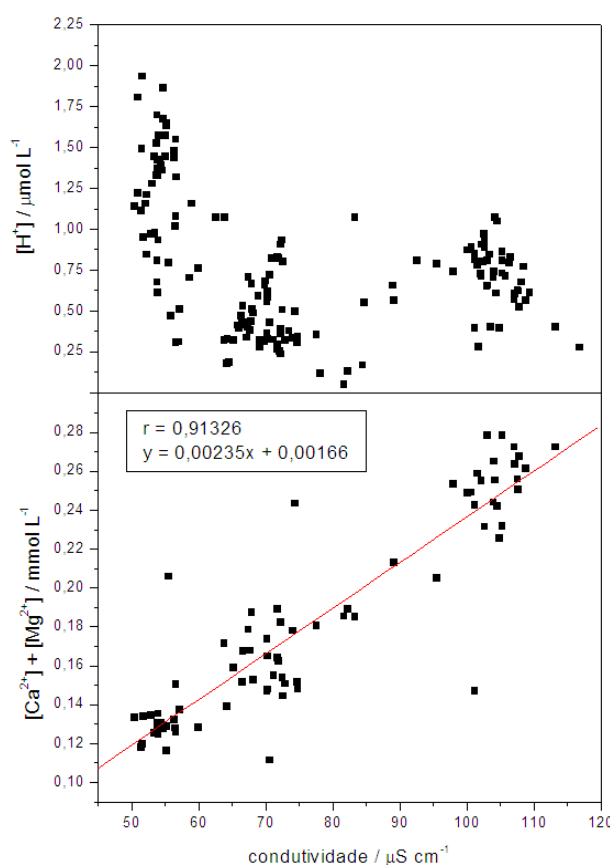


**Figura 6** - Valores de pH das amostras de água coletadas em todas as residências (n = 160). A linha vermelha se refere à média das amostras do grupo controle (n = 11).

#### 4.4 Concentrações de cálcio e magnésio em água de consumo

As concentrações de cálcio e magnésio foram analisadas apenas para as primeiras alíquotas de cada torneira (total de 80 amostras), para avaliar a capacidade de passivação dos canos e a dissolução dessas espécies ao longo da distância percorrida pela água do poço à residência.

Houve uma correlação significativa ( $r = 0,91236$ ;  $n = 80$ ) entre os valores de condutividade e a soma da quantidade (em mols) dos cátions cálcio e magnésio na água das casas (Figura 7). No caso da concentração hidrogeniônica, não houve uma correlação linear significativa com a condutividade ( $r = -0,36647$ ;  $n = 80$ ) demonstrando que, apesar dos íons  $H^+$  terem maior mobilidade, a condutividade é mais influenciada pelos íons de maior concentração. Pode ser que, para futuros estudos desse escopo, a boa correlação entre dureza e condutividade da água possa servir de guia para uma análise qualitativa da dureza da água fazendo-se apenas a determinação da condutividade da água das casas de Ribeirão Preto.



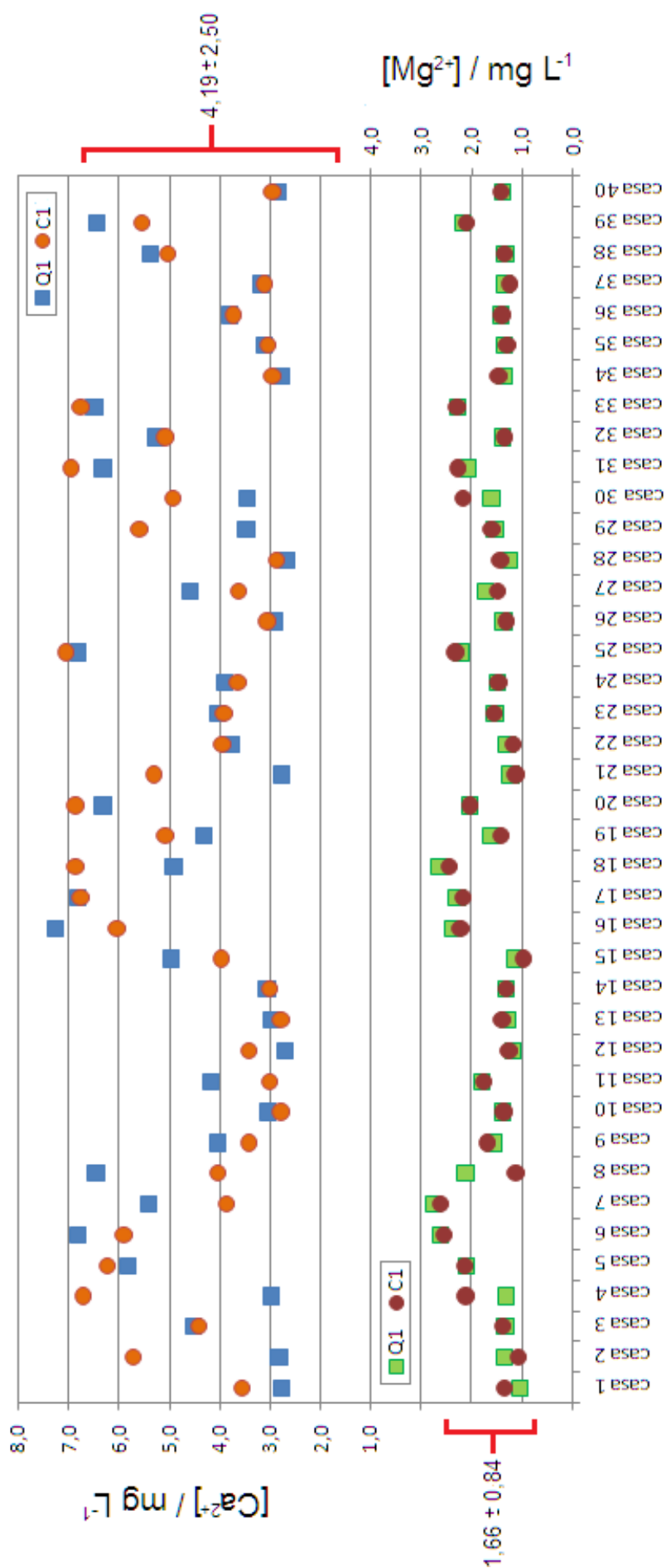
**Figura 7** - Concentração de  $H^+$  e soma das concentrações de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  versus condutividade ( $n = 80$ ) das amostras de água das residências.

A dureza média da água das amostras do grupo controle é de  $17,3 \pm 9,5$  mg L<sup>-1</sup> em CaCO<sub>3</sub>, portanto, é classificada como muito mole (WQA-EUA), ou como branda (CETESB). As concentrações médias foram  $4,19 \pm 2,50$  (60%) mg L<sup>-1</sup> de Ca<sup>2+</sup> e  $1,66 \pm 0,84$  (51%) mg L<sup>-1</sup> de Mg<sup>2+</sup>.

As concentrações de cálcio e magnésio das amostras das casas foram, respectivamente, de 7,24 a 2,36 mg L<sup>-1</sup>, e de 0,96 a 2,61 mg L<sup>-1</sup>. Nenhuma concentração medida desses elementos nas casas foi estatisticamente diferente da média do grupo controle (teste *t*, 95% de confiança, *P* = 0,05). Por outro lado, nenhuma amostra de residência apresentou concentração mais baixa que a concentração mínima de cálcio ou de magnésio das amostras dos postos do DAERP (Figura 8). Esse fato pode ser um indício de que não esteja havendo perdas significativas desses elementos por precipitação no percurso poço-casa.

A média da razão Ca<sup>2+</sup>/Mg<sup>2+</sup> das amostras das casas de  $2,7 \pm 0,7$ , comparado com a razão  $2,5 \pm 0,7$  do grupo controle, mostra que não houve grandes alterações na composição destes elementos na água durante o percurso das estações de tratamento às residências. Somado a isso, existe o fato de a condutividade e as concentrações de Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup> deste trabalho estarem próximos aos determinados por Conceição e colaboradores (2009) na água antes do tratamento de 31 poços localizados na área urbana de Ribeirão Preto, mostrando que não houve alterações marcantes desses parâmetros da fonte até as casas.

Em casas que possuíam caixa d'água as razões entre cálcio e magnésio estiveram dentre as maiores detectadas em relação às demais casas, denotando um excesso de íons cálcio nessas amostras. Isso pode ser devido à composição dos reservatórios de água, como as caixas d'água de fibrocimento, que podem ser uma importante fonte de cálcio pela solubilização de compostos que constituem o próprio cimento. Apesar da condutividade não ter relacionado satisfatoriamente com os valores de pH, é importante lembrar que em casas com caixa d'água a maioria das amostras de pH apresentou um aumento de pH da torneira da entrada da residência para a torneira da cozinha.



**Figura 8** - Concentrações de cálcio e magnésio nas amostras de água Q1 e C1 (n = 80) de todas as casas estudadas. A linha vermelha se refere às concentrações de  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  das amostras do grupo controle (n = 11).

## 4.5 Chumbo e Cobre em água de consumo

### 4.5.1 Variações na concentração de Cu e Pb numa mesma residência

Foram feitas coletas de 100 mL da primeira alíquota da manhã, da torneira do registro, numa residência do bairro Campos Elíseos para avaliar a variabilidade nas concentrações de metais em dias distintos (Tabela 6). Essas medidas foram feitas por voltametria de redissolução e em triplicata.

