

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
MESTRADO EM ENGENHARIA AMBIENTAL URBANA**

THAMIRES DE OLIVEIRA MOURA

**INVESTIGAÇÃO DA PRESENÇA DE CONTAMINANTES NA ÁGUA DE CHUVA
ARMAZENADA EM CISTERNAS DE POLIETILENO EM COMUNIDADES RURAIS
DO MUNICÍPIO DE SÃO DOMINGOS, SEMIÁRIDO DA BAHIA.**

Salvador

2017

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
MESTRADO EM ENGENHARIA AMBIENTAL URBANA**

**INVESTIGAÇÃO DA PRESENÇA DE CONTAMINANTES NA ÁGUA DE CHUVA
ARMAZENADA EM CISTERNAS DE POLIETILENO EM COMUNIDADES RURAIS
DO MUNICÍPIO DE SÃO DOMINGOS, SEMIÁRIDO DA BAHIA.**

Thamires de Oliveira Moura

**Dissertação apresentada ao Mestrado em
Engenharia Ambiental Urbana como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRE EM
ENGENHARIA AMBIENTAL URBANA.**

Orientadora: Profa. Dr^a Iara Brandão de Oliveira

Co-orientadora: Profa. Dr^a Yvonilde Dantas Pinto Medeiros

Salvador

2017

Modelo de ficha catalográfica fornecido pelo Sistema Universitário de Bibliotecas da UFBA para ser confeccionada pelo autor

Oliveira Moura, Thamires
Investigação da presença de contaminantes na água de chuva armazenada em cisternas de polietileno em comunidades rurais do município de São Domingos, semiárido da Bahia. / Thamires Oliveira Moura. -- Salvador, 2017.
130 f. : il

Orientadora: Profa. Dr^a Iara Brandão de Oliveira.
Coorientador: Profa. Dr^a Yvonilde Dantas Pinto Medeiros.
Dissertação (Mestrado - Mestrado em Engenharia Ambiental Urbana) -- Universidade Federal da Bahia, Escola Politécnica, 2017.

1. Cisterna de polietileno. 2. contaminação química. 3. abastecimento humano. I. Brandão de Oliveira, Profa. Dr^a Iara. II. Dantas Pinto Medeiros, Profa. Dr^a Yvonilde. III. Título.

THAMIRES DE OLIVEIRA MOURA

“INVESTIGAÇÃO DA PRESENÇA DE CONTAMINANTES NA
ÁGUA DE CHUVA ARMAZENADA EM CISTERNAS DE
POLIETILENO EM COMUNIDADES RURAIS DO MUNICÍPIO
DE SÃO DOMINGOS, SEMIÁRIDO DA BAHIA.”

Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Ambiental Urbana.

Salvador, 30 de maio de 2017

Banca Examinadora:

Profª Drª Iara Brandão de Oliveira Iara Brandão de Oliveira
Universidade Federal da Bahia – UFBA

Profª Drª Yvonilde Dantas Pinto Medeiros Yvonilde
Universidade Federal da Bahia – UFBA

Profº Drº Sandro Lemos Machado Sandro Lemos Machado
Universidade Federal da Bahia – UFBA

Profª Drª Vânia Palmeira Campos Vânia P. Campos
Universidade Federal da Bahia – UFBA

Profª Drª Andrea de Souza Fontes Andrea
Universidade Federal do Recôncavo da Bahia- UFRB

Dedico aos meus pais, **Sônia Maria de Oliveira Silva Moura e Osvaldo Rizério Moura**, a quem devo meu caráter e dedicação, meu irmão **Lucas Osvaldo de Oliveira Moura** por sempre acreditar no meu potencial e meu noivo, **Jáiron Meira** pela paciência em meus momentos de desânimo e falta de estímulo.

Essa dedicatória se estende a minha orientadora Profa. **Iara Brandão de Oliveira**, a Co-orientadora Profa. Dr^a **Yvonilde Dantas Pinto Medeiros** e a professora **Vania Palmeira Campos** por sempre me apoiar durante todo processo da pesquisa.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por ter me orientado durante esse período de experiência no mestrado, pela torcida dos meus pais, do apoio incondicional do meu noivo Jáiron, pela apoio de Naiah no ingresso ao mestrado, pelas palavras de força das minhas amigas Geisa, Suan, Daniela Musse, Vanessa Dantas.

Pela força e apoio do meu professor Jaildo Pereira, por sempre me incentivar na minha especialização, do apoio dos colegas do MEAU durante esse período, principalmente a Raul Guerreiro, Dani Musse, Moises Ferreira, Rose Melo, Camila Rocha, Rosialine Roedel. Agradeço muito pela força da professora Vânia Campos Palmeira, Franciele, Camila e toda a família do laboratório LAQUAM, que de alguma forma contribuíram para desenvolvimento da minha pesquisa.

À minha orientadora, Dr^a Iara Brandão de Oliveira e Co-orientadora Dr^a Yvonilde Dantas Pinto Medeiros, pela orientação na execução do projeto.

Durante essa jornada é difícil não mencionar o quanto cresci pessoal e, principalmente, profissionalmente, por isto, agradeço muito as pessoas e instituições que muito contribuíram para a realização deste trabalho:

À Universidade Federal da Bahia, pelo apoio logístico.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de mestrado concedida.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB) pelo financiamento ao projeto.

Ao GRH por ter cedido o espaço e equipamentos para auxílio da pesquisa.

Às professoras Dr^a Vania Campos Palmeira e Dr^a Andrea de Souza Fontes por participarem da banca examinadora.

Engenheira Sanitarista e Ambiental, formada pela Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, UFRB (2013).

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê.” (Arthur Schopenhauer).

RESUMO

As comunidades rurais em região de Semiárido brasileiro geralmente não estão próximas a fontes seguras de água, de sorte que a captação e armazenamento de água de chuva tem sido uma técnica muito utilizada, sendo uma importante alternativa de abastecimento para a população rural. Para isso, as cisternas de polietileno vêm sendo utilizadas no Semiárido brasileiro, bem como em países com clima semelhante e temperaturas médias até mais críticas que as encontradas na região. Este trabalho avaliou a presença de contaminantes na água de chuva armazenada nas cisternas de polietileno, associados às espécies químicas presente na matriz polimérica do reservatório, como possível indicativo da ocorrência de contaminação por compostos químicos da matriz para a água. Comparou os resultados encontrados com os valores de padrões de potabilidade da água estabelecidos pela legislação vigente. Para este trabalho de pesquisa, foram investigadas amostras de água de 36 cisternas de polietileno nas comunidades de Sítio Novo e Ouro Verde, Município de São Domingos no Semiárido da Bahia. Após definidas as espécies químicas presente na matriz polimérica do polietileno, foram realizadas análises químicas na água armazenada em cisternas, quanto a alguns parâmetros químicos inorgânicos e orgânicos, utilizando técnicas cromatográficas e de espectroscópeas. Os resultados mostraram existir contaminação por substâncias do grupo dos compostos carbonílicos (aldeídos e cetonas), com valores de acroleína acima do limite de potabilidade estabelecido pela legislação brasileira, e, elementos traço, como alumínio e chumbo em amostras de água coletadas nas cisternas. Assim sendo, nas comunidades de Sítio Novo e Ouro Verde, Semiárido da Bahia, foi encontrado neste trabalho que o armazenamento de água em cisternas de polietileno apresentou condições insatisfatória para consumo humano.

Palavras chave: Cisterna de polietileno, contaminação química; abastecimento humano.

INVESTIGATION OF THE CONTAMINANTS PRESENCE IN RAINWATER STORED IN POLYETHYLENE CISTERNS IN RURAL COMMUNITIES OF THE MUNICIPALITY OF SÃO DOMINGOS, SEMIÁRIDO DA BAHIA.

ABSTRACT

Rural communities in a Semi-arid region of Brazil are generally not close to safe sources of water, so the capture and storage of rainwater has been a widely used technique and is an important alternative for the rural population. For this, polyethylene tanks are in use in the Brazilian Semi-arid region, as well as in countries with similar climate and average temperatures above those found in the Brazilian semi-arid. This work evaluated the presence of contaminants in the rainwater stored in the polyethylene tanks, associated with the chemical species present in the polymer matrix of the reservoir, as possible indicative of the occurrence of migration of the chemical compounds from the matrix to the water. It also compared the results found with the standard values for drinking water established by the current legislation. For this research, the investigation used samples of water from 36 polyethylene tanks in the Semi-arid region of Bahia, communities of Sítio Novo and Ouro Verde in the municipality of São Domingos. After the chemical species present in the polyethylene polymer matrix were defined, chemical analyzes were carried out in the water stored in the cisterns, for some inorganic and organic chemical parameters, using chromatographic and spectroscopy techniques. The results showed contamination by substances from the group of carbolic aldehyde and ketone compounds, with acrolein values above the drinking water limits established by Brazilian legislation, and trace elements, such as aluminum and lead in water samples collected in cisterns. Thus, in the communities of Sítio Novo and Ouro Verde, in the Semi-arid region of Bahia, this study demonstrated that the storage of water in polyethylene cisterns presented unsatisfactory conditions for human consumption.

Keywords: Polyethylene cistern, chemical contamination; Drinking water supply.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	11
1. INTRODUÇÃO.....	11
1.1. Objetivo Geral.....	12
1.2. Objetivos Específicos.....	12
1.3. Estrutura da Dissertação	13
CAPÍTULO 2	14
2. ARMAZENAMENTO DE ÁGUA DE CHUVA EM CISTERNA: CONSIDERAÇÕES GERAIS E QUALIDADE DA ÁGUA.....	14
2.1. Cenário do armazenamento de água de chuva em cisternas no Semiárido brasileiro.....	14
2.2. Considerações referentes quanto à legislação de captação de água de chuva .	18
CAPÍTULO 3	20
3. QUALIDADE DE ÁGUA ARMAZENADA NAS CISTERNAS PARA CONSUMO HUMANO	20
3.1. Aspectos que interferem na qualidade de água da chuva	20
3.2. Parâmetros e limites estabelecidos em legislações para acompanhamento da qualidade da água para uso humano	22
CAPÍTULO 4	29
4. POTENCIAIS CONTAMINANTES DE ÁGUA ARMAZENADA EM POLIETILENO 29	
4.1. Constituintes presentes no polietileno	29
4.1.1. Compostos carbonílicos	31
4.1.2. Compostos Orgânicos Voláteis (COVs)	34
4.1.3. Metais.....	36
4.2. Estudo de vias de contaminação	38
4.3. Métodos de análise para identificação de contaminantes da água.....	39
CAPÍTULO 5	43
5. METODOLOGIA	43
5.1. Descrição da área de estudo	43
5.1.1. Município de São Domingos	45
5.1.1.1. Aspectos Socioeconômicos	46
5.1.1.2. Hidrologia	47
5.2. Descrição das comunidades estudadas	49
5.2.1 Comunidade de Sitio Novo.....	50
5.2.2 Comunidade Ouro Verde	50
5.3. Primeira etapa da pesquisa	51
5.4. Segunda etapa da pesquisa	52
5.4.1 Investigação da ocorrência de contaminação das águas por espécies químicas da matriz polimérica	53
5.4.1.1. Amostragem.....	53
5.4.1.2. Coleta, armazenamento, transporte e análise de amostra de água de chuva armazenada em cisternas de polietileno	54

5.4.1.3. Técnicas analíticas aplicadas nas amostras de água	56
a) Determinação de compostos carbonílicos (aldeídos e cetonas).....	57
b) Determinação de hidrocarbonetos (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos)....	60
c) Determinação dos metais	61
5.4.1.4. Comparação das espécies químicas quantificadas com os limites exigidos pela legislação vigente para potabilidade de água	63
5.4.1.5. Método estatísticos de análise e avaliação dos resultados.....	64
CAPÍTULO 6	65
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	65
6.1. Primeira Etapa da Pesquisa	65
6.2. Segunda Etapa da Pesquisa	68
6.2.1. Resultados das análises em campo utilizando medidor multiparamétrico ...	68
6.2.2. Análise de compostos carbonílicos	73
6.2.3. Resultados da análise de compostos orgânicos voláteis (BTEX) - Comunidades de Ouro Verde e Sitio Novo	76
6.2.4. Resultados das análises de metais - Comunidades de Ouro Verde e Sitio Novo 77	
6.2.5.1. Análise bivariada dos Compostos Aldeídos e Cetonas.....	79
6.2.5.2. Análise bivariada dos metais.....	82
CAPÍTULO 7	85
7. CONCLUSÕES.....	85
7.1. Sugestões para futuros trabalhos	86
CAPITULO 8	87
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87
APÊNDICE A.....	98
APÊNDICE B.....	99
APÊNDICE C	102
APÊNDICE D	104
APÊNDICE E.....	106
APENDICE F.....	107
APÊNDICE G	108
APÊNDICE H	109
APÊNDICE I.....	110
APENDICE J.....	111
APENDICE L.....	118

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Distribuição de cisternas no Semiárido brasileiro. (Campos & Alves, 2014)	15
Figura 2 - Representação esquemática do PEAD. Fonte: (Coutinho, 2003)	30
Figura 3 - Municípios localizados no Semiárido baiano. (SEI, 2003)	44
Figura 4 - Município de São Domingos	46
Figura 5 - Posição relativa dos três municípios. (<i>Google Maps</i> , 2016)	48
Figura 6- Localização das Comunidades estudadas, 2015	50
Figura 7 - Critérios para seleção das comunidades	52
Figura 8 - medidor multiparamétrico	54
Figura 9 - Frasco de Vidro para estocagem das amostras	55
Figura10 - Amostras sob refrigeração	55
Figura 11 - Filtros de fibra de vidro	57
Figura 12 – Dessecador	57
Figura13 - Bomba de Vácuo SI 60	57
Figura14 - Vial de borosilicato	57
Figura15- Ultrassom	57
Figura16 – Centrifuga	57
Figura 17 - HPLC utilizado na determinação de aldeídos e cetonas	58
Figura 18 - Seringa gastight	60
Figura 19 - Inserindo o gás de modo manual	61
Figura 20 - Cromatografo Gasoso – modelo 7820	61
Figura 21 - ICP OES modelo Optima DV 4300	62
Figura 22 - Cisterna de polietileno – Sitio Novo	66
Figura 23 - Cisternas de polietileno - Ouro Verde	68
Figura 24 - Medidor multiparamétrico sendo utilizado	69
Figura 25 - Medida com medidor multiparamétrico	69

LISTA DE TABELA

Tabela 1- Propriedades físico-químicas dos compostos aldeídos e cetonas	32
Tabela 2- Propriedades físico-químicas dos BTEX	35
Tabela 3 - Propriedades físico-químicas dos metais	37
Tabela 4 - Precipitação total média mensal (mm) nas estações próximas a São Domingos	47

Tabela 5-Preparo dos padrões para a curva analítica de calibração	59
Tabela 6 - Preparo dos padrões para a curva analítica de calibração	62
Tabela 7 - Cisternas de Sítio Novo por programa de implantação e tipo	66
Tabela 8 – Cisternas de Ouro Verde por programa de implantação e tipo	67
Tabela 9- Concentrações de compostos aldeídos e cetonas – Ouro Verde	108
Tabela 10- Concentrações de compostos aldeídos e cetonas – Sítio Novo	109
Tabela 11 - Concentrações de metais– Sítio Novo e Ouro Verde.....	110

LISTA DE QUADRO

Quadro 1- Limites estabelecidos pela Portaria MS 2914/2011.....	23
Quadro 2 - Faixas de Volatilidade	33
Quadro 3-Condições cromatográficas para método de análise.....	58
Quadro 4 - Limites estabelecidos pela Portaria MS 2914/2011.....	63
Quadro 5-Resoluções Recomendadas pelo Conselho de Ética da UFBA	99
Quadro 6-Distribuição dos habitantes por comunidade.....	106
Quadro 7 - Cisternas de polietileno - Sítio Novo e Ouro Verde	107

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Balanço Hídrico - Estação Serrinha (1961-1990)	49
Gráfico 2 - Distribuição de cisterna no município de São Domingos.....	65
Gráfico 3 - Uso da água armazenada em cisternas de polietileno – Sítio Novo	67
Gráfico 4 - Uso da água armazenada cisterna de polietileno – Ouro Verde	68
Gráfico 5 - Temperatura - Ouro Verde e Sítio Novo	69
Gráfico 6 - Oxigênio Dissolvido - Ouro Verde e Sítio Novo	70
Gráfico 7 - pH - Ouro Verde e Sítio Novo	70
Gráfico 8 - Condutividade Elétrica - Ouro Verde e Sítio Novo	71
Gráfico 9 - Sólidos Totais dissolvidos – Ouro Verde e Sítio Novo	72
Gráfico 10 - Salinidade - Ouro Verde e Sítio Novo	72
Gráfico 11- Potencial Redox - Ouro Verde Sítio Novo.....	73
Gráfico 12 - Concentrações dos compostos carbonílicos - Ouro Verde.....	74
Gráfico 13 - Concentrações dos compostos carbonílicos - Sítio Novo.....	75
Gráfico 14-Concentrações de metais- Sítio Novo e Ouro Verde	77

Gráfico 15 - Matriz de Pearson compostos aldeídos e cetonas - Sitio Novo e Ouro Verde.....	80
Gráfico 16 - Matriz de Spearman compostos aldeídos e cetonas - Ouro Verde e Sitio Novo.....	81
Gráfico 17-Matriz de Pearson metais- Sitio Novo e Ouro verde.....	83
Gráfico 18-Matriz de Spearman metais - Sitio Novo e Ouro Verde	84

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABCMAC	Associação Brasileira de Captação e Manejo de Água de Chuva
ASA	Articulação no Semiárido Brasileiro
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos
CG	Cromatografia Gasosa
CPRM	Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais
DNPH	Dinitrofenilhidrazina - 2,4
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EPA	Environmental Protection Agency
FUNASA	Fundação Nacional de Saúde
<i>HDPE</i>	Polietileno de Alta Densidade
HPLC	Cromatografia em fase Líquida de Alta Eficiência
IARC	International Agency for Research on Cancer
ICP	Plasma Indutivo
IDHM	Índice de Desenvolvimento Humano Municipal
INEMET	Instituto Nacional de Meteorologia
IPEA	Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada
IRPAA	Instituto Regional da Pequena Agropecuária Apropriada
LQ	Limite de Quantificação
MDS	Ministério de Desenvolvimento Social
MS	Espectrômetro de Massa
ONG	Organização Não Governamental

OMS	Organização Mundial de Saúde
PDA	População e Associação de Desenvolvimento Comunitário
PIMC	Programa Um Milhão de Cisternas
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
PVC	Policloreto de Polivinila
RTS	Rede de Tecnologia Social
STD	Sólidos Totais Dissolvidos
UNICEF	Fundo das Nações Unidas para a Infância
UNDP	United Nation Development Program
USEPA	United States Environmental Protection Agency
UV	Radiação Ultravioleta
VMPA	Valor Máximo Provável

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

As comunidades rurais do Semiárido Brasileiro enfrentam deficiências crônicas de abastecimento de água, sendo necessárias adaptações estruturais para amenizar os problemas causados pelos períodos de longa estiagem. Como regra geral, as comunidades rurais no Semiárido não são servidas por sistemas de adutoras, nem estão próximas a fontes seguras de água, tornando seu atendimento com água potável uma tarefa complexa.