**Tabela 6** - Concentrações de cobre e chumbo e seus desvios padrões e desvios padrões relativos ( $n = 3$ ), na água da torneira do registro de uma mesma residência do bairro Campos Elíseos em dias distintos e sucessivos. Os dias de coleta foram enumerados a partir da primeira coleta

<b>Dia</b>	<b>[Pb] / <math>\mu\text{g L}^{-1}</math></b>	<b>[Cu] / <math>\mu\text{g L}^{-1}</math></b>
1	-	63,5 $\pm$ 4,4 (7%)
2	4,08 $\pm$ 0,08 (2%)	105 $\pm$ 18 (17%)
4	3,46 $\pm$ 0,06 (2%)	87,1 $\pm$ 8,9 (10%)
7	3,11 $\pm$ 0,06 (2%)	98,5 $\pm$ 2,5 (2%)
10	3,48 $\pm$ 0,06 (2%)	118 $\pm$ 16 (14%)
<b>Média</b>	3,53 $\pm$ 0,37 (11%)	98,3 $\pm$ 19,5 (20%)

A concentração de cobre variou até quase 100% entre um dia e outro (dias 1 e 10), porém, a variação da média foi de apenas 0,2 a 35%. A variabilidade do chumbo foi menor, não ultrapassando 31% entre um dia e outro. Tais variações podem ocorrer por diversos motivos. Um deles é o tempo de residência da água no encanamento durante o período noturno. Por exemplo, se em uma noite a família deixou de utilizar a água mais cedo que na noite anterior, isso pode refletir na concentração de metais, como foi visto nos ensaios com cano de chumbo, em que a concentração de chumbo aumentou 30% de 4 para 8 horas de residência (Figura 2; pH 6,40).

Outros fatores que poderiam alterar a concentração de metais seriam as pequenas variações na adição de cloro na água de consumo entre um dia e outro,

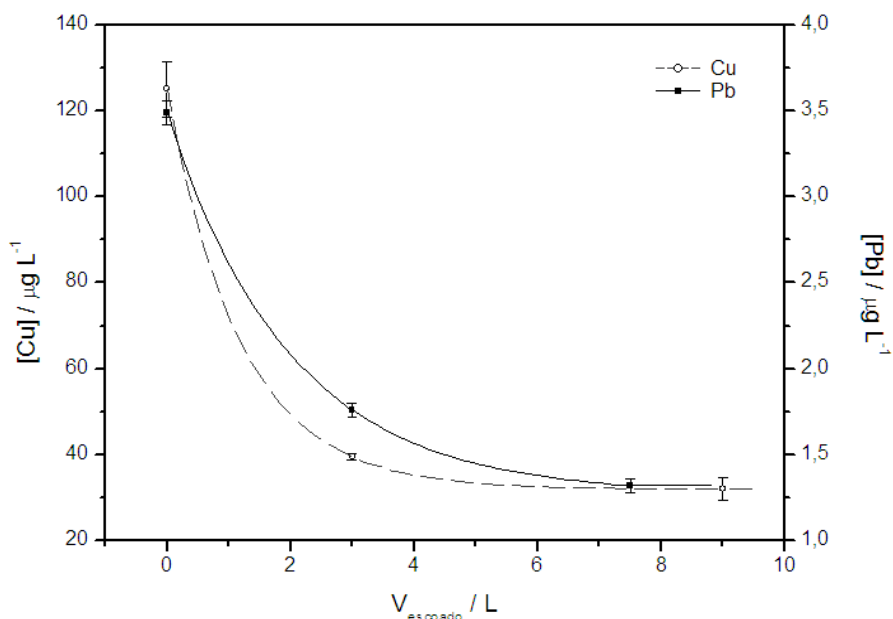


que podem levar a importantes diferenças no pH, e poder de lixiviação. Outro fato é que o poço que abastece a residência pode mudar de acordo com a demanda ou em caso de manutenção do poço mais próximo, alterando tanto o percurso percorrido até o consumidor final, como as concentrações de metais.

A média das concentrações de cobre e chumbo de 11 postos de abastecimento foram  $2,17 \pm 3,19$  (147%)  $\mu\text{g L}^{-1}$  e  $0,16 \pm 0,10$  (62%)  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente, lembrando que para esse estudo foi coletado 1 L de água após deixar a água escoar por aproximadamente 2 minutos, uma vez que a torneira saía diretamente do tanque de tratamento. Considerando os valores médios dos dias distintos de coleta, a concentração de cobre aumentou cerca de 45 vezes, e a de chumbo 22 vezes, no percurso entre o posto de abastecimento e a entrada da residência. É importante mencionar que não somente os encanamentos são responsáveis por esse aumento na concentração de metais na água, mas também a própria torneira pode ser uma fonte.

A fim de averiguar o efeito do escoamento na concentração de metais, foram coletadas 3 alíquotas de 100 mL, deixando a água escoar entre as amostragens na vazão máxima da torneira.

Após escoar 3 litros de água, a concentração de chumbo diminuiu 50% e a de cobre caiu cerca de 70% (Figura 9). Já, a queda na concentração dos metais foi muito menor ao passar de 3 L para 7,5 ou 9 L de água escoada.



**Figura 9** - Concentrações de cobre e chumbo *versus* o volume escoado de água da água da torneira da entrada de uma residência do bairro Campos Elíseos.

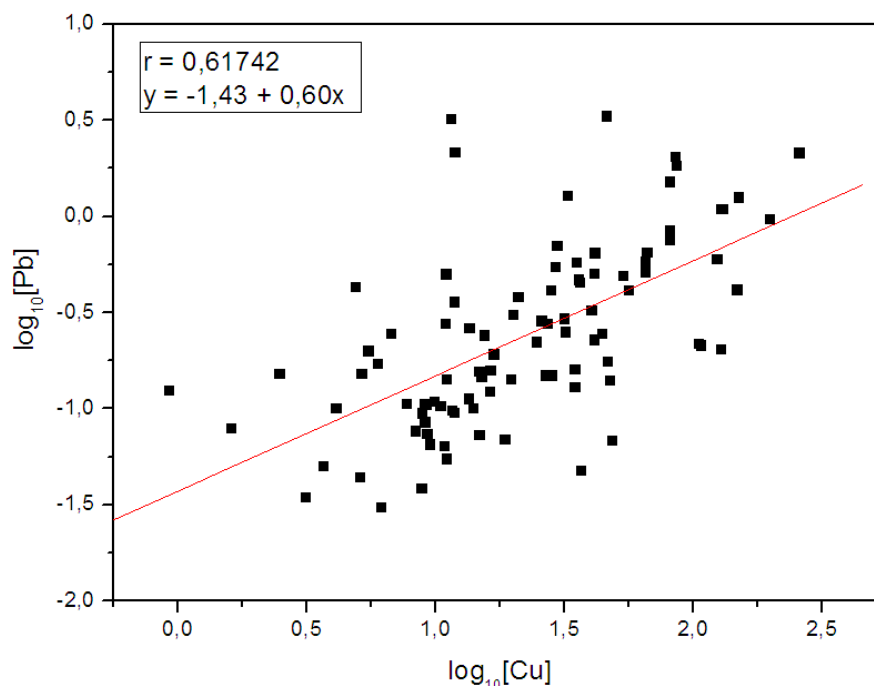
Esses resultados indicam a importância de orientar os moradores das casas com elevadas concentrações de metais para que escoem a água antes de utilizá-la para preparação de alimentos (como café e mamadeiras), principalmente no início da manhã, após um longo período de estagnação da água nos encanamentos.

#### **4.5.2 Casas de crianças que participaram da pesquisa na FORP-USP**

Os resultados de cobre e chumbo em água de consumo foram ordenados de acordo com a idade das residências (Figuras 11 a 14), a fim de facilitar a visualização de alguma relação que pudesse haver entre idade das casas e a concentração de cobre e chumbo. No entanto, não houve um padrão claro nas concentrações dos metais analisados *versus* as idades das casas.

Isto pode ser devido ao fato de que, apesar da maioria das residências ter mais de 30 anos de idade, ao longo dos anos alguns reparos nos encanamentos das casas podem ter culminado numa troca total ou parcial de componentes que poderiam conter estes metais. Além disso, muitas famílias (45% das casas amostradas) não sabiam informar se a casa em que vivem passou por reformas, especialmente as que moram de aluguel. A própria composição das torneiras também pode ter influência nos resultados, especialmente de Q1 e C1, que pode se sobrepor à lixiviação que ocorre no encanamento.

Em encanamentos que contém soldas ou peças metálicas, além do chumbo, a concentração de cobre na água também pode ser elevada (USEPA, 2002). Como o cobre, em elevadas concentrações, também pode causar danos à saúde humana (problemas no aparelho digestivo e danos nos rins e fígados em casos mais graves de longa exposição, especialmente em crianças), daí a importância de se monitorar também a concentração desse metal, apesar de não ser o foco deste trabalho. A figura 10 mostra uma boa correlação linear entre o log na base 10 das concentrações de cobre e chumbo encontradas nas 40 residências estudadas.



**Figura 10** -  $\log_{10}$  das concentrações de chumbo *versus*  $\log_{10}$  das concentrações de cobre ( $n = 96$ ;  $p < 0,0001$ ) das amostras de água de consumo coletadas nas 40 casas que participaram deste trabalho.