A população da região semiárida da Bahia, assim como a Semiárida brasileira, utiliza alternativas de abastecimento para amenizar a escassez de água gerada pelo elevados fluxos de evapotranspiração e déficits hídricos nos períodos sem chuvas característicos da região, como uso de cisternas tradicionais, e atualmente cisternas de polietileno.

Segundo Gnadlinger (2000), a coleta e armazenamento de água de chuva é uma técnica utilizada em várias partes do mundo, especialmente em regiões semiáridas. No Brasil, o Programa Um Milhão de Cisternas Rurais (PIMC)”, realizado pela ASA - Articulação no Semiárido Brasileiro, foi estruturado com o objetivo de garantir água para consumo de um milhão de famílias rurais do Semiárido (SILVA *et al.*, 2006).

Para atender esse objetivo de forma célere, o governo brasileiro decidiu adotar as cisternas de polietileno, e esta tecnologia vem sendo utilizada em larga escala nas comunidades rurais do Semiárido. Trata-se de uma inovação que tem sido utilizada em países com temperaturas semelhantes ou até mais críticas que as encontradas no Semiárido brasileiro, como na Austrália, México, Indonésia, Nova Zelândia (SANTANA *et al.*, 2015). Entretanto, sua implantação no Brasil é recente, e pouco se tem discutido sobre o desempenho da cisterna de polietileno no que tange a sua função de armazenamento e garantia de qualidade de água para consumo humano.

Estudos preliminares realizados por Godoi (2013) e Dias *et al.* (2015) e pesquisas realizadas por Schmitt (2015) apontam que o desempenho das cisternas de polietileno possuem limitações devido ao curto período decorrido desde que a maioria das cisternas foram instaladas. Entretanto, investigações realizadas no tipo de polietileno (PEAD) utilizado para fabricação desse reservatório, indicaram a presença de substâncias químicas orgânicas (hidrocarbonetos e compostos

carbonílicos) e inorgânicas (elementos traço) presentes na matriz polimérica desse material, suscetíveis de contaminar os produtos armazenados (ARVANITOYANNIS & BOSNEA, 2004), podendo comprometer a segurança da qualidade do material armazenado para consumo humano. Preliminarmente, através de investigações o presente trabalho identificou a insatisfação por parte dos usuários das cisternas de polietileno em consumir a água armazenada nestas estruturas, a partir de sensações quanto as características organolépticas (odor e sabor) da água armazenada.

Diante das hipóteses acima, é importante investigar a qualidade da água armazenada em cisternas de polietileno, verificando a possível contaminação da água por espécies químicas presentes no material dessas cisternas, além de determinar se essas substâncias estão dentro dos limites exigidos pela legislação nacional, Portaria MS 2914/2011, USEPA – Agência de proteção Ambiental Americana e OMS – Organização Mundial de Saúde, para potabilidade de água.

1.1. Objetivo Geral

Investigar a presença de contaminantes na água de chuva armazenada em cisternas de polietileno com ênfase em espécies químicas possivelmente presentes na matriz polimérica do polietileno.

1.2. Objetivos Específicos

- Caracterizar o uso das cisternas de polietileno para armazenamento de água de chuva para consumo humano no município de São Domingos;
- Verificar a presença das espécies químicas pré – definidas, na água armazenada em cisternas de polietileno;
- Analisar se as espécies químicas quantificadas na água armazenada na cisterna de polietileno estão dentro dos limites de potabilidade legislados nacionalmente (Portaria MS 2.914 de 2011 e internacionalmente USEPA – Agência de proteção ambiental Americana e OMS – Organização Mundial de Saúde).

1.3. Estrutura da Dissertação

O presente trabalho foi estruturado em 8 capítulos, sendo que o primeiro apresenta uma introdução ao assunto a pesquisa, e os objetivos geral e específicos.

O segundo capítulo apresenta considerações gerais sobre o armazenamento de água de chuva em cisternas

O Capítulo 3 discute os aspectos referentes à qualidade da água para consumo humano.

O capítulo 4 apresenta os potenciais contaminantes de água armazenada em cisternas de polietileno.

O capítulo 5 apresenta a descrição da área de estudo, contendo os aspectos socioeconômicos, hidrológicos e fisiográficos do município e descrição das comunidades em estudo. Neste capítulo também é tratada a metodologia descrevendo as etapas para a realização deste trabalho.

No sexto capítulo são apresentados os resultados e discussão referente às análises desenvolvidas na pesquisa.

O capítulo 7 descreve as considerações finais do trabalho e por fim o oitavo capítulo apresenta as referências bibliográficas citadas no decorrer desse trabalho.

CAPÍTULO 2

2. ARMAZENAMENTO DE ÁGUA DE CHUVA EM CISTERNA: CONSIDERAÇÕES GERAIS E QUALIDADE DA ÁGUA

2.1. Cenário do armazenamento de água de chuva em cisternas no Semiárido brasileiro

A cisterna é uma tecnologia que tem auxiliado aos usuários no acesso a água de melhor qualidade para consumo humano (TAVARES 2009; GNADLINGER, 2001), garantindo melhores condições de vida para população da região semiárida brasileira que muitas vezes está distante de fontes seguras, ou não são servidas por fontes adutoras de abastecimento.

De acordo com Tavares *et al.* (2007), a prática de acumular água de chuva não é alternativa recente no Brasil, tem-se registros que as primeiras instalações ocorreram no arquipélago Fernando de Noronha, sendo implantadas em 1943 e atualmente esses sistemas ainda estão em funcionamento atendendo o abastecimento de água da população. Porém essa prática só ganhou maiores proporções em 2003 com a implantação do P1MC (Projeto Um Milhão de Cisternas).

Vários tipos de cisternas são amplamente utilizados no semiárido do Brasil e no mundo, como cisternas de tijolos, de tela e arame, ferro-cimento, cal, PVC, entre outras. A literatura nacional mostra discussões e estudos exaustivos como (CEBALLOS *et al.*, 2009; OLIVEIRA *et al.*, 2013; Gnadlinger, 2001) referentes aos modelos de cisternas de placa e ferro-cimento, pois os mesmos foram os principais tipos implantados na região semiárida do Brasil por um longo período.

Atualmente, têm sido implantados reservatórios pré-fabricados, e dentre eles destacam-se os reservatórios feitos de fibras de vidro e polietileno, em substituição às cisternas tracionais. O objetivo dos modelos pré-fabricados serem empregados em grande quantidade é garantir celeridade na implantação do Programa Um Milhão de Cisternas (P1MC). Conforme os dados disponibilizados por Campos & Alves (2013), pode-se observar na figura 1 que, a partir de 2012 foi iniciado o processo de implantação de cisternas de polietileno no Semiárido brasileiro. Em 2014 o número dessas cisternas alcançou 58% do total de cisternas entregues. E por fim no

acumulado entre os anos de 2011 a 2014 verifica-se que 40% das cisternas entregues as famílias rurais foram de polietileno.

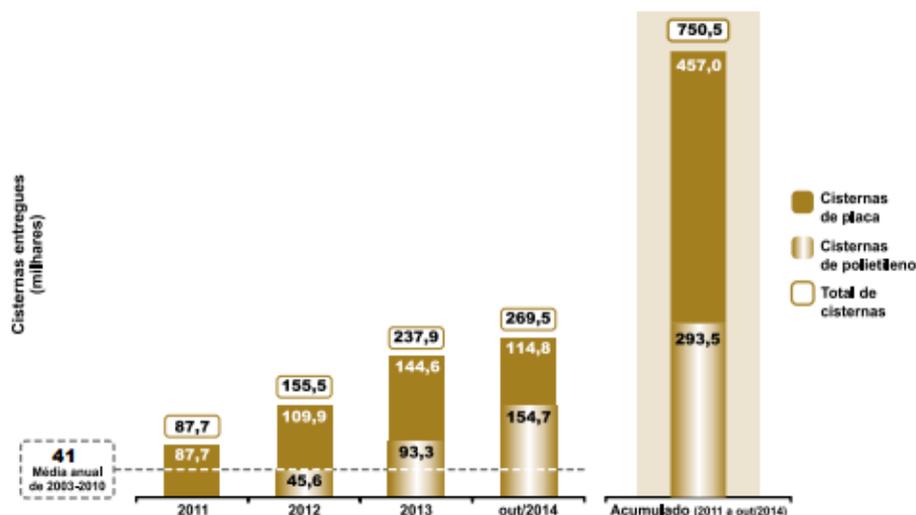


Figura 1 - Distribuição de cisternas no Semiárido brasileiro. (Campos & Alves, 2014)

A cisterna de polietileno é uma tecnologia que tem sido muito utilizada internacionalmente, em países com temperaturas equivalentes ou mais críticas que as encontradas no Semiárido brasileiro. Os reservatórios foram adotados na Indonésia, Austrália, México, Nova Zelândia (SANTANA *et al.*, 2015).

Artiola *et al.* (2012) apontam que o uso de tanques de polietileno para armazenamento de água potável é comum em áreas da zona rural do Arizona, os quais apresentam recursos hídricos limitados. Os proprietários vivem em áreas remotas com baixa produtividade e utilizam cisternas de polietileno como forma de armazenamento de água de chuva. Esses tanques fabricados essencialmente para o transporte e armazenamento de água potável e são muitas vezes feitos de um polietileno transparente com uma coloração branca, onde é possível certificar o nível da água através das paredes do tanque, de forma diferente das cisternas de PAD empregado na região semiárida do Brasil que apresentam coloração grafite.

No Brasil, os movimentos sociais envolvidos com o Programa das Cisternas apresentaram, inicialmente, forte reação contrária às cisternas de polietileno, associada ao processo de instalação das mesmas. Os movimentos defendiam que as cisternas de placa, por ser uma tecnologia social, tenham como vantagem o envolvimento da comunidade no processo de capacitação para instalação das

cisternas, diferentemente do que ocorre com as de polietileno. Entretanto, como a distribuição das cisternas de polietileno ocorreu quando se iniciou um longo período de seca, tornando imediata a necessidade do recurso, prevaleceu a ideia de que a instalação das cisternas de polietileno por ocorrer de forma muito mais rápida do que aquelas de placas era mais efetiva (FAHKOURI & CANO, 2016). As cisternas de polietileno podem ser instaladas em até 4 horas porque dispensam escavação profunda para enterrar a base, sendo utilizada apenas uma escavação superficial no terreno para acomodá-la.

Segundo o fabricante, Aqualimp (2014), a cisterna de polietileno possui a capacidade de armazenamento de 16 mil litros e o mesmo esquema de captação e armazenamento de água de chuva aplicado para outras tecnologias. A cisterna de polietileno apresenta uma tampa com fechamento e travamento, impermeável, reduzindo as despesas com a manutenção e operação do sistema. Diferente das cisternas convencionais, a esse modelo é acoplado uma bomba de ferro no solo para captação de água na cisterna, evitando contato direto com a água armazenada. Há ainda a vantagem da mobilidade dessa cisterna em caso de mudança da família (BRASIL, 2014a).

Com relação às cisternas de polietileno, Schmitt (2015) verificou aspectos referentes ao uso e manutenção, compatibilidade com a necessidade dos usuários e comparação com outros modelos de cisterna. Embora tenha encontrado que esse modelo apresenta várias vantagens comparadas com outros tipos de cisternas, considera que o pouco tempo decorrido desde que a maioria das cisternas de polietileno foram instaladas, representa que suas vantagens não foram asseguradas, pois esse cenário pode ser alterado com processo de utilização.

Nessa direção, Shaaban (2007) conduziu ao longo de um ano, estudos utilizando tanques de polietileno de alta densidade (PEAD) de cor escura, que eram utilizados na Península da Malásia, com objetivo de armazenamento de água de chuva para fins menos nobres. As análises realizadas na água em cisternas de (PEAD) identificaram pH ácido e concentração de chumbo acima do estabelecido pela OMS. Também estudos realizados por Godoi (2013) referente à qualidade de água armazenada em cisternas de polietileno e estudos realizados por Dias *et al.* (2015) revelaram insatisfação dos usuários devido as características organolépticas (sabor e odor) da

água armazenada nessas cisternas. Entretanto, a qualidade da água de chuva armazenada em cisternas depende de vários fatores, tais como: condições atmosféricas e da qualidade do ar, entrada de contaminantes através da superfície de captação em telhado, solo, ou outra superfície, e até mesmo armazenamento sujeito a riscos (ANDRADE NETO, 2004).

O manual de instalação do fabricante Aqualimp (2014) indica que a cisterna de polietileno foi produzida conforme a NBR 14799 (2002) que apresenta requisitos para reservatório poliolefínico (material de polietileno ou polipropileno) para armazenamento exclusivo de água potável. Essa norma estabelece que a água potável à temperatura de 40°C, não deve apresentar alterações em suas características sensoriais, tais como coloração visível, sabor ou odor estranhos, bem como não deve apresentar substâncias tóxicas ou contaminantes, que representem um risco à saúde humana em quantidades superiores aos limites máximos especificados na Portaria MS 2014/2011. O fabricante também especifica que a cisterna de polietileno de alta densidade na cor escura (grafite), pode ser submetida a elevados níveis de deformação em altas temperaturas (AQUALIMP, 2014). Entretanto, vale lembrar que esta última característica confere à cisterna uma grande capacidade de absorver calor pelo efeito termodinâmico de corpo negro, podendo ocasionar mudanças de características das condições organolépticas da água.

Apesar disso, várias reclamações foram levantadas nas comunidades estudadas no presente trabalho, identificando que os moradores abandonaram o uso (beber e cozinhar) da água armazenada em cisternas de polietileno por sentirem preocupados com odor, sabor desagradável e indicação de temperatura da água insatisfatória para consumo humano.

Frente a essa fundamentação, verifica-se a importância em conhecer a qualidade da água armazenada em cisternas de polietileno averiguando os possíveis riscos de contaminação por parte de substâncias químicas existente no material utilizado na fabricação dessas cisternas.

2.2. Considerações referentes quanto à legislação de captação de água de chuva

Para se conhecer a qualidade da água de chuva deve-se levar em conta as normatizações estabelecidas para qualidade de água de chuva para consumo humano. Como o Brasil não possui normas referentes à qualidade de água de chuva para consumo humano, armazenada em cisternas. O que existe são leis estaduais, municipais e uma norma técnica que incentivam a captação para fins diversos (lavar carros, regar jardins, lavar pisos, entre outros) e não potáveis, em áreas urbanas.

A Lei Municipal de Curitiba nº10.785 de 18 de setembro de 2003 tem como objetivo inserir medidas que direcionam a conservação, uso racional e utilização de fontes alternativas para captação de água e a conscientização dos usuários sobre a importância da conservação da água (CURITIBA, 2003).

A Lei Estadual do Rio de Janeiro nº 4.393 de 16 de setembro de 2004 obriga empresas de construção a projetarem sistemas de captação de água de chuva em estabelecimentos comerciais ou não que tenham mais de 500 m² de área construída. A água armazenada nestes reservatórios deverá ser utilizada para fins secundários como (lavagem de prédios, lavagem de autos, irrigação de jardins, limpeza de banheiros) e a sua canalização deve ser independente dos reservatórios com água tratada (RIO DE JANEIRO, 2004).

No município de São Paulo foi promulgada a Lei nº 13.276 de 04 de janeiro de 2002 (SÃO PAULO, 2002), que define como obrigatória a implantação de sistemas de captação de água em áreas edificadas ou não, que possuam mais de 500 m² de área impermeabilizada. Essas águas armazenadas devem preferencialmente infiltrar-se no solo, ser destinadas para a rede pública de drenagem após uma hora de chuva ou serem utilizadas para outros fins não potáveis evitando assim enchentes.

No artigo 3º da Lei estadual de São Paulo nº 12.526/2007 fica evidente o estabelecimento de três usos para água reservada: a infiltração no solo, lançamento em rede pública depois de uma hora de chuva, e utilização para finalidades não potáveis em edificações. Nesse estado, foi definida a obrigatoriedade de implantação de sistemas de captação de água de chuva e seu condicionamento para obtenção das aprovações e licenças, de competência do estado e das regiões metropolitanas.