Nenhuma das concentrações de metais na água coletada nas casas ultrapassaram os máximos recomendados pelo Ministério da saúde, que são  $2 \text{ mg L}^{-1}$  para o cobre, e  $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  para o chumbo. As concentrações de cobre estiveram entre  $0,82$  e  $458 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ . Quanto às concentrações de chumbo, houve amostras que ficaram abaixo do limite de detecção por ETAAS, e a máxima foi  $3,43 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ .

No segundo semestre do ano de 2008 houve uma grande reforma nos encanamentos municipais em vários bairros da cidade, inclusive nos Campos Elíseos e Ipiranga. Esta reforma não abrangeu os bairros em sua totalidade, todavia as concentrações de metais relativamente baixas encontradas nas águas deste estudo já podem ser consequência desse fato.

Nota-se claramente que, para a grande maioria das casas amostradas, Q1 e C1 foram mais elevadas que Q2 e C2, comprovando novamente como o escoamento da água promove a diminuição da concentração de metais. Esses resultados são concordantes com as simulações feitas em laboratório por Boyd e colaboradores (2004), e também com os resultados de Teixeira (2001) em torneiras de escolas paulistanas, que demonstraram que a concentração de chumbo na água

decreceu à medida que a água foi escoada dos encanamentos onde havia permanecido em repouso.

Houve decréscimo de até cerca de 97% na concentração de cobre após o escoamento de 5 minutos que foi sugerido aos moradores que realizaram as coletas.

No caso do chumbo, após o escoamento de cinco minutos, as concentrações chegaram até mesmo a estarem abaixo do limite de detecção por ETAAS utilizando 5 injeções. Os pontos ausentes nas Figuras 13 e 14, portanto, se referem às amostras que estavam abaixo do limite de detecção do método.

Relembrando que a concentração média de cobre na água recém tratada é de  $2,17 \pm 3,19 \mu\text{g L}^{-1}$ , e a de chumbo é de  $0,16 \pm 0,10 \mu\text{g L}^{-1}$  ( $n = 11$ ), as concentrações obtidas na água das casas demonstram que torneiras, soldas ou outras peças de metal nas casas, além dos encanamentos e reservatórios podem elevar a concentração de metais na água, principalmente em se tratando de um caso onde a dureza é muito baixa e o pH está abaixo de 7. Para as amostras de água das casas, esse aumento significou até 21 vezes mais chumbo e 211 vezes mais cobre em relação à água que sai dos postos de abastecimento.

---

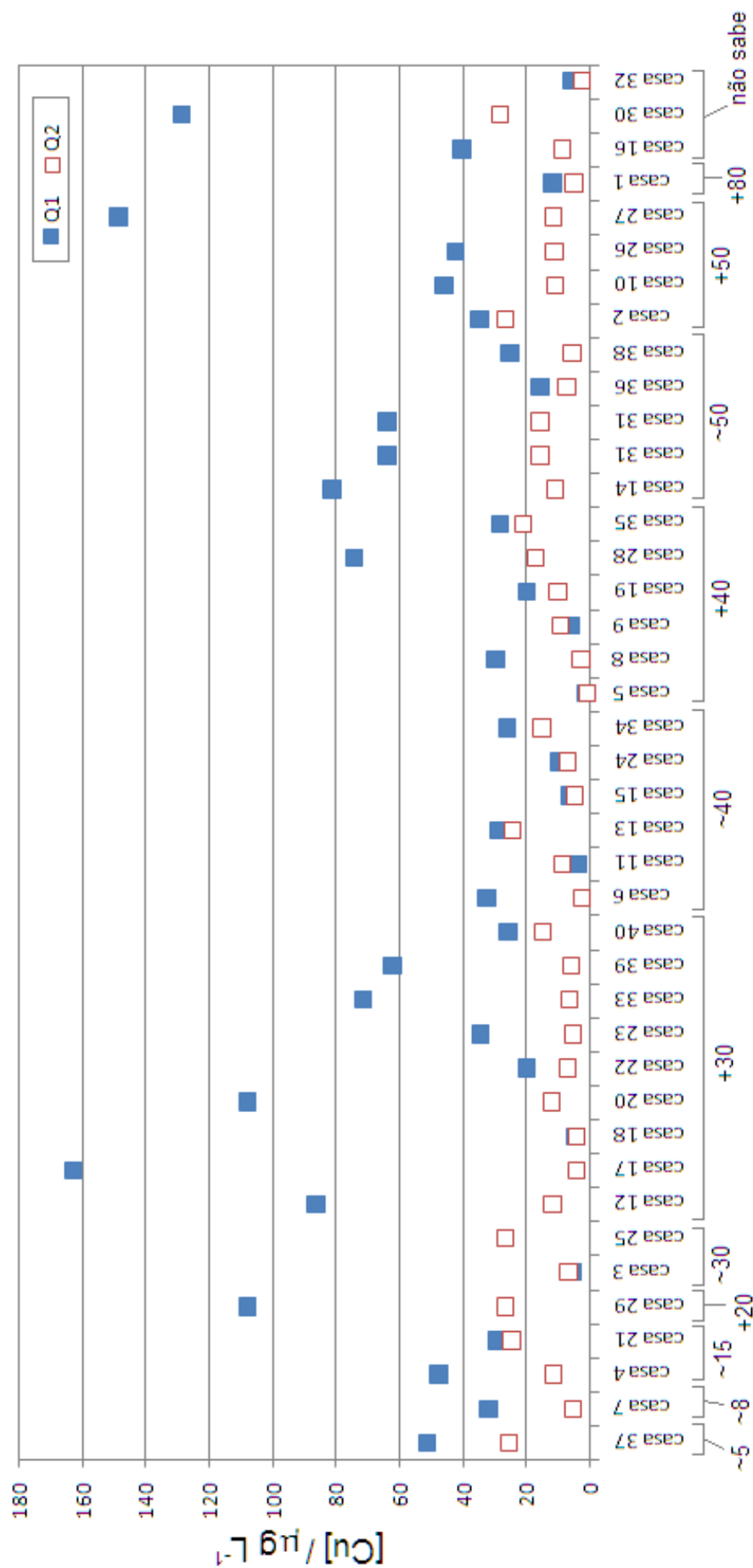


Figura 11 - Concentrações de cobre na água da torneira do registro versus casas ordenadas pela idade aproximada, em anos (n = 80).



Figura 12 - Concentrações de cobre na água da torneira da cozinha versus casas ordenadas pela idade aproximada, em anos (n = 80).

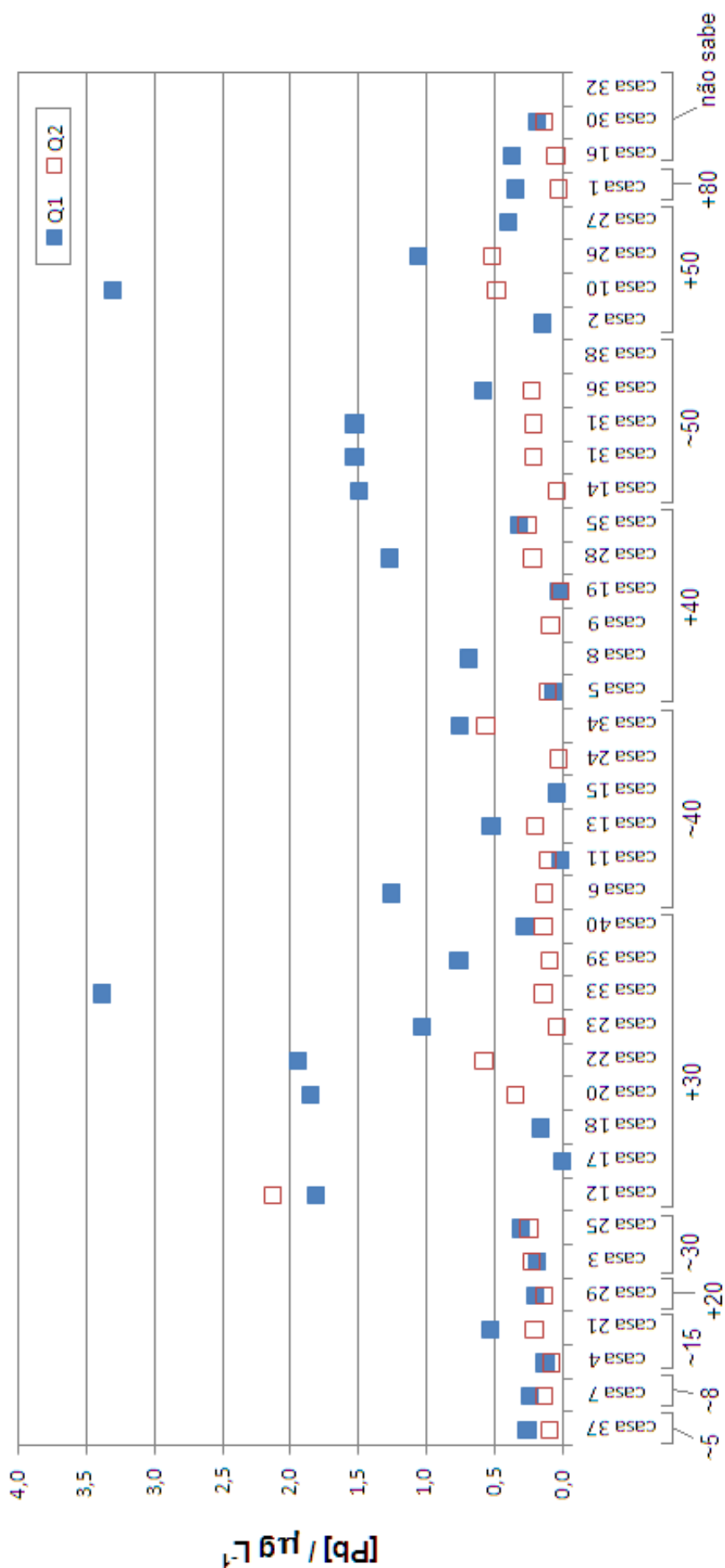


Figura 13 - Concentrações de chumbo na água da torneira do registro versus casas ordenadas pela idade aproximada, em anos (n = 70).