A norma técnica da Associação Brasileira de Normas Técnicas N°15.527/2007 (ABNT, 2007) apresenta orientações sobre as águas de chuva captadas nas áreas urbanas. A norma aponta que essas águas devem ser utilizadas para fins não potáveis, além de ser utilizadas por indústrias desde que tratadas adequadamente para os determinados fins. Dentre os parâmetros de qualidade da água para usos não potáveis têm-se coliformes totais e termotolerantes (ausência em 100 mL), cloro residual livre (0,5 a 0,3 mg L⁻¹), turbidez (entre 2 e 5 uT), cor aparente (15 uH) e pH (6 a 8). A norma também recomenda o uso de barreiras físicas como: telas, grades e dispositivos de desvio, para remoção dos resíduos dispostos ao longo do sistema de captação visando a garantia de qualidade de água para consumo para fins não potáveis.

CAPÍTULO 3

3. QUALIDADE DE ÁGUA ARMAZENADA NAS CISTERNAS PARA CONSUMO HUMANO

3.1. Aspectos que interferem na qualidade de água da chuva

No Brasil há vários estudos que avaliaram aspectos gerais da qualidade física, química e bacteriológica da água utilizada para consumo humano, armazenada em cisternas convencionais (BRITO *et al.*, 2006; KATO, 2006, XAVIER *et al.*, 2009). Essas pesquisas identificaram que a qualidade da água pode ser alterada por fatores externos e internos às cisternas.

Como apontado por Gnadlinger (2001) indicando que a água armazenada em cisternas convencionais pode ser afetada principalmente pela falta de barreiras física, como o uso de desvio de primeiras águas de chuva, o uso de bomba manual, o estado de conservação e limpeza das áreas de captação e dutos, higiene na coleta de água.

A superfície utilizada para captação de água de chuva é também um fator que tem influenciado na qualidade de água para consumo humano. Estudos realizados por Fornaro & Gutz (2003) apontam que os compostos presentes na atmosfera podem-se fixar no material de captação em períodos de estiagem, podendo ser lavados durante as chuvas juntamente com fezes de animais presente na área de captação (telhado) e encaminhados para a cisterna, comprometendo a água armazenada para uso potável.

Em relação aos aspectos sanitários, ainda ocorrem muitos problemas em decorrência da instalação de tampa e falta de tela nos extravasores, de forma que é permitido o acesso de poluentes e pequenos animais para água armazenada. E estudos realizados por May (2004) e Anecchini (2005) revelam que o desvio de primeira água não tem sido utilizado adequadamente na eliminação da água captada através da área de captação. Esse dispositivo segundo Nobrega (2011) é de suma importância por assegurar a retenção de partículas em suspensão presente na superfície de captação.

Em seus estudos, Andrade Neto (2004) discutem muito sobre a importância das barreiras sanitárias na garantia da segurança da qualidade de água para consumo

humano. O autor afirma que o desvio de primeira água é considerado como uma barreira física que pode ser realizado manualmente com a retirada dos ductos e ou calhas, ou pode ser automático com instalação de um registro de controle de liberação das primeiras águas captadas.

Pesquisas realizadas pela FUNASA (2005) também discutem sobre a garantia de armazenamento de água em quantidade e qualidade ligada diretamente às técnicas de construção da cisterna. Existem estudos que apontam casos em que algumas cisternas apresentam falhas de construção, como trincas e vazamentos, em algumas situações, levando à perda total da água armazenada. Essas falhas na estrutura podem ser justificadas pelo emprego de areia mais grossa ou mão de obra não qualificada.

Os autores Schuring e Schwientek (2005) e Kato (2006) relataram sobre análises da qualidade de água de chuva armazenada em cisternas, e verificaram que enquanto os parâmetros físico químicos atenderam aos padrões de potabilidade da Organização Mundial de Saúde (OMS), os padrões microbiológicos não estavam de acordo com os valores máximos permitidos, tornando a água imprópria para beber e cozinhar.

Outra problemática que tem sido muito discutida é a questão do abastecimento de água realizado por carro pipa (BRITO *et al.*, 2005, TAVARES *et al.*, 2007, OLIVEIRA *et al.*, 2013). E o uso dessa alternativa é justificado pelo volume de água armazenado de 16 mil litros não atender à demanda referente ao período de estiagem da região, porém muitas vezes água de abastecimento do carro pipa é proveniente de fonte não segura em termos de qualidade para consumo humano. Além disso, Tavares (2009) complementa em seus estudos que o uso dessa alternativa gera preocupações devido ao desconhecimento da qualidade da água distribuída que é utilizada principalmente para beber e cozinhar.

Com relação à qualidade de água em cisterna de polietileno, os estudos ainda são escassos. Lemos *et al.* (2005) verificou a presença de contaminação fecal nas águas das cisternas analisadas, tornando-as impróprias para o consumo humano, caso não houvesse tratamento adequado. Santana *et al.* (2005) estudou a variação do pH e temperatura em cisternas de placas e polietileno, verificando que as cisternas de polietileno apresentaram maiores valores de temperatura interna do que as

cisternas de placa. Dias *et al* (2015) descreveu a insatisfação dos moradores com relação a cisterna de polietileno quanto às características organolépticas da água armazenada. Apesar do pequeno número de entrevistados, eles indicaram leve vantagem da qualidade da água armazenada em cisternas de placas em comparação às de polietileno, em relação às características organolépticas sabor, odor, cor e principalmente temperatura. Shaaban (2007) realizou estudos na Malásia com cisternas de PEAD, com capacidade de 2.500 litros, utilizadas para captação e armazenamento de água de chuva. Ele identificou que as amostras de água apresentaram valores de pH de 6,26 a 6,62 e concentrações de chumbo de 0,05 mg L⁻¹, acima do estabelecido pela OMS (0,01 mg L⁻¹), apresentando confiabilidade duvidosa para uma água utilizada para consumo humano.

Diante do exposto, verifica-se a importância de conhecer o padrão de qualidade de água de chuva para consumo humano em cisternas de polietileno.

3.2. Parâmetros e limites estabelecidos em legislações para acompanhamento da qualidade da água para uso humano

A grande maioria dos instrumentos legais para qualidade de água de chuva disponíveis apresenta um contexto superficial quanto ao aproveitamento de água de chuva, requerendo-se uma legislação mais específica.

No presente estudo, como não há uma norma específica que estabeleça diretrizes de qualidade de água de chuva para consumo humano, utilizar-se-á a Portaria do Ministério da Saúde Nº 2.914 de 12 de dezembro de 2011 (BRASIL 2011) e legislações internacionais da USEPA (2001) e WHO (2002).

Ceballos *et al.* (2009) apontam em suas pesquisas que os primeiros registros sobre tratamento de água para consumo humano são originários da Índia. Entretanto, o uso de água para consumo humano, atualmente é regulamentado em todo o mundo. Por exemplo, a agência ambiental dos Estados Unidos (*United States Environmental Protection Agency* - USEPA) é também uma agência de proteção da água para consumo humano onde o padrão de potabilidade apresenta duas categorias: padrões primários (VMPs) para contaminantes específicos que podem estar presente na água causando efeitos adversos a saúde (*National Primary Drinking Water Regulation – NPDWR*, USEPA, 2001); e padrões secundários para substâncias que podem

provocar efeitos de natureza organoléptica (*National Secondary Drinking Water Regulation – NSDWR, USEPA, 2002B*).

No Brasil os padrões de potabilidade são estabelecidos pela Portaria do Ministério da Saúde 2.914/2011 (BRASIL, 2011). Assim, as águas armazenadas em cisternas para atender usos nobres como beber e cozinhar, que não são submetidas a qualquer tipo de tratamento, também necessitam atender a esta portaria para garantir a segurança do seu uso. Entretanto, a portaria MS 2.914/2011 também tem limitações para o que se pretende neste presente trabalho conforme quadro 1.

Quadro 1- Limites estabelecidos pela Portaria MS 2914/2011

	Substâncias	Limites (VMP)
Orgânicos	Benzeno	5 µg L ⁻¹
	Tolueno	170 µg L ⁻¹
	Etilbenzeno	200 µg L ⁻¹
	Xileno	300 µg L ⁻¹
Inorgânicos	Antimônio (Sb)	5 µg L ⁻¹
	Cromo (Cr)	50 µg L ⁻¹
	Chumbo (Pb)	10 µg L ⁻¹
	Cádmio (Cd)	5 µg L ⁻¹
	Cobre (Cu)	2000 µg L ⁻¹
	Mercurio (Hg)	1 µg L ⁻¹
	Níquel (Ni)	70 µg L ⁻¹
	Estanho (Sn)	-----
	Alumínio	200 µg L ⁻¹
	Zinco (Zn)	5000 µg L ⁻¹
	Ferro (Fe)	300 µg L ⁻¹
	Bário	700 µg L ⁻¹

Essa portaria estabelece os limites de qualidade adequados para consumo humano quanto ao parâmetro físico-químico pH (entre 6,0 e 9,5) mas para a temperatura da água a portaria não estabelece valor máximo permitido, porém esse parâmetro determina vários processos químicos, físicos e biológicos que ocorrem em um sistema aquático (BRASIL, 2011).

A salinidade da água, é refletida pelos valores dos sólidos dissolvidos totais (SDT). Valores até 1.000 mg L⁻¹, atendem as exigências para consumo humano. Acima de 1.000 mg L⁻¹ de STD pode apresentar sabor, e acima de 2.000 mg L⁻¹, a água apresenta gosto salgado, impossibilitando o consumo da mesma (BRASIL, 2011). A salinidade e o STD têm impacto na condutividade elétrica, que representa a quantidade de íons dissolvidos na água a partir de dissolução de substâncias. Quanto maior a quantidade dessas partículas, maior será a condutividade elétrica na água, ou

a capacidade da água de transmitir corrente elétrica (FIORUCCI & BENEDETTI, 2005).

Os parâmetros físicos químicos são essenciais para determinar a qualidade de água e indicar possíveis reações químicas que tenham ocorrido. No presente estudo serão discutidos os padrões estabelecidos pela legislação vigente para a água potável, relativos a parâmetros químicos orgânicos e inorgânicos, auxiliando na abordagem das possíveis reações das espécies químicas quantificadas nas análises realizadas. A portaria MS 2.914/2011 estabelece o padrão de potabilidade para substâncias químicas orgânicas e inorgânicas que representam risco a saúde.

Dentre os hidrocarbonetos de petróleo, os compostos (BTEX - benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno) são considerados os principais contaminantes de água. Segundo Heleno *et al.* (2010). Os BTEX, mesmo em pequenas concentrações, apresentam toxicidade que podem afetar a saúde humana, e essas substâncias são mais difíceis de serem degradadas (TIBURTIUS *et al.* 2004). O xileno, tolueno e etilbenzeno são considerados como constituintes que apresentam propriedade organoléptica, ou seja, apresentam características que podem ser percebidas pelos sentidos humanos BRASIL (2011). O benzeno é reconhecido como o mais tóxico de todos os BTEX, pois trata-se de uma substância comprovadamente carcinogênica (podendo causar leucemia, ou câncer dos tecidos que formam os linfócitos do sangue). A inalação ou ingestão pode causar até mesmo a morte de uma pessoa (BRITO *et al.*, 2005). Diante dessas razões a USEPA estabelece o limite máximo para a concentração de benzeno em água potável de $5 \mu\text{g L}^{-1}$. No Brasil, a portaria MS 2.914/2011 determina que os limites máximos permitidos para benzeno, etilbenzeno, tolueno e xilenos são, respectivamente, de 5, 200, 170 e $300 \mu\text{g L}^{-1}$, para que a água seja considerada potável (BRITO *et al.*, 2005).

Para os compostos orgânicos do grupo dos aldeídos e cetonas, Santana (2016) diz ser comum a presença de compostos do grupo aldeídos em atmosferas urbanas, possivelmente justificadas por emissões primárias de escapamento dos veículos, formadas pela oxidação de aldeídos com radicais OH. Veículos movidos a álcool, produzem altas emissões de aldeídos (formaldeído e acetaldeído) comparando-se com aqueles movidos à gasolina.

A CETESB (2006) apresenta uma descrição dos compostos orgânicos do grupo dos aldeídos e cetonas. O acetaldeído é utilizado na produção do etanol, do ácido acético, na fabricação de espelhos, resinas sintéticas e corantes, sendo considerado uma substância mutagênica e carcinogênica. A acetona, também conhecida, como propanona, com sua ingestão ou contato, causa de irritação aos olhos. O propanal ou propionaldeído, ou aldeído propiônico, utilizado na produção de plásticos, desinfetantes, dentre outros, é de uma substância que pode afetar as vias respiratórias comprometendo a saúde humana. O hexaldeído podem causar irritação no trato respiratório, sistema digestivo e na pele, podendo ocasionar também edema pulmonar grave. Quanto ao butanal ou butiraldeído, ou aldeído butírico, este é utilizado na produção de resinas, plastificantes, aceleradores, bem como na fabricação de aromas sintéticos; e o pentanal ou valeraldeído, ou aldeído valérico, é utilizado na produção de resinas e aceleradores de vulcanização. O benzaldeído, ou aldeído benzóico, é utilizado na síntese de compostos orgânicos e na produção de corantes.

Para os compostos orgânicos do grupo dos aldeídos e cetonas, a portaria MS 2.914/2011 não estabelece valor máximo provável que garanta que a água seja considerada adequada para consumo humano. Porém, segundo a *International Agency for Research on Cancer – IARC* (2006), apenas a presença dessas substâncias na água para consumo humano pode causar risco a saúde, principalmente aldeídos pelo formaldeído que é um composto classificado como classe 2A (substância carcinogênica) e acetaldeído como 2B (possivelmente carcinogênico) (USEPA, 2016).

A USEPA (2001) estabelece limites para compostos do grupo aldeídos e cetonas. A acroleína, do grupo dos aldeídos, é bastante solúvel em água, muito inflamável e polimeriza com facilidade. Trata-se de uma substância muito reativa, o que a torna muito instável. Apresenta o valor máximo permitido para consumo de $3 \mu\text{g L}^{-1}$. A acroleína apresenta toxicidade como vapor, causando irritação respiratória e edema pulmonar. Segundo USEPA (2001) esse composto não possui características de agente cancerígeno, porém, apresenta-se como um agressivo agente mutagênico.

A Organização Mundial de Saúde - OMS (2002) estabeleceu um limite de referência para consumo humano para o formaldeído de $100 \mu\text{g L}^{-1}$, por tratar-se de

uma substância cancerígena, causando risco a saúde humana. Também conhecido como formol, ou aldeído fórmico, esse composto é muito utilizado na fabricação de desinfetantes e plásticos.

Para as substâncias químicas inorgânicas, como é o caso dos metais, a Portaria MS 2914/2011 estabelece padrões para: antimônio (Sb), cromo (Cr), chumbo (Pb), cádmio (Cd), cobre (Cu), mercúrio (Hg), níquel (Ni), Ferro (Fe), alumínio (Al), Zinco (Zn), bário (Ba) por representarem riscos para a saúde humana.

O chumbo é classificado como elemento não essencial, ou seja, não é nutriente necessário para o organismo e é limitado $10 \mu\text{g L}^{-1}$ para que a água seja considerada adequada para consumo humano. Trata-se de uma substância carcinogênica podendo afetar a saúde humano dependendo dos níveis de ingestão. Dentre seus efeitos destacam-se: decréscimo de inteligência, danos no sistema nervoso com déficit nas funções cognitivas e diminuição nas funções sensoriais e nervosas, renais (TAVARES & CARVALHO, 1992).

O cádmio encontra-se na forma catiônica bivalente (Cd^{2+}) no ambiente aquático, sendo utilizado em processos de galvanoplastia, dando brilho e resistência à corrosão aos produtos (MOORE & RAMAMOORTHY, 1984). A legislação estabelece o valor máximo provável para esse metal de $5 \mu\text{g L}^{-1}$ em água. Acima desses valores o cádmio causa efeitos crônicos severos nos pulmões e nos rins.

Para o antimônio a legislação estabelece o valor máximo provável de $5 \mu\text{g L}^{-1}$ para que a água apresente qualidade adequada para o consumo humano. Segundo dados da IARC (1998), o trióxido de antimônio é classificado como possivelmente carcinogênico para o ser humano, indicando uma maior tendência ao desenvolvimento de câncer aos que se expõem a esta substância.

Segundo Bertolo *et al.* (2009) o cromo é encontrado em baixas concentrações em água. O mesmo pode ser solubilizado através de uma reação redox que transforma as espécies de Cr^{3+} (trivalente) em espécies de Cr^{6+} (hexavalente). A forma trivalente é essencial para metabolismo humano, e sua carência causa doenças, Na sua forma hexavalente, é tóxico e cancerígeno (SCHIRMER *et al.*, 2009). O valor máximo provável estabelecido em água para cromo é $50 \mu\text{g L}^{-1}$ para que água apresente qualidade adequada para consumo humano.

O mercúrio na água encontra-se em sua forma catiônica bivalente (Hg^{2+}), podendo se ligar a matéria orgânica e também acumular no sedimento. O mercúrio apresenta propriedade carcinogênica. A contaminação por mercúrio pode se dar por meio de inalação ou ingestão do mesmo, podendo causar problemas no sistema nervoso, fígado e rins (MORGANO *et al.*, 2005). Para esse elemento a legislação estabelece o valor máximo provável de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ para que a água seja considerada adequada para consumo humano.

O níquel é um metal cancerígeno que pode causar reações comuns como gengivites, erupções na pele, dermatite, tonturas, dores articulares, osteoporose e fadiga crônica. A acumulação de níquel no corpo humano através de exposição crônica de levar a fibroses de pulmão, doenças renais e cardiovasculares (LEPRI, 2005). Segundo a legislação vigente o teor de níquel é $70 \mu\text{g L}^{-1}$ para que a água seja considerada adequada para consumo.

O ferro é um elemento essencial, e tem sido discutido em questões envolvendo problemas estéticos relacionados a sabor de ferrugem na água quando encontrado em altas concentrações. Essa substância em quantidades acima do limite ($300 \mu\text{g L}^{-1}$) recomendados pela legislação brasileira podem causar problemas para a saúde. O alto teor de ferro no organismo humano pode ser responsável pela formação de radicais livres, muitos dos quais carcinogênicos, trazendo riscos à saúde humana (NASCIMENTO & BARBOSA, 2005).

Na legislação, o zinco e alumínio apresentam concentrações limites de, respectivamente, $5000 \mu\text{g L}^{-1}$ e $200 \mu\text{g L}^{-1}$. O zinco e o alumínio são metais essenciais para a saúde humana, porém a ingestão dessas substâncias acima da quantidade estabelecida afeta a qualidade da água. Segundo Duarte & Pascal (2000) o zinco é um elemento utilizado na produção de tintas, plásticos e borrachas, o consumo em excesso desse metal pode provocar intoxicação no organismo, resultando em sintomas como vômitos, diarreia e até mesmo lesões respiratórias. Já o alumínio em concentrações acima do permitido pode desenvolver doenças mentais e há hipóteses de que esse elemento representa risco para desenvolvimento a doença de Alzheimer (FERREIRA *et al.*, 2008).

O bário apresenta concentrações limites $700 \mu\text{g L}^{-1}$. Esse elemento é utilizado na fabricação do plástico. Trata-se de um elemento essencial ao ser humano, porém

a sua toxicidade é produzida pelo cátion livre e os compostos muito solúveis são mais tóxicos que os insolúveis, como o sulfato de bário. A principal via de exposição da população geral é a ingestão de água (CETESB, 2012).

Diante das especificações atribuídas aos indicadores de qualidade de água para o consumo humano disposto pelas legislações: brasileira, USEPA e WHO, observa-se que essas substâncias podem comprometer a qualidade da água e afetar a saúde humana em determinadas concentrações. Nota-se que é de suma importância analisar a qualidade da água armazenada em cisternas de polietileno para espécies químicas aqui discutidas.

CAPÍTULO 4

4. POTENCIAIS CONTAMINANTES DE ÁGUA ARMAZENADA EM POLIETILENO

4.1. Constituintes presentes no polietileno

De acordo com Doak (1986) o polietileno é um plástico que apresenta estrutura flexível cujas propriedades são controladas pelas fases amorfa e cristalina. O material polimérico pode ser classificado em termofixos e termoplásticos. O primeiro permanece rígido e não amolece quando aquecido devido às ligações entre moléculas lineares, ou seja, ligações covalentes. Já os termoplásticos são macromoléculas que apresentam coesão intermolecular que é garantida por ligações químicas fracas. Além disso, quando aquecidos se deformam, e ao se resfriar retornam a condição sólida, como exemplo, o polietileno (SPINACÉ & PAOLI, 2005).

De acordo com Lucas *et al.* (2001) embora o plástico seja um material que apresente uma estrutura elementar a base de polímero orgânico sintético, existem constituintes inorgânicos em determinados tipos de plástico que são provenientes dos resíduos catalíticos de sua fabricação, de tintas de impressão ou ainda de aditivos responsáveis pela melhoria das funções do material (SOARES *et al.*, 2005). São diferentes tipos de aditivos, tais como: antioxidantes, estabilizantes, lubrificante que podem ser empregados durante o processo de fabricação para melhoria do desempenho do material plástico, para determinados usos. Segundo Rabello (2000) os materiais plastificantes melhoram a resistência e flexibilidade do plástico, assim como, os estabilizantes, produzidos muitas vezes a base de metais, são usados para evitar a degradação térmica no processamento. Esses elementos químicos moldam o arranjo estrutural da matriz polimérica transformando a constituição dos materiais plásticos para determinados usos. Estas substâncias presentes no material apresentam efeito potencialmente tóxico, causando riscos à saúde humana (LAU & WONG, 2000).

O polietileno é um tipo de plástico muito utilizado na fabricação de recipientes e reservatórios. Coutinho *et al.* (2003) aponta que esse material é parcialmente cristalino, e em condições normais, não são tóxicos, podendo inclusive ser usados em contato com produtos alimentícios. No entanto, certos aditivos inseridos na sua

composição podem comprometer a sua segurança por possíveis processos químicos que pode ocorrer da matriz polimérica para o produto armazenado.

Ainda com base nos estudos de Coutinho *et al.* (2003) os polietilenos são inertes comparado com produtos químicos comuns, devido à sua natureza parafínica e seu alto peso molecular. Dependendo do processo de polimerização são produzidos e comercializados cinco tipos de polietileno:

- Polietileno de baixa densidade (PEBD ou em inglês *LDPE*)
- Polietileno de alta densidade (PEAD ou em inglês *HDPE*)
- Polietileno linear de baixa densidade (PELBD ou em inglês *LLDPE*)
- Polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM ou em inglês *UHMWPE*)
- Polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD ou em inglês *ULDPE*)

No presente estudo a discussão abordará o polietileno de alta densidade (PEAD), material utilizado na fabricação das cisternas de polietileno segundo o fabricante (AQUALIMP, 2014). Além disso, é utilizado para a confecção de recipientes como: reservatórios d'água, baldes e bacias, bombonas, tanques e tambores entre outros (COUTINHO *et al.*, 2003).

O polietileno de alta densidade (PEAD) apresenta cadeias poliméricas lineares, altamente cristalinas e uma outra parte amorfa, conforme a Figura 2.

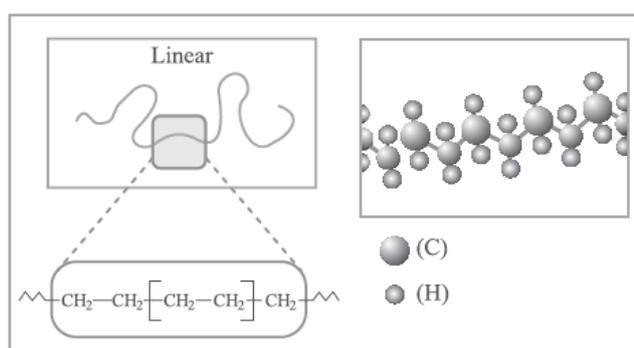


Figura 2 - Representação esquemática do PEAD. Fonte: (Coutinho, 2003)

Spinacé & Paoli (2005) indicam que o PEAD é considerado um termoplástico, ou seja, em determinadas temperaturas podem ser adequadamente moldados. A fase cristalina define a resistência e a outra parte amorfa é responsável pelas propriedades de elasticidade e flexibilidade desse plástico (COSTA, 2014). Sob altas temperaturas, PEAD se dissolve em alguns hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos. Além disso, sob

elevadas temperaturas (acima de 40°C) esse material sofre influência do oxigênio que ataca sua macromolécula. Esse material é ligeiramente permeável a compostos orgânicos, tanto em fase líquida como gasosa (DOAK, 1986).

Garcia *et al.* (2006) apontam que os recipientes de polietileno não são inertes, pois produtos de sua decomposição incluem substâncias como benzeno, alquilbenzeno e outros compostos, semi-voláteis, como cetonas e aldeídos. Também de acordo com IARC (2006) substâncias como o formaldeído considerado um provável carcinógeno, pertencente ao grupo dos aldeídos, podem estar presentes em água potável por lixiviação de constituintes presentes no plástico causando sabor e odor desagradável na água (VERSCHUEREN, 1983). Isso pode ser justificado pelo fato de todas essas substâncias estarem dispersas na base polimérica, podendo entrar em contato direto com líquidos armazenados tornando-se contaminantes transferidos aos produtos acondicionados por processo conhecido como migração (FREIRE, *et al.*, 2008).

Diante dos dados publicados, é de grande importância conhecer as principais propriedades físico-químicas dessas substâncias para identificação do seu comportamento em água.

4.1.1. Compostos carbonílicos

Compostos carbonílicos integram muitos dos produtos químicos sintéticos. Dentro desse grupo encontra-se a categoria dos aldeídos e das cetonas que são compostos com estrutura bem parecida, por apresentarem em comum carbonila (C=O) como grupo funcional. Entre os compostos dos grupos funcionais aldeídos e cetonas encontram-se: formaldeído, acetaldeído, hexaldeído, propionaldeído, benzaldeído, valeraldeído, butiraldeído, acroleína, butanona e acetona (BROWN *et al.* (2002).

A Tabela 1 apresenta para esses compostos, propriedades físico-químicas entre outras.

Tabela 1- Propriedades físico-químicas dos compostos aldeídos e cetonas

Compostos	Estrutura molecular	Nomenclatura	Origem	Solubilidade em água	Ponto de ebulição °C	Pressão de vapor (mm Hg)	Família química	Odor	Constante de Henry (atm.m ³ mol ⁻¹)	Toxicidade
Acetona	C ₃ H ₆ O	Propanona	Resultante da degradação do PEAD	Miscível	56	200 A - 22,7 °C	Acetona	Suave agradável	6,8x10 ⁻⁶	Irritante para olhos, nariz e garganta e pode causar dificuldade respiratória, inalado ou ingerido.
Formaldeído	CH ₂ O	Metanal	Utilizado na fabricação de tintas, vernizes	Miscível	-21	760 A -19,5 °C	Aldeídos	Irritante	-	O formol é tóxico se ingerido, inalado ou tiver contato com a pele. (Carcinogênico e mutagênico)
Acetaldeído	C ₂ H ₄ O	Etanal	Resultante da degradação do PEAD	Miscível	20	760 A -20,2 °C		Frutífero		Irritante aos olhos, nariz e garganta, se inalado ou ingerido. Potencial mutagênico e carcinogênico,
Acroleína	C ₃ H ₄ O	Propenal	Resultante da degradação do PEAD	21,3 g 100ml ⁻¹ de água a 25°C	-	200 A - 17,5 °C		Amargo		Apresenta toxicidade no seu vapor, causando irritação respiratória e edema pulmonar (mutagênico)
Propionaldeído	C ₃ H ₆ O	Propanal	Resultante da degradação do PEAD	21 g 100ml ⁻¹ de água a 25°C	49	269,6 A -21,1 °C		Sufocante desagradável		Irritante aos olhos, nariz e garganta, se inalado ou ingerido causa náuseas ou vômitos.
Valeraldeído	C ₅ H ₁₀ O	Metilbutanal	Resultante da degradação do PEAD	Insolúvel	103	520 A -80,56 °C		Desagradável fraco		Irritante para pele e olhos, inalado ou ingerido
Hexaldeído	C ₆ H ₁₂ O	Hexanal	Resultante da degradação do PEAD	Insolúvel	-	-		Penetrante		Irritante para pele e olhos, inalado ou ingerido.

Fonte: Adaptado: CETESB – Ficha de Informações Toxicológica (2012)

Os aldeídos são compostos orgânicos bem solúveis em água e em solventes apolares. Já as cetonas não se oxidam facilmente e são menos reativas que os aldeídos (MARTINS *et al.*, 2013). Brown *et al.* (2002) acrescentam que os compostos são considerados solúveis em água quando misturados, formando uma solução homogênea.

O processo de solubilidade refere-se à máxima concentração de substâncias químicas dissolvidas numa quantidade definida de água pura e em geral estão na faixa de 1 a 100.000 mg L⁻¹. A solubilidade é muito importante para se entender a possibilidade do contaminante migrar em um meio aquático.

De acordo com a tabela 1 destaca-se que os compostos formaldeído, acetona e acroleína apresentam maior solubilidade em água. Já o hexaldeído e valeraldeído são praticamente insolúveis. Os compostos do grupo cetonas são ainda mais solúveis em água que o do grupo aldeídos. Isso pode ser explicado, pois as cetonas são mais polares que os aldeídos. Os aldeídos mais simples são mais solúveis em água, pois, quanto menor a cadeia carbônica (parte hidrófoba) maior solubilidade. Já os compostos com mais de seis carbonos na sua estrutura molecular, são praticamente insolúveis em água (BROWN *et al.* 202).

As características de solubilidade dos gases em uma solução são estabelecidas pela a *Lei de Henry* que esclarece que a solubilidade de um gás em água depende da pressão parcial do gás exercida sobre o líquido. A constante de proporcionalidade utilizada nessa lei varia com o gás e a temperatura, sendo representada pela *constante de Henry* (BROWN *et al.* 2002). O quadro 2 indica as faixas de volatilidade de acordo com a constante de Henry.

Quadro 2 - Faixas de Volatilidade

Volatilidade	Faixa de valor (atm m ³ mol ⁻¹)
Não volátil	Menor que 3 x 10 ⁻⁷
Baixa volatilidade	3 X 10 ⁻⁷ a 1 x 10 ⁻⁵
Volatilidade moderada	1 X 10 ⁻⁵ a 1 x 10 ⁻³
Alta volatilidade	Maior que 1 x10 ⁻³

Fonte: ATSDR (1992)

A constante de Henry determina o grau de volatilidade de composto químico em uma solução.

4.1.2. *Compostos Orgânicos Voláteis (COVs)*

Neste trabalho serão descritos somente os hidrocarbonetos de petróleo que recebem a designação de BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno). Esses hidrocarbonetos são substâncias pouco polares, conseqüentemente as forças de atração que mantêm suas moléculas juntas são muito fracas. São substâncias geralmente utilizadas em indústrias químicas como matérias-primas para síntese de outros produtos (PHELPS & YOUNG, 2001).

Os BTEX são classificados como compostos orgânicos voláteis de baixo peso molecular, sendo difíceis de serem degradados. Dois deles (benzeno e tolueno) estão entre os que mais facilmente se solubilizam em água, o que lhe confere alta mobilidade. Além disso, apresentam efeito cancerígeno ou tóxico agudo (SILVA, 2002). O benzeno é um composto muito utilizado na produção de borrachas, pesticidas, plásticos e tintas e o etilbenzeno é usado na produção do estireno e polímeros sintéticos. O tolueno é um importante produto químico usado geralmente como um agente de diluição de tintas e como solvente na produção de resinas, colas e óleos. Os xilenos geralmente são usados como solventes em borrachas (LOPES, 2011). A tabela 2 apresenta as propriedades físico-químicas dos BTEX.

Tabela 2- Propriedades físico-químicas dos BTEX

Compostos	Formula Estrutural	Nomenclatura	Uso como solvente	Solubilidade em água (mg L ⁻¹) a 25°C	Ponto de ebulição °C	Pressão Vapor (mm Hg)	Família química	Odor	Constante de Henry (atm.m ³ mol ⁻¹)	Toxicidade
Benzeno	C6H6	Benzol	Produção de plástico	1780	80,1	1,25x10 ⁻¹	Hidrocarbonetos	Odor doce	2,25x10 ⁻³	A inalação, contato, ingestão com a pele pode causar desde tontura, confusão mental e desenvolvimento de câncer.
Tolueno	C7H8	Metilbenzol	Produção de plástico	515	110,6°C	3,75x10 ⁻²		Odor doce	2,74 x10 ⁻¹	Inalação ou ingestão causa irritação nos olhos, nariz e garganta, vomito, dor de cabeça, tontura e problemas respiratórios (nefrotóxicos).
Etilbenzeno	C8H10	Etilbenzol	Tintas	152	136°C	1,25x10 ⁻²		Odor de gasolina	3,58x10 ¹	Inalação ou ingestão causa irritação nos olhos, nariz e garganta, vomito, dor de cabeça, tontura e problemas respiratórios.
Xileno	C8H10	Xileno	Produção de plástico	220	138,3	1,15x10 ⁻²		Odor doce	2,28x10 ⁻¹	Inalação ou ingestão causa irritação nos olhos, nariz e garganta, vomito, dor de cabeça, tontura e problemas respiratórios.

Fonte: Adaptado: CETESB – Ficha de Informações Toxicológica (2012)

As propriedades físico-químicas de maior influência sobre a mobilidade dos hidrocarbonetos são a solubilidade em água, massa molecular, pressão de vapor e a constante de Henry. A pressão de vapor e a constante de Henry são medidas que apontam a tendência de sólidos e ou líquidos volatilizarem e a massa molecular está relacionada diretamente com a solubilidade e densidade dos compostos carbono. Quanto maior a massa molar, maior será a densidade relativa e quanto maior solubilidade das moléculas maior será a dispersão em água (SCHWARZENBACH *et al.*, 1993).

Quando a pressão de vapor é alta, ou seja na faixa de valores igual ou maior a 10^{-3} mm Hg, o poluente apresenta tendência a baixa solubilidade em água e alta volatilização. Ou seja, para os compostos BTEX a solubilidade em água é muito baixa, devido aos seus altos índices de volatilização. Além disso, analisando a constante de Henry para esses compostos na tabela 2, observa-se que esses compostos apresentam uma alta volatilidade com constantes maiores que 1×10^{-3} atm m³ mol⁻¹. A volatilidade é uma medida da tendência do composto sair da fase dissolvida na água para a atmosfera. Valores acima de 1×10^{-3} atm m³ mol⁻¹ indica alta volatilidade. Além disso, a presença desses compostos em água pode ser influenciada pela concentração de oxigênio dissolvido, sendo que menores concentração de oxigênio no meio, maior será a persistência do BTEX.

4.1.3. Metais

Os metais são elementos compostos inorgânicos não frequentes na forma solúvel nas águas, mas estão presentes em colóides em suspensão ou fixados em partículas orgânicas. De acordo com Santana (2010) esses elementos podem apresentar fonte potencial de poluição da água, pois mesmo em baixas concentrações possuem propriedades prejudiciais como a bioacumulação.

No presente estudo iremos discutir sobre os metais: ferro (Fe), Alumínio (Al), níquel (Ni), chumbo (Pb), cádmio (Cd), cromo (Cr), zinco (Zn), cobre (Cu) e bário (Ba). A tabela 3 apresenta as propriedades físico-químicas dos metais em estudo.