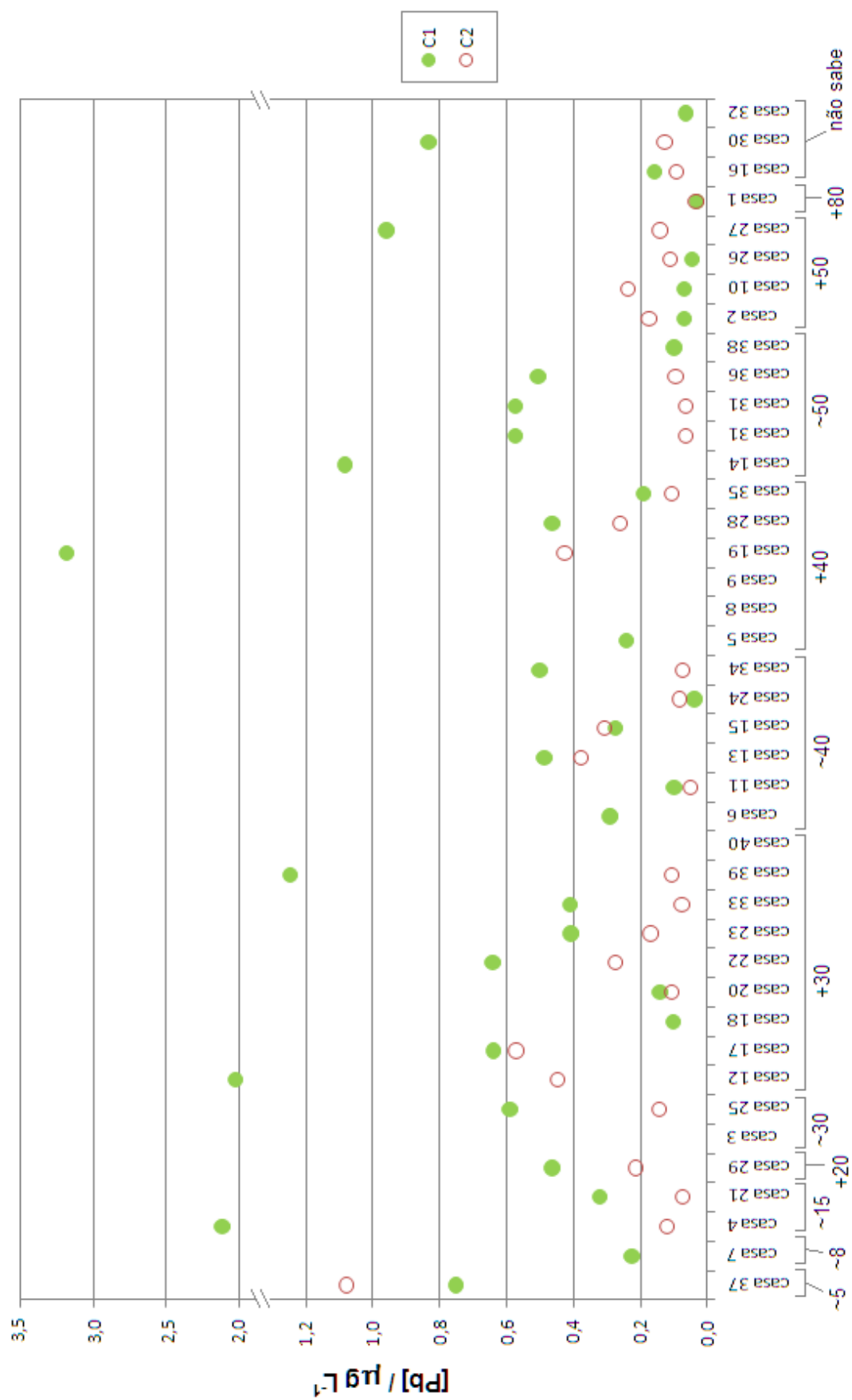


Figura 14 - Concentrações de chumbo na água da torneira da cozinha versus casas ordenadas pela idade aproximada, em anos (n = 67).



### **4.5.3 Possíveis correlações entre concentrações de chumbo na água e no sangue ou esmalte de dente**

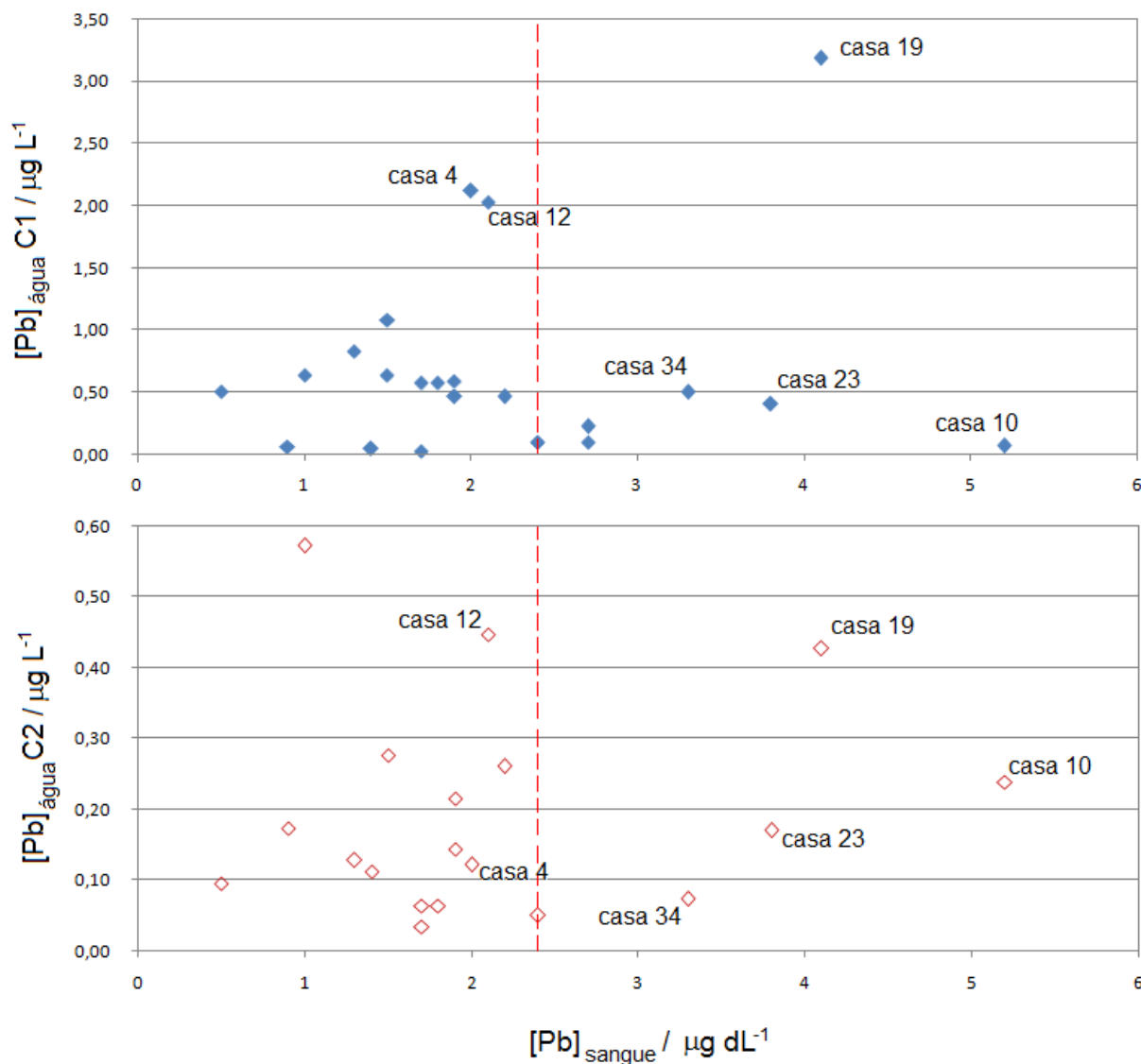
O chumbo presente no sangue representa a exposição recente da criança ao chumbo. Quanto ao esmalte de dente, este tende a ser um marcador de exposição passada. Porém, o chumbo nos primeiros micrômetros da superfície do esmalte pode ser resultado da incorporação recente devido ao contato com a saliva contaminada ou alimentos, e não resultado somente do período de mineralização dentro do osso (BARBOSA et al., 2005).