Tabela 3 - Propriedades físico-químicas dos metais

Elementos	Símbolo	Uso industrial	Influência do pH na solubilidade	Família química	Efeito Toxicidade
Ferro	Fe	Tintas	Alta q pH>6,5	Metais	Causa sabor desagradável na água e formação de bactérias ferruginosas nocivas.
Alumínio	Al	Aditivos ignífugos para reduzir inflamabilidade de polímero	Baixa a pH entre 5,5 e 6,0		Considerado neurotóxico. Seu acúmulo do mesmo no homem tem sido associado ao aumento de casos de demência senil do tipo Alzheimer.
Níquel	Ni	Tintas	Alta a pH ácido		Em altas doses, afeta nervos cardíacos e sistema respiratório. Pode causar dermatites em pessoas sensíveis. Carcinogênico. Podendo causar morte de peixes por asfixia. Em concentração de $\geq 1,0$ mg/L é tóxico aos organismos de água doce quando em baixos valores de pH.
Chumbo	Pb	Tintas	Alta a pH ácido influência na solubilidade		Tontura, irritabilidade, dor de cabeça, perda de memória, anorexia, náusea, vômitos, dores abdominais, paralisia, confusão mental, distúrbios visuais, anemia e convulsões. Em crianças, o chumbo provoca retardamento físico e mental. Em adultos são comuns problemas nos rins e aumento da pressão arterial.
Cádmio	Cd	Fabricação de plásticos e tintas.	Alta a pH entre 5,0 e 7,0		Elevado potencial tóxico mesmo em concentrações relativamente baixas. Tem efeito cumulativo em organismos aquáticos, possibilitando sua entrada na cadeia alimentar. Provoca disfunção renal, hipertensão, arteriosclerose, inibição no crescimento, doenças crônicas em idosos, câncer e destruição dos testículos.
Cromo	Cr	Tintas	Na forma hexavalente é solúvel a pH ácido		Na forma hexavalente é tóxico e cancerígeno.
Zinco	Zn	Aditivo utilizado no plástico	Alta a pH ácido		O consumo de grandes quantidades do metal, seja por água, alimentos ou suplementos nutricionais, pode afetar a saúde. A ingestão aguda de altas doses pode provocar cólicas estomacais, náuseas e vômitos. A ingestão de altas doses por vários meses pode causar anemia, danos ao pâncreas, e lesões respiratórias.
Bário	Ba	Presente no usado como material de enchimento em plásticos.	Alta a pH ácido		A ingestão de altas quantidades de compostos de bário solúveis em água ou no conteúdo estomacal pode causar alterações no ritmo cardíaco e paralisia, e levar a óbito se não houver tratamento.
Cobre	Cu	Tintas	Alta a pH ácido		Segundo pesquisas é necessário uma concentração de 20 mg L^{-1} de cobre ou um teor total de 100 mg L^{-1} por dia na água para produzirem intoxicações humanas com lesões no fígado. Na água, concentrações acima de 1 mg L^{-1} podem ocasionar sabores desagradáveis.

Fonte: CETESB – Ficha de Informações Toxicológica (2012)

O potencial redox também influencia a solubilidade dos metais. Quando reações de oxidação estão envolvidas, a solubilidade de metais aumenta com a redução do pH. Porém, em condições de redução, a solubilidade de metais é maior em valores de pH mais altos. As mudanças nas condições de oxirredução podem promover a solubilização dos metais em ambiente aquático (KIEKENS, 1983).

4.2. Estudo de vias de contaminação

Segundo Arvanitoyannis & Bosnea (2004) o material polimérico utilizado no armazenamento de líquidos ou alimentos pode conter aditivos em sua base polimérica possibilitando contaminação dos produtos armazenados por um processo denominado de migração. Esse processo corresponde a transferência de substâncias dos materiais do recipiente plástico para líquido ou alimento armazenado por difusão, ou transferência de massa de um ponto de maior concentração para menor concentração, causados por um gradiente não nulo de concentração da substância (ROSA, 2008).

Também, Coltro & Machado (2011) apontam que ocorre migração de aditivos para líquidos ou alimentos acondicionados em embalagens plásticas, podendo resultar em alterações de cor, sabor, odor, textura e outros. Esse processo depende diretamente de variações de tempo de armazenamento e temperatura. Além do mais, outros fatores como espessura do recipiente e área da superfície de contato também tem influenciado de forma direta no processo de migração de substâncias químicas presentes na matriz polimérica de determinados recipientes plásticos, para os produtos armazenados (ALVES, 2009).

Conforme Rosa (2008), pode haver metais presentes em determinadas camadas de recipientes plásticos, devido à presença de resinas ou adesivos, sendo que estas substâncias não estão quimicamente ligadas às macromoléculas poliméricas e podem mover-se livremente dentro da matriz polimérica, possibilitando o contato com os produtos armazenados através de reações químicas. Similarmente, Alves (2009) descreve em seu trabalho que o aditivo plastificante inserido no material polimérico altera o seu comportamento mecânico, pois reduz a dureza do produto. Essas substâncias tem baixo peso molecular e geralmente não estão quimicamente conectados a matriz polimérica, facilitando o processo de migração para os produtos armazenados.

4.3. Métodos de análise para identificação de contaminantes da água

Para identificação de substâncias que migram, em diferentes matrizes são utilizados métodos analíticos como cromatografia, de vários tipos. Essa análise trata da separação físico-química de constituintes de uma mistura, podendo ser utilizado para a identificação de compostos, por comparação com padrões previamente medidos (DEGANI *et al.*, 1998).

As técnicas cromatográficas mais utilizadas são: Cromatografia Iônica (IC) com detecção condutimétrica e auto supressão, cromatografia gasosa (GC) e a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC do inglês) ou CLAE. Os métodos cromatográficos podem ser utilizados separadamente ou em conjunto com outros métodos de análises, dependendo das substâncias a serem separadas ou identificadas (GOULART, 2012).

Segundo Marques (1999) para determinação de espécies catiônicas é utilizada cromatografia de íons que inclui processos cromatográficos envolvendo diferentes mecanismos de separação (troca iônica, partição, exclusão de íons) por um processo rápido e de alta eficiência, sendo a resposta visualizada por detector online, facilitando a determinação de espécies iônicas.

Para determinação de compostos orgânicos é muito utilizada, a cromatografia gasosa (GC). As amostras de água são vaporizadas. No processo, a fase móvel é um gás e a fase estacionária pode ser um líquido suportado por sólido em uma coluna, na qual ocorre a retenção das substâncias analisadas, por adsorção. A fase móvel serve apenas para transportar o composto através da coluna não reagindo com as moléculas das substâncias em análise (SKOOG *et al.*, 2006). Essa técnica oferece resultados precisos, e consiste na separação de mistura volátil. A amostra vaporizada passa por uma coluna, onde ocorre a separação dos componentes da mistura, obtendo-se por fim um cromatograma apresentando a separação das espécies químicas (FERNANDES, 2010).

Tendo em vista de alcançar melhorias na detecção com a cromatografia gasosa buscou-se a junção dessa análise com a espectroscopia de massa. Essa combinação é conhecida como CG-MS. As amostras provenientes do CG na forma de vapor são transportadas por elétrons e quebradas, formando íons com cargas positivas ou

negativas, e partir da diferença de cargas é possível separá-los. Com a separação dos íons é possível criar um gráfico produzido pelo sistema de dados (SKOOG *et al.*, 2006).

Segundo Skoog (2006) o método de espectroscopia de massa de diluição isotópica com fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) utilizado para determinação de metais, é empregado na leitura de estruturas moleculares na determinação qualitativa e quantitativa de compostos orgânicos e inorgânicos. O plasma do (ICP) é um dispositivo no qual ocorre o processo de vaporização e ionização das partículas de vapor da amostra que permite a análise de soluções aquosas. O dispositivo MS funciona para a detecção de íons gerados pelo ICP. Para o caso das substâncias inorgânicas essa técnica detecta a sua composição elementar e isotópica (MATTHEWS, 2006).

Geralmente há muita dificuldade na identificação das substâncias (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), pelas características voláteis e baixa concentração. Afim de aprimorar a técnica da cromatografia gasosa, que apresenta baixa detecção na identificação de substâncias instáveis, é introduzida a técnica de *headspace*, que é eficiente para analisar compostos de baixa concentração (LOPES, 2011). O *headspace* é uma técnica para extração de compostos voláteis de amostras, procedimento muito utilizado para pré-concentrar compostos voláteis em baixas concentrações (GABATO & LANÇAS, 2001). Esse processo é utilizando empregando-se um sistema fechado aquecido, onde o vapor liberado/extraído da matriz a partir do aquecimento da amostra é introduzido em um cromatógrafo a gás (FRANZ *et al.*, 2004).

Nerin *et al.* (2002) identificaram a migração de compostos orgânicos BTEX, do plástico para o produto armazenado, utilizando técnica de CG-MS para análise de espécies químicas instáveis. Também Welle *et al.* (2002) através da cromatografia gasosa associada ao processo de *headspace* identificaram a migração de compostos voláteis em recipientes de polietileno de baixa e alta densidade.

A cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) ou CLAE é utilizada na separação de espécies químicas orgânicas e inorgânicos, envolvendo uma fase móvel líquida e uma fase estacionária com pequenas partículas sólidas (SKOOG, 2006). A cromatográfica líquida de alta eficiência (CLAE) é um método caracterizado pela sua

sensibilidade, na determinação e adequação à separação de espécies termicamente instáveis. Para análise de aldeídos e cetonas é utilizado o procedimento cromatografia em fase líquida, utilizando DNPH (Dinitrofenil-hidrazina), um agente derivatizante utilizado com frequência na determinação de aldeídos e cetonas, tanto para amostras líquidas como gasosas (JUCHEM, 2013). Esse derivatizante melhora a sensibilidade do método CLAE, pois os compostos carbonílicos são termicamente instáveis. É realizada uma reação química entre DNPH e as espécies carbonílicos formando a hidrazona que apresenta uma estrutura semelhante aos compostos cetonas e aldeídos (SKOOG, 2006).

Freire *et al.* (2008) em suas análises identificaram a presença de compostos: aldeídos e cetonas, provenientes de aditivos inseridos na base polimérica de recipientes de polietileno, como solventes residuais de tintas e outros. Rosa (2008) identificou que como aldeídos e cetonas também são resultantes da degradação do material polimérico, concordando que podem migrar para os produtos armazenados em recipientes plásticos.

Machado (2010) identificou-se a presença de acroleína em cachaça armazenada em bombonas de polietileno de alta densidade, através de análises físico-químicas e cromatográficas em fase líquida de alta eficiência (HPLC).

Soares (2008) detectou a presença de Cd em recipientes nacionais de PET e PEAD. Os compostos de Cd são utilizados como pigmentos e agentes estabilizantes em alguns tipos de plástico, em vários países da Europa. Também elementos tóxicos foram detectados em um grande número de recipientes de PEAD. Os elementos tóxicos como Cr, As, Cd, Co, Cr e Sb foram detectados em recipientes analisados de PEAD que eram utilizados para armazenar alimentos aquosos (leite, suco), confirmando a presença de contaminantes na matriz polimérica.

Al Malack (2001) usando material de PVC identificou que parâmetros de qualidade de água, tais como o pH da água, a temperatura, e sólidos totais dissolvidos (TDS) podem influenciar no processo de contaminação de substâncias inorgânicas como Pb, Sb, Ca, Cd, Ba. As mesmas são inseridas no PVC com função de estabilizantes para melhorar propriedade do material polimérico, que em determinadas temperaturas pode sofrer decomposição ou se desintegrar.

Além disso, pode-se utilizar a técnica de ICP OES (espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente) para determinação desses elementos. Essa técnica tem sido muito utilizada por apresentar sensibilidade e precisão nas análises e se tratar de método simples de detecção de metais (SOUZA *et al.*, 2006), possibilitando também a determinação multielementar com alta frequência analítica. O plasma é um gás parcialmente ionizado produzido por gás parcialmente inerte (argônio) seguido por aquecimento em uma tocha de quartzo. Os átomos de argônio que são introduzidos no plasma sofrem colisão com as partículas presente no plasma e aumenta a temperatura; esse aquecimento garante o processo de ionização dos elementos presentes (Cienfuegos & Vaitsman, 2000).

Com base nos estudos realizados verifica-se que substâncias existentes na matriz polimérica provenientes da adição de compostos usados para melhoria da propriedades dos materiais poliméricos, podem comprometer a qualidade do produto armazenado nesses recipientes. Diante das discussões levantadas verifica-se a importância de investigar a garantia de armazenamento de água em cisternas de polietileno para consumo humano.

CAPÍTULO 5

5. METODOLOGIA

Para alcançar os objetivos desta pesquisa o trabalho foi realizado duas etapas. Na primeira foi caracterizado o uso de cisternas de polietileno no armazenamento de água de chuva para consumo humano, na área de estudo. Para isso utilizou-se questionários e levantamento de informações em órgãos públicos locais. As informações obtidas serviram para descrição do cenário local das comunidades quanto ao uso das cisternas de polietileno.

Na segunda etapa, após a identificação das características do material da cisterna, realizou-se a coleta de amostras de água para investigação da presença de substâncias químicas (compostos carbonílicos do grupo aldeídos e cetonas, compostos orgânicos voláteis, e metais) provenientes da migração dos compostos da matriz para a água armazenada. A análise da água utilizou métodos como cromatografia e espectroscopia de emissão ótica. A seguir os teores das substâncias químicas quantificadas na água foram comparadas aos limites de potabilidade exigidos, pelas legislações nacional (Portaria do MS 2.914/2011) e internacional (USEPA - *United States Environmental Protection Agency, 2001* e também OMS, Organização Mundial de Saúde, 2002).

5.1. Descrição da área de estudo

O semiárido na Bahia abrange 265 municípios distribuídos em 391 mil km², cerca de 2/3 do Estado, com aproximadamente 7 milhões de habitantes, dos quais 53% em áreas urbanas (Figura 3).

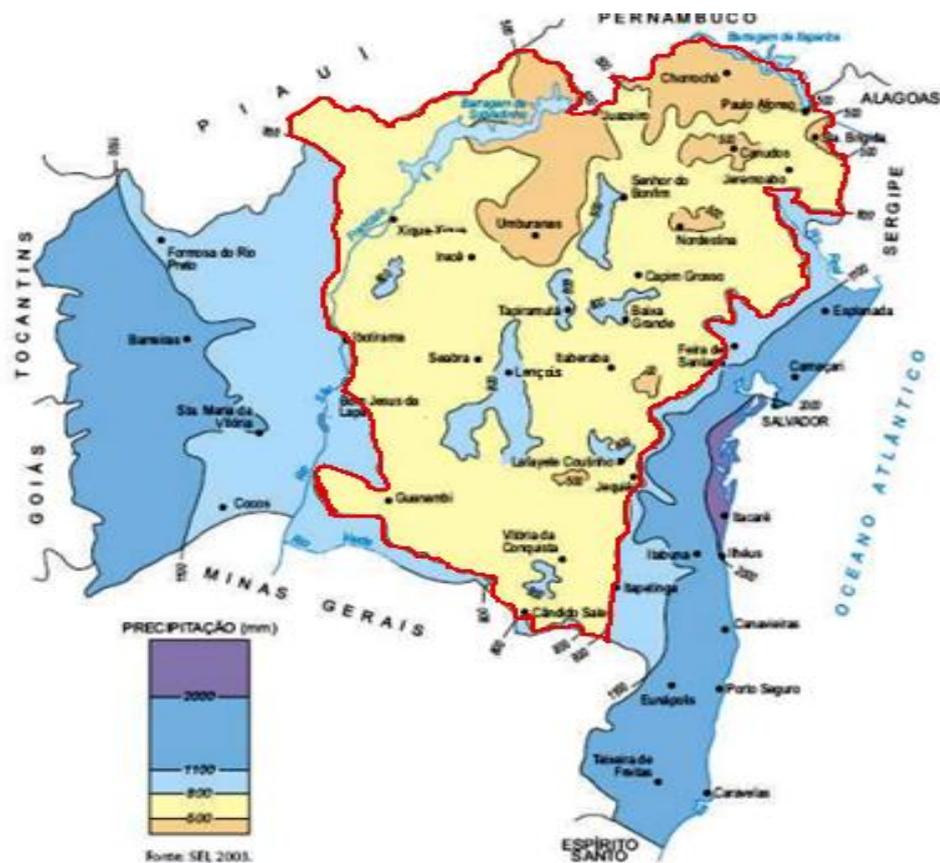


Figura 3 - Municípios localizados no Semiárido baiano. (SEI, 2003)

O Semiárido baiano, mostrado na Figura 3 e identificado pela linha vermelha, fica localizado ao norte do estado da Bahia, ocupando cerca de 70% da sua área total (IBGE, 2010). Com relação aos índices pluviométricos, estes variam entre 600 mm e 800 mm anuais (médias abaixo de 800 mm), porém não apresentam uma regularidade; as chuvas anuais normalmente se concentram-se em dois ou três meses (EMBRAPA, 2011). Com índices de evapotranspiração potencial (acima de 1.000 mm); temperaturas médias anuais acima de 24° C até 26° C, caracterizando o clima seco predominante na maior parte do interior do Estado da Bahia. O bioma predominante da região é a caatinga.

A hidrografia da região é evidenciada por cursos d'água intermitentes que têm vazão apenas em períodos de chuva. Apenas alguns rios de maior porte se destacam como rios perenes como: rio São Francisco, rio Pardo, rio de Contas, rio Paraguaçu e rio Itapicuru (SEI, 2011).

A escassez hídrica da região é caracterizada geralmente pelo baixo volume das águas provenientes das chuvas, como em todo semiárido, dificultando muitas vezes o abastecimento de água para consumo humano.

O município de São Domingos está inserido no Território de Identidade do Sisal com área de 21.256,50 Km² sendo composto por 20 municípios: Cansanção, Itiúba, Monte Santo, Nordestina, Valente, Barrocas, Biritinga, Queimadas, Quijingue, Serrinha, Teofilândia, Conceição do Coité, Ichu, Lamarão, Retirolândia, Santaluz, Araci, Candeal, São Domingos e Tucano (RELATÓRIO TECNOLOGIAS SOCIAIS DE USO EFICIENTE DE ÁGUA PARA AGRICULTURA FAMILIAR NO SEMIÁRIDO FAPESB, 2013). A população total do território é de 582.331 habitantes, dos quais 333.149 vivem na área rural, o que corresponde a 57,21% do total (SIT, 2015).

Dos vinte e quatro territórios definidos pela SEI, o território do Sisal apresenta o terceiro mais crítico Índice de Desenvolvimento Humano (IDH-M 0,589). Além disso, é classificado como o quarto território com o maior indicador de mortalidade infantil em 2000 (59,5 óbitos de crianças com menos de um ano de idade, por mil nascimentos) e o PIB do território de identidade do sisal corresponde a apenas 2% do Produto Interno Bruto - PIB da Bahia (EMBRAPA, 2011).

5.1.1. Município de São Domingos

O município de São Domingos situa-se a 250 km de Salvador, sendo o acesso para essa cidade efetuado pelas rodovias pavimentadas BR-324, BR-116 e BA- 409 num percurso total de 252 km. A sede municipal tem altitude de 310 metros e coordenadas geográficas 11°29'00" de latitude sul e 39°31'00" de longitude oeste (CPRM, 2005).

Está localizado na região de planejamento do nordeste do estado da Bahia (SEI, 2011), limitando-se a leste com o município de Retirolândia, a oeste com Gavião, a sul com Nova Fátima e Conceição do Coité, e ao norte com Santa Luz e Valente como mostrado na Figura 4 (SEI, 2015).

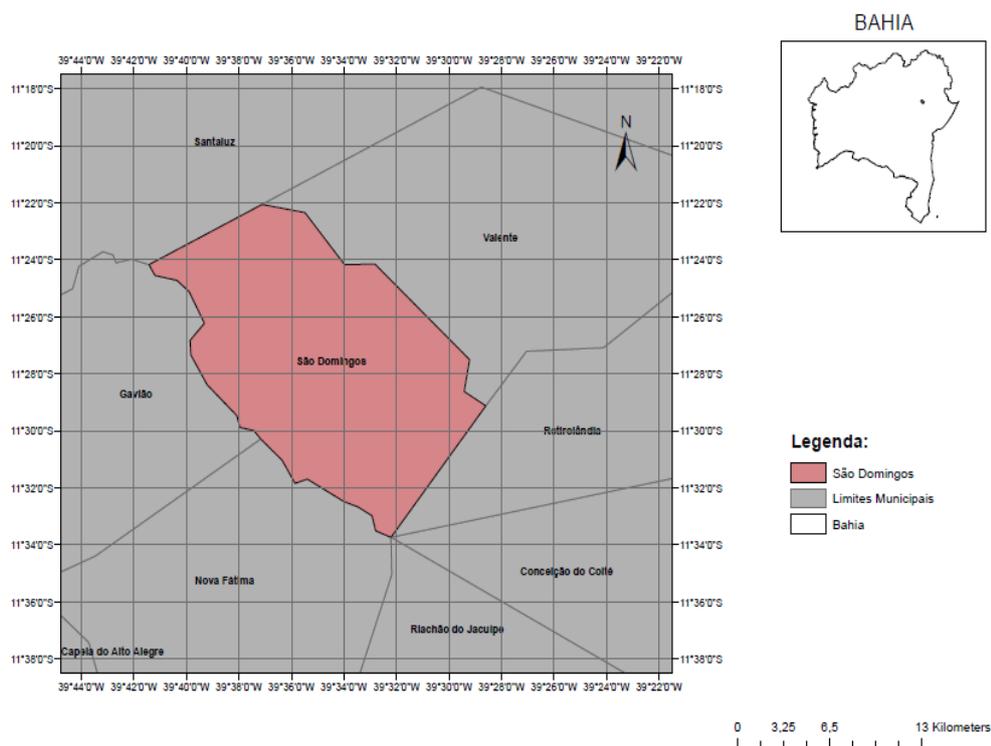


Figura 4 - Município de São Domingos

5.1.1.1. Aspectos Socioeconômicos

Segundo SEI (2015) a área municipal é de 326,948 km². A população total é de 9.226 habitantes, sendo 5.916 residentes na zona urbana e 3.310 na zona rural, com uma densidade demográfica de 28.22 hab/km².

O abastecimento de água é feito pela Embasa, sendo que 45,1% dos domicílios possuem acesso a água encanada. De acordo com SIAB, 54,4% dos domicílios estão ligados a rede pública de esgoto, correspondendo a 5.852 residências, porém a principal fonte de abastecimento de água são as cisternas, que são utilizadas particularmente para armazenar água para beber e cozinhar (RELATÓRIO TECNOLOGIAS SOCIAIS DE USO EFICIENTE DE ÁGUA PARA AGRICULTURA FAMILIAR NO SEMIÁRIDO FAPESB, 2013).

A zona rural de São Domingos é dominada por propriedades de pequeno e médio porte. Determinadas comunidades apresentam organização de moradias dispersas impossibilitando a distribuição de água para abastecimento. A maior parte das casas não tem banheiro ou qualquer outra instalação hidráulica (RELATÓRIO TECNOLOGIAS SOCIAIS DE USO EFICIENTE DE ÁGUA PARA AGRICULTURA FAMILIAR NO SEMIÁRIDO FAPESB, 2013).

Segundo CPRM (2005) o município está inserido na área do “Polígono das Secas”. São Domingos apresenta, dentre suas características, irregularidade na distribuição pluviométrica durante o ano (média pluviométrica anual local entre 400 a 600 mm) ocasionando a ausência de estação chuvosa definida; temperatura média anual em torno de 24,0°C (máxima 29,2°C e mínima de 20,2°C).

5.1.1.2. Hidrologia

O município está localizado na bacia do rio Paraguaçu, às margens do seu afluente, o rio Jacuípe, inserido na Mesorregião Geográfica do Nordeste Baiano, Território de identidade do Sisal (SEI, 2011). O conjunto de fatores climáticos apresentados na região impede a formação e escoamento da rede de drenagem, com regimes, na sua maioria, do tipo intermitente.

Por falta de estação meteorológica na área em estudo, recorreu-se aos dados pluviométricos das estações circunvizinhas, cujas séries históricas estão disponíveis no banco de dados do Instituto Nacional de Meteorologia (INEMET) e Agência Nacional de Água (ANA). A Tabela 4 apresenta a série de dados de precipitação total média mensal (mm) e o total anual das estações de Valente, período (1933-2000); Santa Luz (1958-1987) e Serrinha (1961-1990) e uma relação entre as precipitações de Serrinha e Valente.

Tabela 4 - Precipitação total média mensal (mm) nas estações próximas a São Domingos

	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez	Total
Valente	43,9	53,9	48,1	49,9	45,3	32,7	40,3	23,5	19,3	27,5	70,5	57,3	512,2
Santa Luz	50,6	85,1	82,3	73,2	50,1	63	34,8	23,1	14,6	30,9	55,5	54,2	617,4
Serrinha	82,2	80,4	102,8	84	108,8	95,2	79,8	54,6	37,6	50	65,3	101,7	942,4
Média	58,9	73,13	77,7	69,03	68,06	63,6	51,6	33,7	23,8	36,1	63,7	71,0	690,6
$P_{Serrinha}/P_{Valente}$	1,9	1,5	2,1	1,7	2,4	2,9	2,0	2,3	1,9	1,8	0,9	1,8	1,8
$P_{Serrinha}/P_{Sta.Luz}$	1,6	0,9	1,2	1,1	2,2	1,5	2,3	2,4	2,6	1,6	1,2	1,9	1,5

Fonte: INEMET (2015)

A Figura 5 extraída do *Google Maps* mostra a posição relativa dos três municípios e aproximada das três estações meteorológicas.

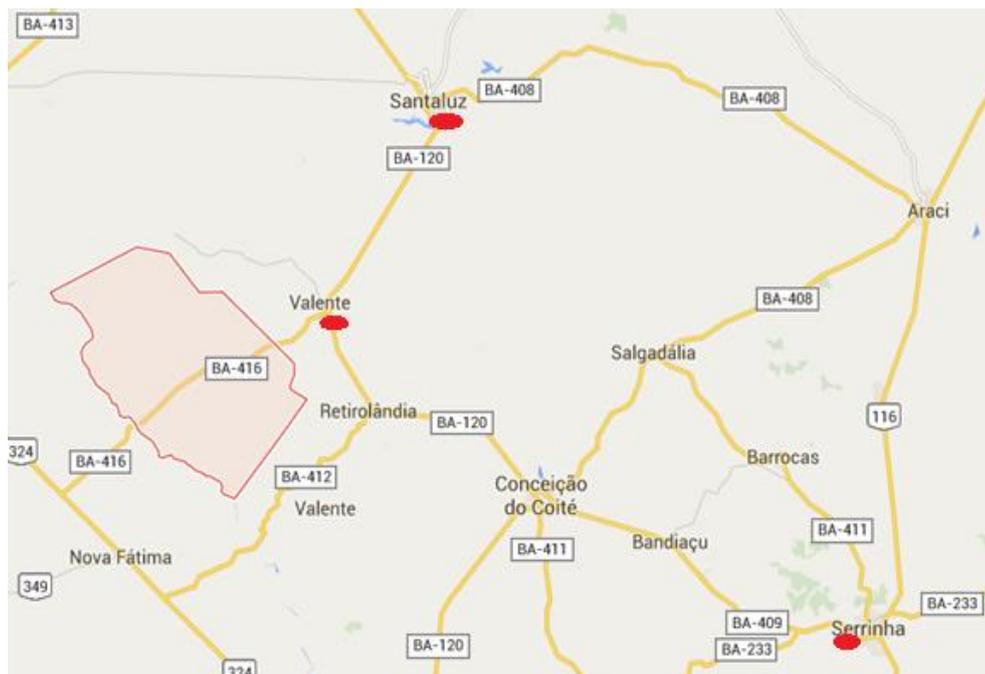


Figura 5 - Posição relativa dos três municípios. (Google Maps, 2016)

Embora o município de Valente seja o mais próximo de São Domingos, serão utilizados dados climatológicos de evaporação, temperatura e evapotranspiração obtidos na estação (83190) de Serrinha, por ter série de dados mais representativa, ou seja apresenta dados mais consistente que a estação de Valente que possui na serie de dados de chuva muitas falhas. Os dados gerados para caracterização da chuva das estações de Valente (a mais próxima de São Domingos) no período (1933-2000) e Santa Luz no período (1958-1987), não serão utilizados por apresentarem falhas nos registros.

A Tabela 4 mostra que as precipitações médias mensais em Serrinha, estação que tem código INEMET 83190, são aproximadamente o dobro da precipitação em Valente e em Santa Luz, para todos os meses do ano. Provavelmente, por estar mais próxima do litoral, a estação de Serrinha apresenta os maiores valores de precipitação.

Segundo os dados do INEMET (2015) para Serrinha, no período entre 1961-1990, a precipitação média anual é de 990 mm. Cerca de 30% da precipitação tende a acontecer entre os meses de fevereiro a abril. Não há registros de evapotranspiração no banco de dados. Desta forma foram realizados cálculos com o método de Thornthwaite utilizando dados de temperatura média disponível no banco do INEMET para a estação de Serrinha, no período entre 1961-1990. Os maiores valores de

evapotranspiração foram nos meses de verão pois a evapotranspiração potencial leva em consideração a transpiração das plantas, que é superior nos meses de verão.

O gráfico 1 mostra o balanço hídrico na estação de Serrinha, com os dados de precipitação e evapotranspiração, onde se evidencia que entre os meses de agosto a janeiro ocorre o período de déficit hídrico na região.

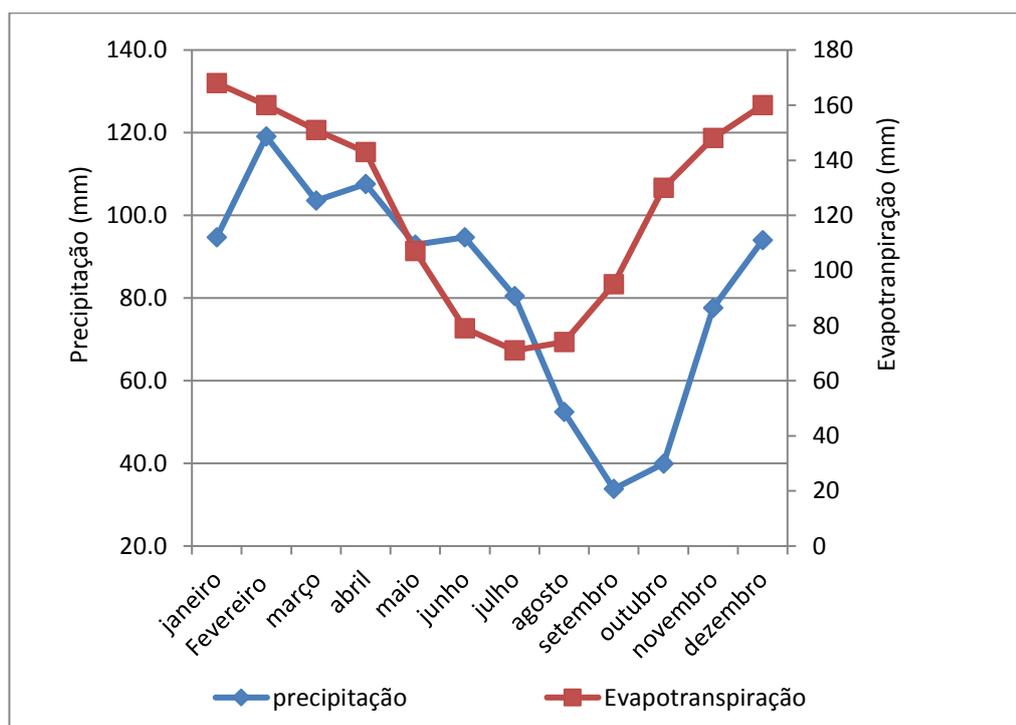


Gráfico 1 - Balanço Hídrico - Estação Serrinha (1961-1990)

Com base no Gráfico 1, as maiores temperaturas ocorrem entre os meses janeiro a maio, e novembro a dezembro, pois nestes períodos ocorrem a maior evapotranspiração. A temperatura média anual é da ordem de 25 °C. Maiores temperaturas podem influenciar ainda mais os processos químicos entre a água e o material usado na fabricação das cisternas.

5.2. Descrição das comunidades estudadas

As comunidades de Sítio Novo e Ouro Verde estão localizadas a 13 km da sede de São Domingos (Figura 6), apresentando condições críticas de abastecimento de água. Ambas utilizam água armazenada em cisternas como forma alternativa de abastecimento.

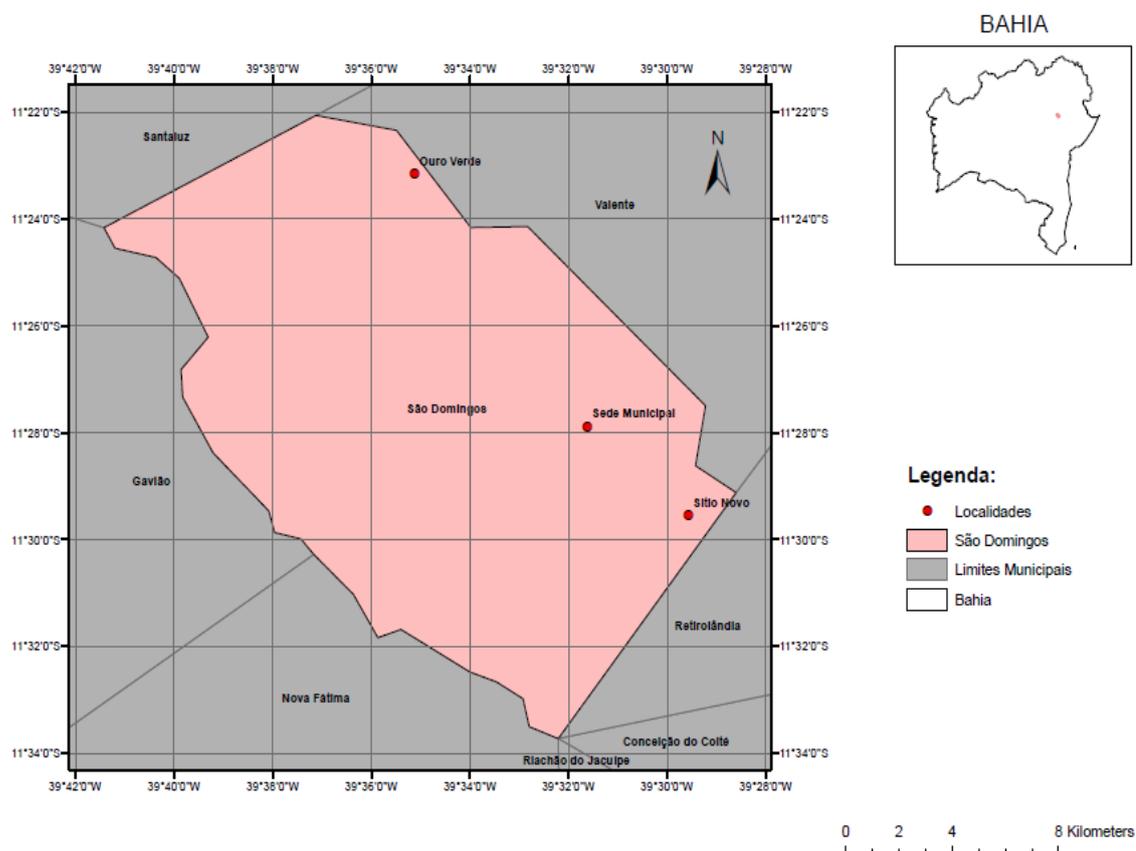


Figura 6- Localização das Comunidades estudadas, 2015

5.2.1 Comunidade de Sítio Novo

A comunidade de Sítio Novo apresenta uma população formada por 100 famílias, compostas por aproximadamente 3 a 4 membros, que residem em casas de alvenaria localizadas próximas da escola municipal e de uma igreja católica localizada no centro da comunidade.