Tendo em mãos as concentrações de chumbo na água, tentou-se verificar se havia alguma correlação entre esses resultados e as concentrações de chumbo no sangue e no esmalte de dente de crianças que participaram da pesquisa coordenada pela Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Raquel F. Gerlach da Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto da USP (comunicação pessoal).

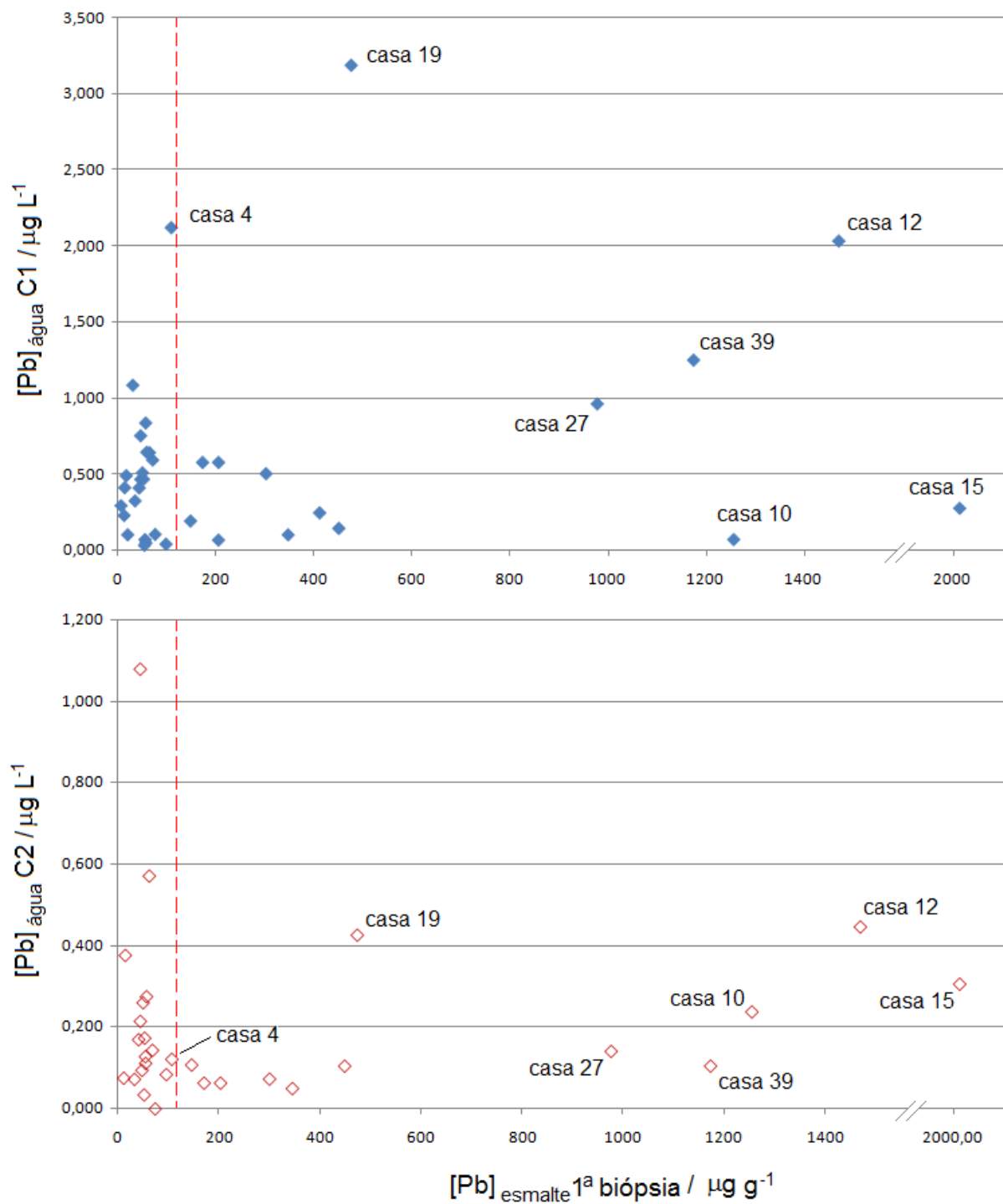
A única exceção foi para a criança da casa 16, que passou a morar ali após sua participação na pesquisa da FORP-USP. Há resultados para duas biópsias em profundidades diferentes do esmalte, sendo a primeira de 1,1 – 3,18  $\mu\text{m}$  e a segunda de 3,18 – 3,72  $\mu\text{m}$  (ALMEIDA et al., 2007).

Na construção dos gráficos das Figuras 15, 16 e 17 foram utilizados somente os resultados das primeiras e segundas alíquotas da torneira da cozinha (C1 e C2), uma vez que é a majoritariamente utilizada no caso do consumo humano.

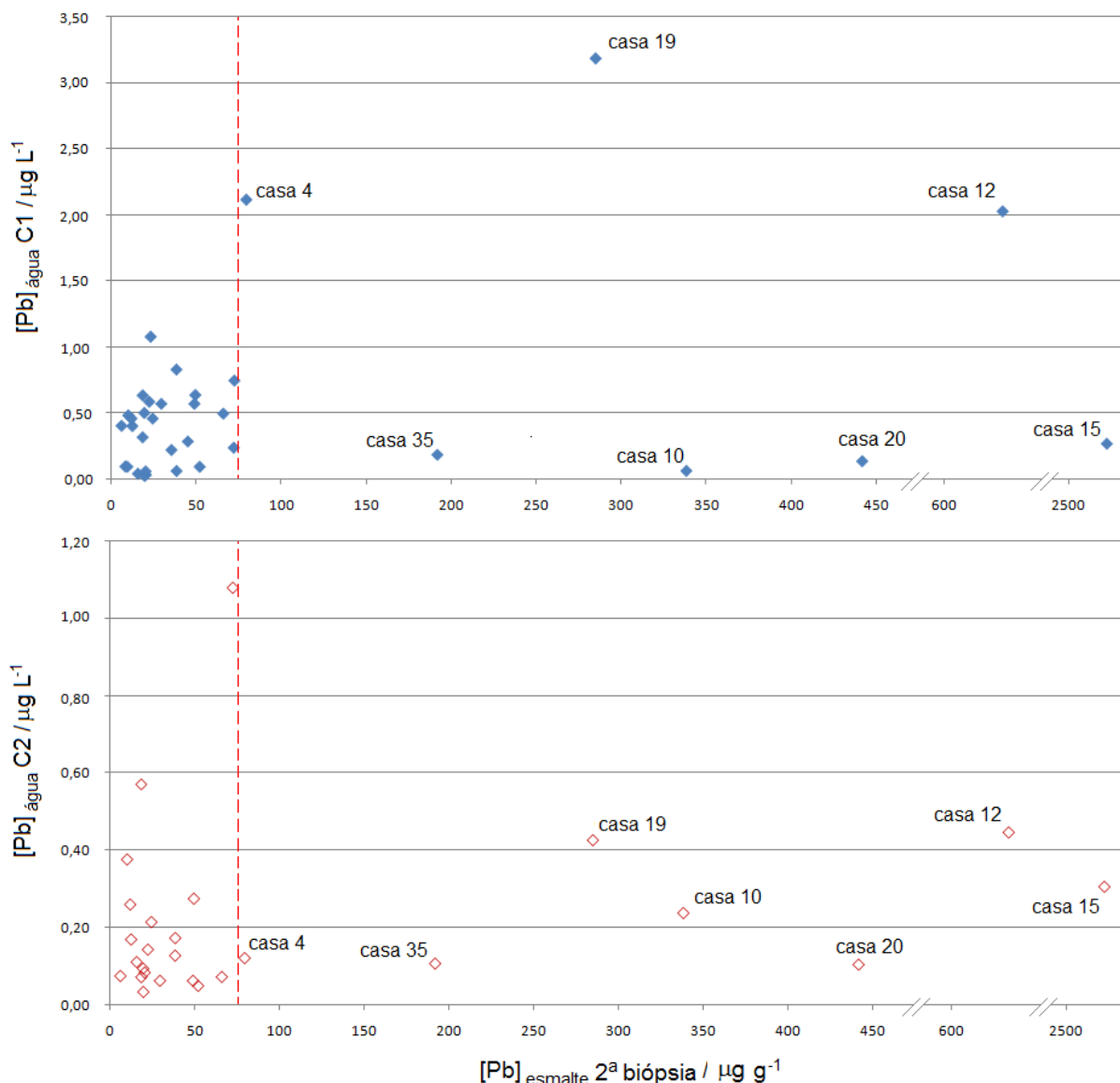
---



**Figura 15** - Concentração de chumbo no sangue das crianças *versus* concentração de chumbo na água de consumo (amostra C1, n = 24; e C2, n = 20) das casas em que residem. A linha vermelha tracejada se refere à concentração média de chumbo no sangue de 422 crianças que participaram da pesquisa na FORP-USP ( $2,4 \pm 1,3 \mu\text{g dL}^{-1}$ ).



**Figura 16** - Concentração de chumbo na 1ª biópsia do esmalte de dente das crianças *versus* concentração de chumbo na água de consumo (amostra C1, n = 36; e C2, n = 29) das casa em que residem. A linha tracejada se refere à concentração média de chumbo na primeira biópsia do esmalte de 645 crianças que participaram da pesquisa na FORP-USP ( $160 \pm 283 \mu\text{g g}^{-1}$ ).



**Figura 17** - Concentração de chumbo na 2ª biópsia do esmalte de dente das crianças *versus* concentração de chumbo na água de consumo (amostra C1,  $n = 35$ ; e C2,  $n = 28$ ) das casa em que residem. A linha tracejada se refere à concentração média de chumbo na segunda biópsia do esmalte de 644 crianças que participaram da pesquisa na FORP-USP ( $75,9 \pm 191,8 \mu\text{g g}^{-1}$ ).

As crianças residentes nas casas 4, 12 e 19 se destacaram das demais casas por apresentar concentrações mais elevadas de chumbo tanto na água (especialmente da amostra C1) quanto no esmalte de dente e sangue. Ainda outras duas casas tiveram correlação semelhante, mas apenas para a primeira biópsia de esmalte de dente, que são as casas 27 e 39. As crianças destas duas casas não fizeram exame de chumbo no sangue. Um fato interessante a respeito de todas

essas casas com concentrações mais elevadas, é que todas elas possuem caixa d'água. Além disso, os valores de pH das primeiras alíquotas da torneira da cozinha (C1) dessas casas são maiores que das respectivas primeiras alíquotas de água da torneira do registro (Q1). As concentrações de cálcio e magnésio de C1 nessas casas também são maiores que de Q1. Isto pode ser um indício da dissolução de compostos (carbonatos e óxidos) contendo cálcio e magnésio do cimento utilizado na fabricação do fibrocimento que constitui as caixas d'águas, elevando o pH e as concentrações desses elementos, e também de chumbo, presente como impurezas do cimento. É fato que o chumbo é incorporado ao cimento, no nível de traço, durante o processo de fabricação, sendo inclusive tolerado um máximo de 12 ppm no produto final (BHATTY, 2006).

As crianças residentes nas demais casas destacadas nas Figuras de 14 a 16, cujas concentrações de chumbo na água foram relativamente baixas, embora as concentrações de chumbo no sangue e no esmalte de dente estavam acima da média das demais crianças, devem estar sendo expostas ao chumbo por outras vias.

De acordo com informações obtidas com o questionário aplicado aos pais (Apêndice B) e pela observação visual do ambiente em que vivem, foi possível estimar essas prováveis fontes para algumas dessas crianças. A criança da casa 10 pode estar sendo exposta ao chumbo pela grande quantidade de poeira do solo no ambiente (casa fica em uma rua de terra) e indiretamente pela tinta presente nas roupas do pai, que é pintor de casas. O pai da criança da casa 34 também é pintor. Na casa 23, relatou-se que a época em que a criança fez o exame de chumbo no sangue foi a mesma em que a casa havia sido pintada. A criança da casa 15 apresentou elevadas concentrações de chumbo nas biópsias de esmalte de dente, mas morava há muito pouco tempo na casa em que vive quando participou da pesquisa na FORP-USP para se dizer que o fato da casa ter sido pintada nessa época, além de ficar muito próxima a uma funilaria, representou uma importante fonte importante de exposição ao chumbo, uma vez que o esmalte de dente representa exposições menos recentes comparado ao sangue (cuja análise a criança não fez). Para as crianças das casas 20 e 35 não foi relatada nenhuma informação que pudesse dar uma idéia da fonte de chumbo à qual elas tenham sido expostas que resultou em concentrações de chumbo no esmalte de dente acima da média das demais crianças.

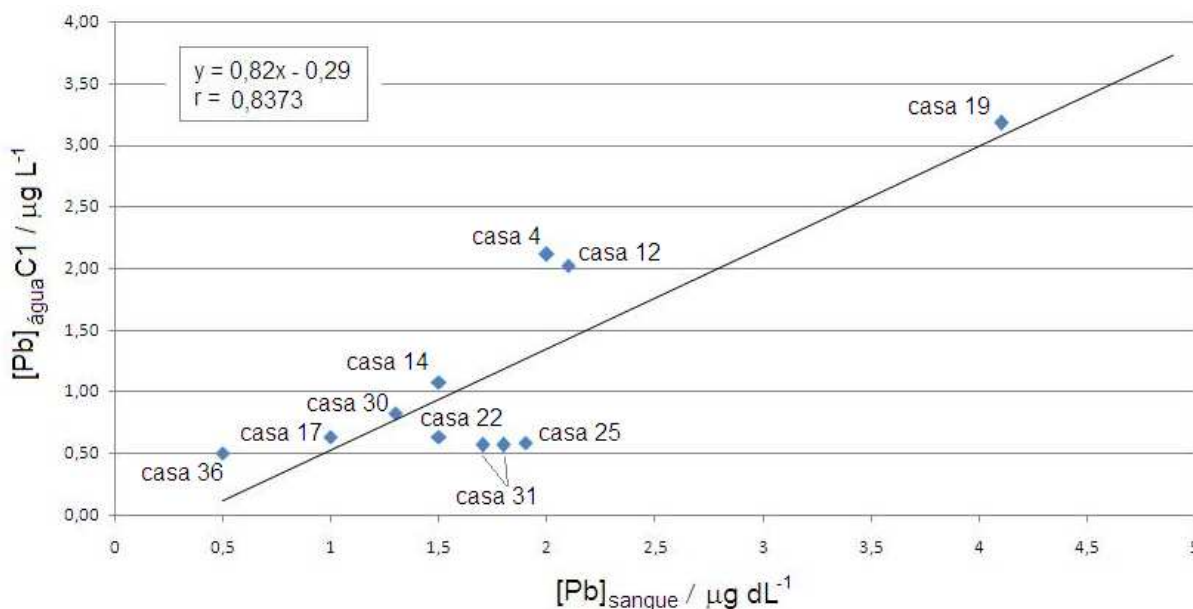
---

Para as demais crianças, não foram observadas tais situações que pudessem representar uma fonte importante de exposição ao chumbo, exceto para a criança moradora da casa 37, que apresentou baixa concentração de chumbo no esmalte dentário, embora a casa tenha apresentado concentração de chumbo relativamente elevada na primeira alíquota de água da cozinha. Como esta criança não fez exame de chumbo no sangue e mora a relativamente pouco tempo naquela casa (4 anos), não foi possível observar se de fato ocorre uma exposição importante ao chumbo pela água de beber.

O coeficiente de correlação linear ( $r$ ) dos gráficos das Figuras 15 a 17 foram muito baixos variando de 0,00164 ( $p = 0,99453$ ) a 0,2324 ( $p = 0,17231$ ).

Ao verificar se havia alguma correlação di-log ou mono-log entre os parâmetros também não foram obtidos resultados satisfatórios, com ' $r$ ' variando de -0,0071 ( $p = 0,97554$ ) a 0,3406 ( $p = 0,04527$ ). Porém, ao serem retiradas as concentrações de chumbo na água menores que  $0,50 \mu\text{g L}^{-1}$ , notou-se que o coeficiente de correlação linear com chumbo no sangue passou de 0,1517 ( $p = 0,48533$ ) para 0,8373 ( $p = 0,00129$ ;  $n = 11$ ) (Figura 18).

Há dois pontos para a casa 31 porque havia duas crianças da mesma casa que participaram da pesquisa do chumbo no sangue e saliva.



**Figura 18** - Concentração de chumbo no sangue das crianças *versus* concentração de chumbo na água da primeira alíquota da torneira da cozinha das casas em que residem ( $n = 11$ ;  $p = 0,00129$ ), sem os pontos cujas concentrações de Pb na água foram  $< 0,50 \mu\text{g L}^{-1}$ .

Devido ao reduzido número de amostras, ainda não é possível afirmar se a concentração de chumbo no sangue pode, de fato, estar correlacionada com concentrações de chumbo na água maiores que  $0,50 \mu\text{g L}^{-1}$ . Porém, com a continuidade deste trabalho, esse fato poderá ser melhor esclarecido.

---

## **5 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS**

---



A partir do estudo de lixiviação no cano de chumbo, pôde-se verificar que incrementos na acidez podem provocar uma maior lixiviação de chumbo. Ao testar diferentes durezas, observou-se que o fator determinante na queda da taxa de lixiviação de chumbo não foi o aumento das concentrações de cálcio, mas sim o aumento do pH. Isso provavelmente porque o tempo do experimento não foi longo suficiente para a formação de compostos insolúveis que passivariam a superfície do cano.

A variação de condutividade de uma casa para a outra foi relativamente ampla, uma vez que foi de 50,4 a 116,9  $\mu\text{S cm}^{-1}$ . Esses valores estão dentro da condutividade média e desvio padrão obtidos para o grupo controle, que foi  $70,6 \pm 40,2$  (57%)  $\mu\text{S cm}^{-1}$ .

A faixa de pH abrangida para as amostras coletadas foi de 5,71 a 7,31, sendo que 60% delas se encontram com pH mais baixo que a média da água recém tratada (controle),  $6,20 \pm 0,21$ . Esse aumento da acidez pode ser explicado pela hidrólise de metais proveniente da corrosão de tubulações metálicas, especialmente as de ferro galvanizado, que podem estar presentes em casas antigas. Os valores de pH mais elevados que a média da água recém tratada, podem ser explicados pela solubilização de compostos básicos que estão incrustados nas superfícies dos encanamentos e reservatórios ou do próprio material que os constitui, como por exemplo as caixas d'água de fibrocimento.