Sítio Novo possui uma rede de abastecimento de água tratada que funciona com distribuição tipo rodízio. Como alternativa para abastecimento de água, a maioria dos moradores utilizam cisternas para o armazenamento de águas de chuva. Também há uma rede de esgotamento sanitário que não atende todas as residências.

5.2.2 Comunidade Ouro Verde

A comunidade de Ouro Verde apresenta uma população de 212 famílias compostas por aproximadamente de 2 a 4 membros, sendo que a maioria dos

moradores apresenta o primeiro grau incompleto de escolaridade. Possui uma escola municipal que atende aos estudantes até o ensino primário.

Nessa comunidade todas as residências estão conectadas a rede de abastecimento de água da EMBASA, enquanto algumas residências encontram-se conectadas a uma pequena rede de esgotamento sanitário. Os moradores contam também com um açude próximo as residências, sendo utilizado para fins menos nobres (RELATÓRIO TECNOLOGIAS SOCIAIS DE USO EFICIENTE DE ÁGUA PARA AGRICULTURA FAMILIAR NO SEMIÁRIDO FAPESB, 2013).

5.3. Primeira etapa da pesquisa

Foi realizado o diagnóstico *in situ* das cisternas de polietileno nas comunidades rurais pertencentes ao município de São Domingos, identificando a quantidade das cisternas existentes, suas características físicas, programa de implantação, ano de implantação e uso da água armazenada nessas cisternas. Os dados foram obtidos através de informações disponibilizadas pelos órgãos públicos municipais e questionário aplicado durante as visitas em campo.

Na visita à campo foi também identificada a insatisfação por parte dos moradores referente às características da água armazenada nas cisternas de polietileno. Durante as visitas, os usuários alegaram que água estocada nessas cisternas apresentavam odor e gosto desagradável e que evitavam consumir a água para beber e cozinhar por não se sentirem seguros. Segundo o órgão público muitos moradores buscavam outras alternativas de consumo de água para beber e cozinhar e até mesmo regrediam para fontes menos seguras, como utilizar água bruta armazenada em açudes ou barreiros comunitários.

5.3.1 Caracterização do uso de cisternas de polietileno para armazenamento de água para consumo humano

O APÊNDICE A apresenta os dados coletados nos órgãos públicos do município de São Domingos, como a Secretaria de Agricultura e Meio Ambiente, para identificar o cenário referente ao uso de cisternas nas comunidades rurais do município de São Domingos, os tipos de cisternas existentes, bem como a caracterização do uso de cisternas de polietileno nas comunidades.

A seleção das comunidades para estudos (Ouro Verde e Sítio Novo) foi feita com base nas condições críticas de abastecimento de água e existência e uso de cisternas de polietileno para captação e armazenamento de água para consumo humano (Figura 7).

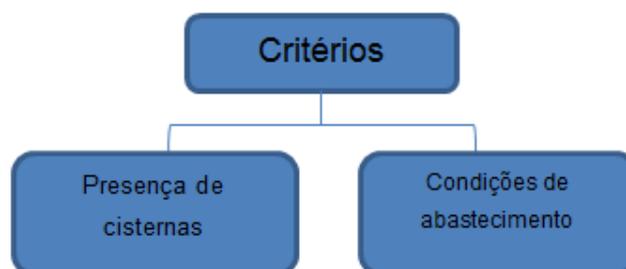


Figura 7 - Critérios para seleção das comunidades

O APÊNDICE B apresenta o questionário piloto que foi desenvolvido neste trabalho e aplicado em 254 residências das comunidades Sítio Novo e Ouro Verde pertencente ao município de São Domingos, para a identificação dos principais fatores como o uso da água armazenada nas cisternas, período de implantação das mesmas, condições estruturais das cisternas e existência de alguma inadequação. O questionário foi constituído de questões do tipo objetivas e de questões para observações técnicas por parte do entrevistador. Foram também realizados registros fotográficos durante a aplicação dos questionários como forma de demonstração do objeto em estudo.

A partir da análise das legislações (APÊNDICE B) recomendadas são do Conselho Nacional de Saúde, observou-se que não há diretrizes para a aplicação de questionários técnicos sem correlação com saúde humana, como os que foram aplicados nas comunidades em estudo.

A análise dos dados da etapa 1 contribuíram para o aprimoramento do estudo e auxiliaram no entendimento do uso das cisternas nas comunidades, com ênfase nas cisternas de polietileno.

5.4. Segunda etapa da pesquisa

Esta etapa investigou a alteração da qualidade da água armazenada nas cisternas de polietileno por ocorrência de contaminação por espécies químicas presente na matriz de polietileno das cisternas. Foi realizada uma análise estatística

dos dados para verificar a correlação dos indicadores físico-químicos com os compostos (orgânicos e inorgânicos) quantificados nas amostras de água armazenadas nas cisternas de polietileno. Também comparou-se as espécies quantificadas com os limites exigidos para a potabilidade da água, utilizando legislações vigentes nacional e internacional.

5.4.1 *Investigação da ocorrência de contaminação das águas por espécies químicas da matriz polimérica*

As análises de emissão ótica foram realizadas utilizando técnicas cromatográficas e de espectroscopia, técnicas comuns nos estudos de migração de substâncias químicas, para identificação de espécies químicas da matriz polimérica presentes nas amostras de água. Foram utilizados os seguintes procedimentos:

5.4.1.1. Amostragem

O tamanho da amostra para coleta de água das cisternas de polietileno foi definido com base no volume de recursos disponível no projeto (TECNOLOGIAS SOCIAIS DE USO EFICIENTE DE ÁGUA PARA AGRICULTURA FAMILIAR NO SEMIÁRIDO financiado pela FAPESB. Edital 008/2012. GRH-DEA. Abrangência (2013 a 2016)). E em conceitos estatísticos para determinação do tamanho das amostras. Assim sendo, foi proposta uma amostragem de 19 cisternas em Ouro Verde e 19 cisternas em Sítio Novo, de um total de 62 cisternas de polietileno existentes nas duas comunidades em estudo, preferindo-se coletar água das cisternas com instalação mais antiga. A equação 1 foi utilizada para definir o erro amostral praticado, supondo, que a amostragem foi do tipo aleatória simples.

$$n_0 = \left(\frac{n \cdot N}{N - n} \right) \quad (1)$$

$$n_0 = \frac{1}{E_0^2} \quad (2)$$

A aplicação do método resultou nos seguintes valores: n = tamanho da amostra (38); N = Tamanho da população (62); n₀ = primeira aproximação do tamanho da amostra (98); e E₀ = erro amostral tolerável (10,1%). Entretanto, devido a limitações da atividade em campo (cisternas vazias e casas fechadas) a amostra foi reduzida

para 36 cisternas, com amostras de tamanhos diferentes. Recalculando – se através das equações 1 e 2, o erro amostral foi de 11%.

Foram feitas análises para compostos orgânicos e inorgânicos nas 36 cisternas de polietileno. Entretanto, para análise de metais, somente 15 amostras de água de cisternas mais antigas foram coletadas, devido a limitação de recursos financeiros para análise desses parâmetros.

5.4.1.2. Coleta, armazenamento, transporte e análise de amostra de água de chuva armazenada em cisternas de polietileno

A coleta, o armazenamento, o transporte e a análise de amostras de água das cisternas na região foram realizados durante o período de 28 de abril a 12 de maio de 2016 entre 8:00 às 10:00 horas, fim do período seco, de acordo com o descrito no *Standard Methods* (2012).

Em campo foi utilizado um medidor multiparamétrico (HACH HQ-30d flexi), Figura 8, para determinação dos parâmetros físico-químicos como: temperatura ($^{\circ}\text{C}$), pH, condutividade elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$), potencial redox (mV), e oxigênio dissolvido (mg L^{-1}). Com base nesses, calculou-se os parâmetros sólidos totais dissolvidos (mg L^{-1}), e salinidade (%).



Figura 8 - medidor multiparamétrico

A Figura 8 mostra que cada eletrodo se conecta ao medidor. Da esquerda para direita, estão o eletrodo que mede OD (oxigênio dissolvido), o segundo que mede a condutividade elétrica e o terceiro que mede pH, temperatura e potencial redox. A medida de condutividade elétrica possibilita o cálculo da salinidade e sólidos totais dissolvidos. Antes e após cada análise foi realizada a limpeza dos eletrodos, utilizando água destilada armazenada em picete.

Para coletar as amostras de água de chuva das cisternas foi realizado primeiro uma homogeneização da água armazenada, utilizando o próprio recipiente da coleta, um recipiente plástico com corda, sendo a água logo acondicionada em frascos de vidro escuro adequadamente limpos (Figura 9). Os vidros foram fornecidos pelo Laboratório de Química Analítica Ambiental do Departamento de Química Analítica do IQ da UFBA (LAQUAM / IQUFBA).

As amostras de água foram acondicionadas em caixa de isopor, sendo resfriadas com gelo e transportadas de São Domingos para o laboratório em Salvador no prazo máximo de sete horas. Ao chegarem ao laboratório, as mesmas foram armazenadas em geladeira conforme a Figura 10.

As análises de água foram realizadas no laboratório LAQUAM do Instituto de Química da UFBA para as espécies químicas presentes na matriz polimérica de polietileno sendo estes: os hidrocarbonetos (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), compostos carbonílicos e metais.



Figura 9 - Frasco de Vidro para estocagem das amostras



Figura10 - Amostras sob refrigeração

Na amostragem seguiu-se o procedimento nº 9.060 A e B, do *Standard Method* (2012), devendo-se evitar o contato direto entre a boca do recipiente e o ponto de saída de líquidos (a borda do balde) e não apoiar a tampa que irá fechar o recipiente sobre nenhuma superfície. Deve-se também inserir uma quantidade de água no frasco de vidro e agitá-la para que haja maior contato da amostra no recipiente (procedimento de ambientação da amostra). Além disso, preenche-se o frasco com água até a boca para evitar entrada de ar ou formação de bolhas, o que altera as condições da amostra coletada.

Os frascos de coleta foram identificados com o rótulo padrão informando data, hora e numeração da amostra, sendo cobertos com fita adesiva transparente para evitar que as informações se apaguem no caso de vazamentos e/ou umidade da caixa de isopor para o acondicionamento.

Para as análises de metais, as amostras armazenadas em frascos plásticos foram conservados em ácido nítrico (HNO₃) concentrado e pH ≤ 2 conforme recomendado. As amostradas foram acidificadas com 0,6% de ácido nítrico MERCK.

5.4.1.3. Técnicas analíticas aplicadas nas amostras de água

Foram utilizadas várias técnicas, para investigação da presença de substâncias que fazem parte da matriz polimérica do polietileno, na água armazenada nas cisternas: a cromatografia gasosa (para análise dos BTEX), cromatografia líquida (para compostos do grupo aldeídos e cetonas), cromatografia iônica (para os ânions) e a técnica de espectrometria de atômica (para metais).

A cromatografia gasosa utilizada para detectar BTEX trabalha com detecção por ionização em chama (FID) acompanhado do processo de headspace. O método de cromatografia líquida de alta eficiência – HPLC utilizada para determinação dos compostos carbonílicos (aldeídos e cetonas) é analisado a derivatização usando com o DNPH (dinitrofenilhidrazina). Para determinação de metais, foram utilizadas espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES).

A aplicação dos métodos analíticos foi considerada como análise química experimental para processo de quantificação das substâncias em estudo. Assim sendo, utilizou-se o parâmetro (LQ) que representa a menor concentração da substância de interesse que pode ser quantificada por meio de um procedimento experimental, podendo ser calculado a partir de curvas analíticas de calibração. As espécies químicas analisadas foram: compostos do grupo aldeídos e cetonas (formaldeído, acetaldeído, acroleína, propionaldeído, Hexaldeído e acetona), metais (antimônio (Sb), cromo (Cr), chumbo (Pb), cádmio (Cd), cobre (Cu), mercúrio (Hg), níquel (Ni), Ferro (Fe), alumínio (Al), Zinco (Zn)) e os hidrocarbonetos – (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno). A seguir são detalhados os procedimentos e métodos utilizados.

a) *Determinação de compostos carbonílicos (aldeídos e cetonas)*

Comumente são encontrados baixos níveis de aldeídos e cetonas em análises de água, principalmente as cetonas, que são compostos extremamente voláteis. Sendo assim, a fim de garantir condições experimentais com maior sensibilidade, realizou-se uma pré-concentração em fase sólida das amostras de água coletados. Assim, a metodologia pode garantir determinações mais específicas e sensíveis para a quantificação dos compostos carbonílicos a serem analisados.

Inicialmente foi realizada a impregnação de filtros de fibra de vidro (Figura 11) com 2,4-DNPH (dinitrofenilhidrazina) 30 mmol L⁻¹ e secagem em dessecador por 48 h (figura 12). Cada filtro foi impregnado com 500 µL (0,5 mL) permitindo que esse filtro com a substância DNPH possa fixar quantitativamente de compostos de interesse.



Figura 11 - Filtros de fibra de vidro



Figura 12 – Dessecador



Figura 13 - Bomba de Vácuo SI 60

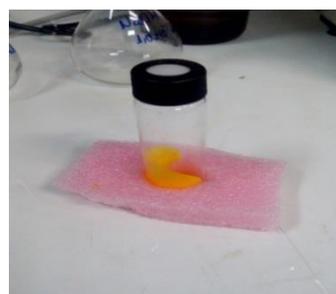


Figura 14 - Vial de borosilicato



Figura 15- Ultrassom



Figura 16 – Centrifuga

Na pré-concentração dos compostos carbonílicos em fase sólida foi necessária a filtragem lenta com bomba à vácuo das amostras (figura 13), com o uso do filtro impregnado, para fixação dos substâncias de interesse. Logo em seguida realizada o processo de extração dos compostos fixados, com filtro como as hidrazonas, o qual foi transferindo o filtro do amostrador para um vial de borosilicato (figura 14), com tampa em polipropileno e septo de PTFE/silicone, previamente limpo com detergente neutro e descontaminado com acetonitrila. Neste vial, foram adicionados, em seguida, 6 ml de acetonitrila e o mesmo colocado por 20 minutos em ultrassom (figura 15), transferindo-se posteriormente 1,5 mL desta solução para um tubo tipo Ependorff, onde centrifugava-se por 5 min (figura 16) a 13.500 rpm (para decantação dos sólidos presentes na amostra).

Os compostos carbonílicos (aldeídos e cetonas) foram determinados por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) (Figura 17) com condições cromatográficas descritas no quadro 3.

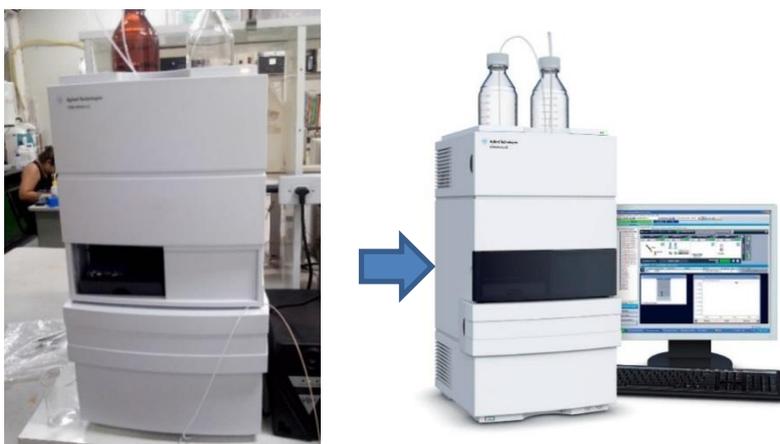


Figura 17 - HPLC utilizado na determinação de aldeídos e cetonas

Quadro 3-Condições cromatográficas para método de análise

Condição	Descrição
Cromatógrafo	1220 Infinity LC System - Agilent Technologies
Coluna	Zorbax ODS 5 um, 4,6 x 250 mm – Agilent
Detector	UV-visível em 360 nm
Fase Móvel	Acetonitrila (60%): Água (40%)
Volume injetado	20 µL
Pressão	Máx. 400 bar
Amostrador	Automático
Vazão de Eluição	1,2 mL min ⁻¹
Tempo de corrida	30 min

Para quantificação das substâncias (aldeídos e cetonas) foram construídas curvas de calibração analítica. A tabela 5 mostra os volumes usados de cada reagente e a ordem de adição em sequência.

Tabela 5-Preparo dos padrões para a curva analítica de calibração

Soluções	Volume (μL)		
	Acetonitrila (ACN)	Solução Padrão ($200 \mu\text{g L}^{-1}$)	Total
P3	493	7	500
P5	488	12	500
P10	475	25	500
P20	450	50	500
P30	425	75	500
P40	400	100	500
P50	375	125	500
P60	350	150	500
Branco	500	-	500

Para elaboração das curvas analíticas de calibração foram utilizados padrão *Sigma - Aldrich*[®] (Aldeído/Cetona - DNPH - $1.0 \mu\text{g mL}^{-1}$ da substância em estudo com acetonitrila). Foi preparada uma solução estoque em um balão de 5 mL, com diluição do padrão para $200 \mu\text{g L}^{-1}$. Em seguida foram realizadas diluições sucessivas em vial de 1,5 mL a partir da solução estoque para construção da curva analítica de calibração na faixa 3 a $60 \mu\text{g L}^{-1}$. As curvas analíticas de calibração para a determinação dos compostos carbonílicos encontram-se no APÊNDICE C, as quais mostraram coeficientes de correlação satisfatórios. Lembrando que todas as amostras foram analisadas em triplicata.