As concentrações de cálcio e magnésio encontradas nas águas das casas ( $4,53 \pm 1,53 \text{ mg L}^{-1}$  e  $1,62 \pm 0,47 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente) e para o grupo controle ( $4,19 \pm 2,50 \text{ mg L}^{-1}$  e  $1,66 \pm 0,84 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente) foram compatíveis com outros estudos na região (CONCEIÇÃO et al., 2009), e não foram estatisticamente diferentes entre si.

Dentro da mesma casa, o aumento na concentração de cálcio da torneira da entrada (Q1) para a torneira do interior da residência (C1) foi mais acentuado em 12 das 14 casas que possuíam caixa d'água. Esse aumento pode ser devido à composição dos reservatórios de fibrocimento ou à solubilização de cálcio e magnésio presentes nas superfícies de encanamentos e reservatórios.

Como houve uma correlação muito boa ( $r = 0,91236$ ;  $n = 80$ ) entre os valores de condutividade e a soma da concentração (em mols) dos cátions cálcio e magnésio, pode ser que, para futuros estudos da mesma natureza essa correlação

---

possa servir de guia para uma análise qualitativa da dureza da água fazendo-se apenas a determinação da condutividade da água das casas de Ribeirão Preto.

As variações das concentrações de cobre e chumbo na mesma casa em dias distintos podem ser decorrentes dos diferentes tempos de residência da água nos encanamentos antes das coletas; das pequenas variações na adição de cloro e flúor na água de consumo, e conseqüentemente no pH e poder de lixiviação; ou ainda dos diferentes percursos da água pelo encanamento municipal até as casas, devido ao revezamento entre os postos de abastecimento.

O escoamento da água entre alíquotas promoveu uma drástica diminuição na concentração de cobre e chumbo. Tais observações indicam a importância de se orientar os moradores das casas com elevadas concentrações de metais para que escoem a água antes de utilizá-la para preparação de alimentos (como café e mamadeiras), principalmente no início da manhã.

Não foi observada qualquer correlação entre idade da casa e concentração dos metais na água.

A média da concentração de chumbo e cobre na água do grupo controle foram, respectivamente,  $0,16 \pm 0,10 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $2,17 \pm 3,19 \mu\text{g L}^{-1}$ . Nas amostras de água das casas, as concentrações de chumbo estiveram até 21 vezes maiores que na fonte, e as de cobre até 211 vezes, mas não chegaram a ultrapassar os máximos recomendados pela Portaria 518 do Ministério da Saúde.

As casas 4, 12, 19, 27 e 39 se destacaram das demais por apresentarem concentrações elevadas tanto na água quanto no sangue e/ou esmalte dentário das crianças.

Estas tem em comum o fato de possuírem caixa d'água e terem valores de pH, concentrações de  $\text{Ca}^{2+}$  e de  $\text{Mg}^{2+}$  maiores na água proveniente da cozinha comparados com a água do quintal. Isso indica que o material que constitui as caixas d'água (fibrocimento) pode também ser um fonte relevante de chumbo.

Não houve boa correlação entre a concentração de chumbo para todas as amostras de água e no sangue ou esmalte dentário das crianças. No entanto, para concentrações de chumbo na água maiores que  $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$  houve uma boa correlação linear com a concentração de sangue ( $r = 0,8373$ ;  $p = 0,00129$ ;  $n=11$ ).

Todavia, apesar de todas as constatações feitas até então, ainda não é possível afirmar se a concentração de chumbo no sangue ou esmalte pode estar

verdadeiramente correlacionada com concentrações de chumbo na água, uma vez que para uma análise estatística para descartar ou confirmar qualquer hipótese, o número de amostras deverá ser maior. Assim, com a continuidade deste trabalho, esse fato poderá ser melhor esclarecido.

---

---

## REFERÊNCIAS

ABCP - Associação Brasileira de Cimento Portland. **Procedimentos para análises químicas de cimentos e suas matérias primas**. Manual Técnico 4. São Paulo, SP, 2003.

ALMEIDA, G. R. C.; FREITAS, C. U.; BARBOSA, F.; TANUS-SANTOS, J. E.; GERLACH, R. F. Lead in saliva from lead-exposed and unexposed children. **Science of the Total Environment**, v. 407, p. 1547-1550, 2009.

ALMEIDA, G. R. C.; GUERRA, C. S.; TANUS-SANTOS, J. E.; BARBOSA, F.; GERLACH, R. F. A plateau detected in lead accumulation in subsurface deciduous enamel from individuals exposed to lead may be useful to identify children and regions exposed to higher levels of lead. **Environmental Research**, v. 107, p. 264-270, 2008.

ALMEIDA, G. R. C.; SARAIVA, M. C. P.; BARBOSA, F.; KRUG, F. J. Jr.; CURY, J. A.; SOUSA, M. L. R.; BUZALAF, M. A. R.; GERLACH, R. F. Lead contents in the surface enamel of deciduous teeth sampled *in vivo* from children in uncontaminated and in lead-contaminated áreas. **Environmental Research**, v. 104, p. 337-345, 2007.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological Profile for Lead**. Disponível em: < <http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp13.pdf> >. Acesso em: Mar. 2010. 2007.

AWWARF - American Water Works Association. Internal corrosion of water systems. 2<sup>a</sup> ed. Denver, 1996, 586 p.

BAKER, A. J. M. Accumulators and excluders – strategies in the response of plants to heavy metals. **Journal of Plant Nutrition**, v.3, 643- 654, 1981.

BARBOSA, F.; 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, 2005.

BHATTY, J. I. Effect of Minor Elements on Clinker and Cement Performance: A Laboratory Analysis. **Research and Development Bulletin RD130**. Portland Cement Association. Illinois, 2006.

---

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.

BOYD, G. R.; SHETTY, P.; SANDVIG, A. M.; PIERSON, G. L. Pb in Tap Water Following Simulated Partial Lead Pipe Replacements. **Journal of Environmental Engineering**, v. 130 (10), p. 1188-1197, 2004.

BRASIL, Lei nº 11.762, de 1º de agosto de 2008. Fixa o limite máximo de chumbo permitido na fabricação de tintas imobiliárias e de uso infantil e escolar, vernizes e materiais similares e dá outras providências. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2007-2010/2008/lei/l11762.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2008/lei/l11762.htm)>. Acesso em: Ago. 2009.

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.

CANFIELD, R. L.; HENDERSON, C. R.; CORY-SLECHTA, D. A.; COX, C.; JUSKO, T. A.; LANPHEAR, B. P. Intellectual impairment in children with blood lead concentrations below 10 µg per deciliter. **The New England Journal of Medicine**, v. 348 (16), p. 1517-1526, 2003.

CARVALHO, F. M.; NETO, A. M. S.; TAVARES, T. M.; COSTA, A. C. A.; CHAVES, C. R.; NASCIMENTO, L. D.; REIS M. A. Chumbo no sangue de crianças e passivo ambiental de uma fundição de chumbo no Brasil. **Revista Panamericana de Saúde Pública**, v. 13 (1), p. 19-24, 2003.

CDC - Center for Disease Control of the United States. Minutes of advisory committee on childhood lead poisoning prevention. Disponível em: <<http://www.cdc.gov/nceh/lead/ACCLPP/Meetings/Minutes/2004MarMinutes.pdf>>. Acesso em: Mai. 2009. 2004.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo. **Caracterização e tratamento de efluentes líquidos industriais**. São Paulo: CETESB, 1997.

\_\_\_\_\_. Evolução das Concentrações de Chumbo na Atmosfera da Região Metropolitana de São Paulo. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/qualidade-do-ar/31-publicacoes-e-relatorios>>. Acesso em: Out. 2010. 2009.

---

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.

COPLAN, M. J.; PATCH, S. C.; MASTERS, R. D.; BACHMAN, M. S. Confirmation of and explanations for elevated blood lead and other disorders in children exposed to water disinfection and fluoridation chemicals, **Neurotoxicology**, v. 28, p. 1032–1042, 2007.

DE CAPITANI, E. M. Metabolismo do chumbo em crianças e adultos. **Revista Medicina (Ribeirão Preto)**, v. 42 (3), p. 278-286, 2009.

DE CAPITANI, E. M.; PAOLIELLO, M. M. B.; ALMEIDA, G. R. C. Fontes de exposição humana ao chumbo no Brasil. **Revista Medicina (Ribeirão Preto)**, v. 42 (3), p. 311-318, 2009.

EDWARDS, M; TRIANTAFYLLIDOU, S.; BEST, D. Elevated blood lead in young children due to lead-contaminated drinking water: Washington, DC, 2001-2004. **Environmental Science & Technology**, v.43, p. 1618-1623, 2009.

ENVIRONMENT CANADA. National Air Pollution Surveillance Monthly Summary. **Report No. EPS7/AP/3-91**: Conservation and Protection, 1991.

FIGUEIREDO, B. R.; CUNHA, F. G.; PAOLIELLO, M. M. B.; DE CAPITANI, E. M.; SAKUMA, A.; ENZWEILER, J. 2003. Environment and human exposure to lead, cadmium and arsenic in the Ribeira Valley, southeastern Brazil. **6<sup>th</sup> International Symposium on Environmental Geochemistry**, Edinburgh, Scotland, Livro de Resumos, p. 49, 2003.

FITCH, A. **Sublime Lead: The biography of a 5000 year toxic love affair**. Loyola University Chicago, 2004.

GOMES, V. E.; SOUSA, M. L. R.; BARBOSA, F. Jr.; KRUG, F. J.; SARAIVA, M. C. P.; CURY, J. A.; GERLACH, R. F. In vivo studies on lead content of deciduous teeth superficial enamel of preschool children. **Science of the Total Environment**, v. 320, p. 25-35, 2004.

GUARNIERI, L. C.; JANUZZI, G. M. Pró-Álcool: Impactos Ambientais. **Revista Brasileira de Energia**, v. 2 (2), p. 147-162, 1992.

---

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. Tradução de BONAPACE, J. A. P.; BARCIA, O. E. 6ª Edição, Rio de Janeiro: LTC, 2005, 876 p.

HUMPHREY, S. P.; WILLIAMSON, R. T. A review of saliva: Normal composition, flow and function. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 85, p. 162-169, 2001.

KORDAS, K.; CANFIELD, R. L.; LOPEZ, P.; ROSADO, J. L.; VARGAS, G. G.; CEBRIAN, M. E.; RICO, J. A.; RONQUILLO, D.; STOLTZFUS, R. J. Deficits in cognitive function and achievement in Mexican first-graders with low blood lead concentrations. **Environmental Research**, v. 100, p. 371-386, 2006.

KRYSKO, W.W. **Lead in History and Art**. Stuttgart: Riederer Verlag, 1979.

LANPHEAR, B. P.; HOMUNG, R.; YOLTON, K.; BAGHURSTL, P.; BELLINGER, D. C.; CANFIELD, R. L.; DIETRICH, K. N.; BORNSCHEIN, R.; GREENE, T.; ROTHENBERG, S. J.; NEEDLEMAN, H. L.; SCHNAAS, L.; WASSERMAN, G.; GRAZIANO, J.; ROBERTS, R. Low-level environmental lead exposure and children's intellectual function: An international pooled analysis. **Environmental Health Perspectives**, v. 113 (7), p. 894-899, 2005.

LANSDOWN, R.; YULE, W. **Lead Toxicity, History and Environmental Impact**, The Johns Hopkins University Press, Baltimore, 1986.

LASHEEN, M. R.; SHARABY, C. M.; EL-KHOLY, N. G.; ELSHERIF, I. Y.; EI-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

LYTLE, D. A.; SCHOCK, M. R. Formation of Pb(IV) oxides in chlorinated water. **Journal of the American Water Works Association**, v. 97 (11), p. 102-114, 2005.

MAAS, R. P.; PATCH, S. C.; CHRISTIAN, A. M.; COPLAN, M. J. Effects of fluoridation and disinfection agent combinations on lead leaching from leaded-brass parts. **Neurotoxicology**, v. 28, p. 1023-1031, 2007.

MACINTYRE, C. et al. Changes in blood lead levels and water lead in Edinburgh. An eight year follow-up to the Edinburgh lead study. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 20, p. 157-167, 1998.

---

MONTES SANTIAGO, J. Goya, Fortuny, Van Gogh, Portinari: lead poisoning in painters across three centuries. **Revista Clínica Española**, v. 206 (1), p. 30-32, 2006.

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.

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.; McFARLAND, C.; NESS, R. B.; FIENBERG, S. E.; TOBIN, M. J. Bone lead levels in adjudicated delinquents: A case control study. **Neurotoxicology and Teratology**, v. 24, p. 711-717, 2002.

OLYMPPIO, K. P. K.; OLIVEIRA, P. V.; NAOZUKA, J.; CARDOSO, M. R. A.; MARQUES, A. F.; GÜNTHER, W. M. R.; BECHARA, E. J. H. Surface dental enamel lead levels and antisocial behavior in Brazilian adolescents. **Neurotoxicology and Teratology**, v. 32, p. 273-279, 2010.

OMOKHODION, F. O.; CROCKFORD, G. W. Lead in sweat and its relationship to salivary and urinary levels in normal healthy subjects. **Science of the Total Environment**, v. 103, p. 113-122, 1991.

PATCH, S. C.; MAAS, R. P.; POPE, J. P. Lead leaching from faucet fixtures under residential conditions. **Journal of Environmental Health**, V. 61 (3), p. 18-21, 1998.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validation for chromatographic and electrophoretic methods. **Química Nova**, v. 27 (5), p. 771-780, 2004.

TEIXEIRA, P. J. **Determinação de chumbo em amostras de água coletadas em escolas públicas do município de São Paulo**. 2001. 74 f. Dissertação (Mestrado em Toxicologia) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. Actions You Can Take To Reduce Lead In Drinking Water. **EPA 810-F-93-001**. Disponível em < <http://water.epa.gov/drink/info/lead/lead1.cfm> >. Acesso em: Abr. 2009. 1993.

---



\_\_\_\_\_. Elevated Lead in D.C. Drinking Water – A Study of Potential Causative Events, Final Summary Report. **EPA 815-R-07-021**. Disponível em: <[http://water.epa.gov/lawsregs/rulesregs/sdwa/lcr/upload/2007\\_09\\_12\\_lcrmr\\_pdfs\\_report\\_lcmr\\_elevatedleadindc\\_final.pdf](http://water.epa.gov/lawsregs/rulesregs/sdwa/lcr/upload/2007_09_12_lcrmr_pdfs_report_lcmr_elevatedleadindc_final.pdf)>. Acesso em: Dez. 2010. 2007.

\_\_\_\_\_. EPA Works With States and Tribes to Eliminate Childhood Lead Poisoning: National Lead Poisoning Prevention Week, October 18-24, 2009. Disponível em: <<http://www.epa.gov/region9/toxic/lead/leadweekfeature.html>>. Acesso em: Set. 2010. 2009.

\_\_\_\_\_. Lead and Copper Monitoring and Reporting Guidance for Public Water Systems, **EPA-816-R-02-009**. Disponível em <[http://www.epa.gov/leadcopperrule/pdfs/guidance\\_lcmr\\_monitoring\\_reporting.pdf](http://www.epa.gov/leadcopperrule/pdfs/guidance_lcmr_monitoring_reporting.pdf)>. Acesso em: Abr. 2009. 2002.

\_\_\_\_\_. Maximum contaminant level goals and national primary drinking water regulations for lead and copper, final rule. **Federal Register**, v. 56 (110), 26460-26564. 1991.

VAN ARSDALE, J. L.; LEIKER, R. D.; KOHN, M.; MERRITT, A. Lead poisoning from a toy necklace. **Pediatrics**, v. 114 (4), p. 1096-1099, 2004.

VAN DEN BERG, C. M. G.; **Chemical Oceanography**, Riley, J. P., ed.; Academic Press: Londres, cap. 51, 1989.

WHO - World Health Organization. **Guidelines for drinking-water quality: Recommendations**, 3<sup>rd</sup> Edition, Geneva, 2008.

WIGG, N.R. Low-level lead exposure and children. **Journal of Pediatrics and Child Health**, v.37, p.423, 2001.

WQA-EUA - Water Quality Association of the United States of America. **The WQA Glossary of Terms: H - Hardness**. Disponível em: <<http://www.wqa.org/glossary.cfm?gl=626>>. Acesso em: Jul. 2009.

XIE, Y.; WANG, Y.; SINGHAL, V.; GIAMMAR, D. E. Effects of pH and carbonate concentration on dissolution rates of the lead corrosion product PbO<sub>2</sub>. **Environmental Science & Technology**, v.44 (3), p. 1093-1099, 2010.

YE, X.; WONG, O. Lead exposure, lead poisoning, and lead regulatory standards in China, 1990-2005. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 46 (2), p. 157-162, 2006.

---

## APÊNDICE A - TERMO DE CONSENTIMENTO LIVRE E ESCLARECIDO

Nós, Prof<sup>a</sup> Maria Lúcia A. M. Campos, Tahuana Luiza Bim Grigoletto, e Prof<sup>a</sup> 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 consequência 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** (Prof<sup>a</sup> Maria Lúcia Campos – Depto. De Química da FFCLRP/USP – [Icampos@ffclrp.usp.br](mailto:Icampos@ffclrp.usp.br)),

**3602 3667** (Tahuana Grigoletto – Depto. de Química da FFCLRP/USP – tahuanabim@pg.ffclrp.usp.br) ou **3602 4065** (Profª Raquel F. Gerlach – Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto da USP – rferlach@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 20\_\_.

“Este termo de consentimento livre e esclarecido foi-me entregue pela aluna Tahuana Luiza Bim Grigoletto, a qual me prestou 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

---

Tahuana Luiza Bim Grigoletto

CPF: 366.377.678-67

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

---

---

**APÊNDICE B - QUESTIONÁRIO PARA OS MORADORES**

1. Sua casa é alugada ou própria? Se for 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?
  4. Você se lembra da ultima vez que a casa foi pintada (por dentro ou por fora)?
  5. Você saberia dizer se na sua casa há encanamento a base de chumbo?
  6. A casa possui caixa d'água? Se sim, a água de alguma das torneiras da cozinha vem dela?
  7. Qual a data de nascimento das crianças que residem nesta casa? Desde que idade elas vivem aqui?
  8. Qual das crianças já fez teste de chumbo no sangue ou esmalte? 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? E ferrovelho, ou negócio que envolva bateria de carro, funilaria ou trilho de trem?
-