O processo de calibração foi realizado pela obtenção do sinal de resposta (área do pico no cromatograma), sendo a curva analítica composta de 9 pontos e os dados ajustados pelo método dos mínimos quadrados, que fornece os coeficientes de regressão, que no caso de um ajuste linear equação 3 são os coeficientes linear e angular), para o número total de amostras (N) utilizadas como padrões de calibração (RIBEIRO *et al.*, 2008).

$$Y = a + bx \quad (3)$$

Onde,

Y = resposta obtida; x = concentração; a = interseção com eixo Y, quando x=0 (coeficiente angular); b = inclinação da curva (coeficiente linear).

As curvas de calibração analítica foram elaboradas para desenvolver as equações lineares que relacionam área de pico com a concentração de cada composto, conforme apresentado no apêndice C.

b) Determinação de hidrocarbonetos (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos)

Para determinação dos compostos BTEX foi utilizado uma técnica de pré-concentração para aumentar a quantidade dos compostos na amostra e diminuir o limite de detecção através da técnica *Headspace*.

No método para extração por *Headspace* se pesou-se 5,0 g de cloreto de sódio ou outro sal (utilizou-se sulfato de sódio) em um vial de 50 mL, adicionando-se 25 mL da amostra. Agitou bastante até completa dissolução do sal. Colocou-se o vial em Banho Maria durante 30 min a 60°C ou na estufa (neste caso deve-se embrulhar o frasco com papel alumínio).

Em seguida nos últimos 5min de aquecimento, colocar a seringa gastight para aquecer (figura 18).



Figura 18 - Seringa gastight

Ao retirar a amostra da estufa, agitou e coletou a fração gasosa com a seringa quente, proceder-se a injeção no modo manual (figura 19), conforme descrito no manual de operações básicas do GC.

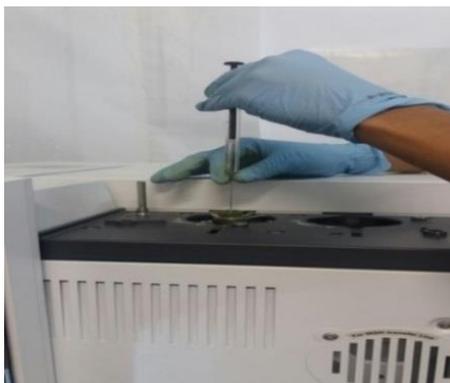


Figura 19 - Inserindo o gás de modo manual

A aquisição e processamento dos dados foi realizada através do software ChemStation. A concentração dos compostos em estudo foi calculada com interpolação, uso de equações ajustadas na equação da curva analítica de calibração

A técnica para análise de BTEX foi feita utilizando cromatografia a gás utilizando detecção por um processo de ionização em chama (FID), com as seguintes condições de análise: cromatógrafo a gás marca Agilent, modelo 7820 (figura 20), utilizando-se uma coluna HP-5 (5% fenil, 95% dimetilpolissiloxano), da Agilent (30 m de comprimento x 0,32 mm ID x 0,25 μ m de espessura do filme).



Figura 20 - Cromatografo Gasoso – modelo 7820

As curvas de calibração analítica elaboradas para desenvolver as equações lineares que relaciona área de pico com a concentração de cada substância estão apresentadas no APÊNDICE C.

c) *Determinação dos metais*

Para essa análise dos metais amostras de água foram acidificadas com ácido nítrico (HNO₃) MERCK, 0,6% para conservação. A determinação dos metais foi realizada através da técnica de espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente. O equipamento utilizado (figura 21) foi o ICP-OES (Optima

DV 4300, Perkin Elmer, EUA) do laboratório de Química do Instituto Federal da Bahia –IFBA, que permite a observação do plasma no modo de configuração axial e radial, proporcionando o modo de observação mais sensível para cada elemento.



Figura 21 - ICP OES modelo Optima DV 4300

Para a análise dos metais foi realizada a curva de calibração analítica, para desenvolver as equações lineares que relacionam área de pico com a concentração de cada substância, conforme apresentado no (APÊNDICE D).

Para elaborar as curvas de calibração para Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Al, Ba e Zn, a solução de calibração foi preparada utilizando padrões com concentrações de 100 mg L⁻¹, G2V SpecSOL. A tabela 6 mostra os volumes usados de cada reagente e a ordem de adição em sequência.

Tabela 6 - Preparo dos padrões para a curva analítica de calibração

Soluções	Volume (μL)		
	Solução Padrão mista de 100 mg ⁻¹	HNO ₃ 0,6%	Total (mL)
P0	0	10000	10
P0,02	2	9998	10
P0,05	5	9995	10
P0,10	10	9990	10
P0,20	20	9980	10
P0,30	30	9970	10
P0,50	50	9950	10
P1,0	100	9900	10
P2,0	200	9800	10
P3,0	300	9700	10
P4,0	400	9600	10

Foi aplicado o modelo estatístico de regressão linear pelo método dos mínimos quadrados do tipo $y = ax$. Para os limites de detecção e quantificação utilizou-se a equação 4, que representa o cálculo amostral da curva de calibração (água ultrapura acidificada com HNO₃).

$$CV_1 = CV_2 \quad (4)$$

Realizada a calibração as amostras foram encaminhadas para leitura no equipamento ICP – OES no laboratório de Química do Instituto Federal da Bahia – IFBA. As amostras são analisadas na forma de aerossol formado pela nebulização pneumática com argônio. As análises foram realizadas sob as seguintes condições: fluxo do argônio no plasma de 15 fluxo do gás auxiliar 0.2 L. min^{-1} , fluxo do argônio no nebulizador 0.80 L min^{-1} , bomba 1.50 mL min^{-1} e potência na frequência de 1300 watts.

5.4.1.4. Comparação das espécies químicas quantificadas com os limites exigidos pela legislação vigente para potabilidade de água

Para avaliar se as concentrações encontradas estão de acordo com valores máximos estabelecidos na água, foi utilizada a Portaria n°. 2.914/2011 do Ministério da Saúde – MS, Organização Mundial de Saúde WHO e USEPA. A Portaria MS 2.914/2011 estabelece padrão de potabilidade de água para consumo humano, para vários parâmetros; entre os medidos neste trabalho, exceto aldeídos, cetonas e estanho que não estão na portaria. Neste caso, para compostos do grupo aldeídos e cetonas, foram utilizados os padrões estabelecidos pela USEPA. Adicionalmente a Organização Mundial de Saúde WHO (1993) estabeleceu, para consumo humano, um valor máximo permitido para a acroleína (grupo dos aldeídos) de 3 $\mu\text{g L}^{-1}$, e para formaldeído um limite de 900 $\mu\text{g L}^{-1}$. Entretanto, apenas a presença desses constituintes em concentrações significativas afeta a segurança da água para usos nobres.

O quadro 4 apresenta os limites estabelecidos pela Portaria MS 2.914/2011, para espécies quantificadas: hidrocarbonetos, compostos carbonílicos e metais.

Quadro 4 - Limites estabelecidos pela Portaria MS 2914/2011

	Substâncias	Limites (VMP)
Orgânicos	Benzeno	5 $\mu\text{g L}^{-1}$
	Tolueno	170 $\mu\text{g L}^{-1}$
	Etilbenzeno	200 $\mu\text{g L}^{-1}$
	Xileno	300 $\mu\text{g L}^{-1}$
	Aldeídos	-----
	Cetonas	-----
Inorgânicos	Antimônio (Sb)	5 $\mu\text{g L}^{-1}$
	Cromo (Cr)	50 $\mu\text{g L}^{-1}$
	Chumbo (Pb)	10 $\mu\text{g L}^{-1}$
	Cádmio (Cd)	5 $\mu\text{g L}^{-1}$
	Cobre (Cu)	2000 $\mu\text{g L}^{-1}$
	Mercúrio (Hg)	1 $\mu\text{g L}^{-1}$
	Níquel (Ni)	70 $\mu\text{g L}^{-1}$
	Estanho (Sn)	-----
	Alumínio	200 $\mu\text{g L}^{-1}$
	Zinco (Zn)	5000 $\mu\text{g L}^{-1}$

	Ferro (Fe)	301 $\mu\text{g L}^{-1}$
	Bário	700 $\mu\text{g L}^{-1}$

5.4.1.5. Método estatísticos de análise e avaliação dos resultados

Para análise dos dados físico-químicos foi realizada a estatística descritiva (média, mediana, desvio padrão) apresentados em forma de tabela, diagramas de colunas e gráficos utilizando software Excel.

Foi também feita a Análise de Correlação entre as variáveis numéricas que dá uma medidas da associação ou do grau de relacionamento entre as variáveis. Segundo LIRA (2004) essa correlação indica a intensidade e a direção da relação linear ou não-linear entre duas variáveis. Para conhecer a correlação entre os pares de variáveis, constrói-se a matriz formada pelas correlações entre as variáveis X_i e X_j com $i \neq j$, fora da diagonal e de X_i e X_j , com $i = j$ na diagonal.

No presente trabalho foram utilizados dois modelos de matriz de correlação, o método de Pearson (correlação linear) e de Spearman. O objetivo é encontrar a melhor correlação entre as substâncias químicas (orgânicas e inorgânicas) identificadas na água.

A matriz de Correlação Linear de Pearson é adequada para dados paramétricos (dados medidos) satisfetas as suposições de gaussianidade, homocedasticidade e independência dos dados. O modelo é adequado desde que estejam satisfetas as condições exigidas. Quando não se tem certeza do atendimento das condições indicadas, tenta-se, alternativamente, modelos menos exigentes.

A matriz de correlação de Spearman atende os dados não paramétricos (contagens, avaliações qualitativas nominais ou ordinais) onde se supõe não haver nenhuma distribuição particular de frequência das variáveis. Ao contrário de Pearson não leva em conta a relação entre as variáveis, seja linear, medidas em intervalos de classes.

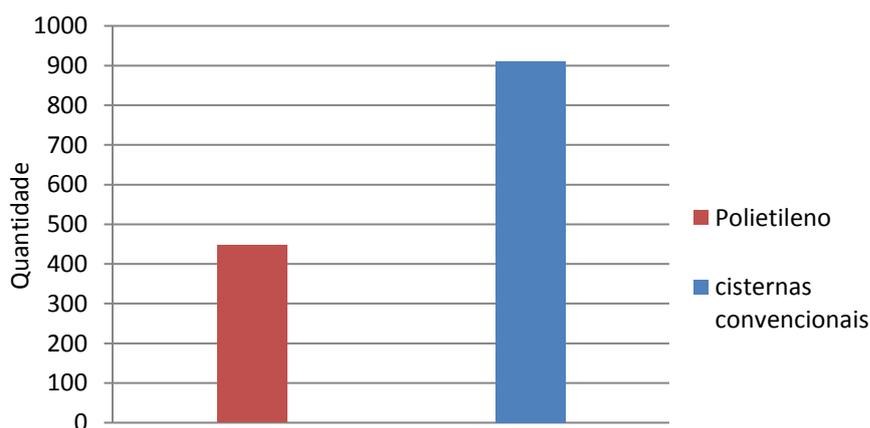
CAPÍTULO 6

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1. Primeira Etapa da Pesquisa

O Quadro 6 do APÊNDICE E apresenta informações disponibilizadas pelos funcionários do setor público municipal de São Domingos, e do Sindicato dos Trabalhadores de Agricultura Familiar, relativos à quantidade de comunidades existentes, suas respectivas populações, e cenário de abastecimento de água atual. Foi relatado a existência de 1.357 cisternas convencionais (placa, tela-cimento) e de polietileno distribuídas nas 17 comunidades pertencentes ao município de São Domingos. Destas, 447 são cisternas de polietileno implantadas pela CAR, conforme o (Gráfico 2).

Gráfico 2 - Distribuição de cisterna no município de São Domingos



Fonte: Adaptado - Secretaria Municipal de Agricultura de São Domingos, 2015

Conforme relatado, todas as comunidades do município são atendidas pelo abastecimento da EMBASA, através de sistema rodízio, a cada dois dias na semana. Entretanto, o relato dos moradores, é que o abastecimento das comunidades beneficiadas ocorre somente em intervalos de 8 a 15 dias. O presente estudo selecionou as comunidades de Sítio Novo e Ouro Verde por apresentarem problemas críticos de abastecimento de água e utilizarem cisternas como alternativa principal para o consumo humano. A seguir serão feitos relatos para cada comunidade individualmente.

6.1.1 Comunidade de Sítio Novo

A tabela 7 mostra os níveis de atendimento de cisternas, por tipo e implantação no Município de Sítio Novo:

Tabela 7 - Cisternas de Sítio Novo por programa de implantação e tipo

Implantação	Tipo	Quantidade	Volume
Realizada: Próprio morador	Alvenaria de tijolo	17	
CONSISAL	Placa	55	16.000 L
CAR	Polietileno	27	16.000 L
Nenhum	-----	1	
Total de Questionários		100	

Das 100 cisternas, 55% (de placa) foram implantadas pelo CONSISAL - Consórcio Público de Desenvolvimento Sustentável do Território do Sisal; 27% (de polietileno) foram implantadas pela CAR, e 17% (paredes de tijolo) foram implantadas pelos próprios moradores. Apenas 1 morador não possuía cisterna em casa, pois a pequena dimensão do seu terreno não atendia a exigência feita pelo programa. O Quadro 7 do APÊNDICE F apresenta o código de identificação e o período de implantação (2013 a 2014) das 27 cisternas de polietileno de Sítio Novo.

As cisternas de polietileno que são implantadas do semiárido brasileiro assim como no semiárido da Bahia apresenta coloração grafite conforme a (Figura 22). Porém geralmente o uso de utensílio de polietileno apresenta a coloração branca.



Figura 22 - Cisterna de polietileno – Sítio Novo

Com relação ao uso da água armazenada nas cisternas de polietileno, foi encontrado que menos da metade dos moradores de Sítio Novo utiliza a água armazenada para beber (Gráfico 3). Os moradores alegaram não se sentir seguros

em beber a água armazenada nessas cisternas, devido a sensação de gosto e temperaturas indesejáveis

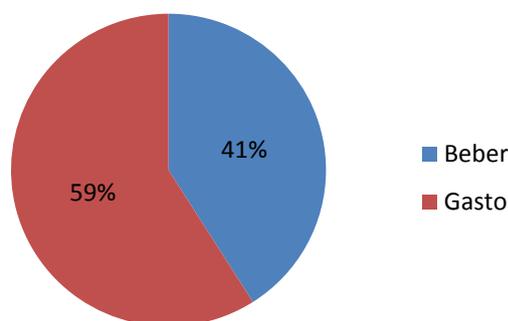


Gráfico 3 - Uso da água armazenada em cisternas de polietileno – Sítio Novo

6.1.2 Comunidade Ouro Verde

A tabela 8 apresenta os totais de cisternas no Município de Ouro Verde, por tipo (placa, tela-cimento ou polietileno) e programa de implantação.

Tabela 8 – Cisternas de Ouro Verde por programa de implantação e tipo

Implantação	Tipo cisterna	Quantidade de Residências
Realizada: Próprio morador	Alvenaria de tijolo	27
CONSISAL	Placa	6
CAR	Polietileno	35
CAR	Placa	26
Associação	Tela cimento	59
Nenhuma Implantação	-----	2
Total de Questionários		154

Das 154 cisternas, 38,3% (de tela-cimento) foram implantadas pela Associação dos Moradores Unidos Venceremos de Ouro Verde, do Programa Água para Todos executado pela CAR. O programa CONSISAL (Consórcio Público de Desenvolvimento Sustentável do Território do Sisal) implantou 3,89% das cisternas de placa enquanto a CAR implantou 17% (de placas) e 22,1% (de polietileno). A quantidade de cisternas implantadas pelos próprios moradores foram 17,5% e apenas 1% dos moradores não possuía cisterna em casa.

As 35 cisternas de polietileno implantadas pela CAR em Ouro Verde (Figura 23) tem seus respectivos anos de implantação descritos no Quadro 7 do APÊNDICE F.



Figura 23 - Cisternas de polietileno - Ouro Verde

Quanto à utilização da água armazenada nas cisternas de polietileno em Ouro Verde, pouco mais da metade dos moradores utilizam a água para consumo humano (gráfico 4). Moradores relataram preocupação em consumir a água das cisternas de polietileno, supondo que apresenta uma qualidade duvidosa em função a sabor e da temperatura, diferentemente da água armazenada em cisternas convencionais.

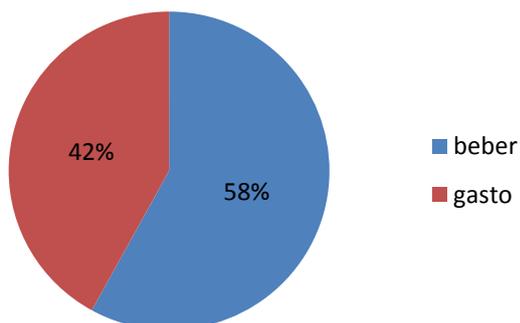


Gráfico 4 - Uso da água armazenada cisterna de polietileno – Ouro Verde

Geralmente nas duas comunidades estudadas Sitio Novo e Ouro Verde os moradores que não utilizavam a água armazenada nas cisternas de polietileno para beber e cozinhar buscavam alternativas como coletar água nas cisternas convencionais dos vizinhos mais próximos.

6.2. Segunda Etapa da Pesquisa

6.2.1. Resultados das análises em campo utilizando medidor multiparamétrico

As figuras 24 e 25 mostram a realização em campo de análises de água, no período da manhã das 8:00 às 10:00 horas, nos dias (28/04/16 a 12/05/16), utilizando um medidor multiparamétrico. Foram medidos parâmetros físico-químicos como temperatura, pH, OD, salinidade, condutividade elétrica, potencial redox.



Figura 24 - Medidor multiparamétrico sendo utilizado



Figura 25 - Medida com medidor multiparamétrico

Como esses parâmetros, em determinadas concentrações ou faixa, podem influenciar na ocorrência de reações químicas dos contaminantes orgânicos e inorgânicos na água, serão descritos seus resultados, a seguir.

O Gráfico 5 apresenta as medidas da Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) em amostras de água das cisternas de Ouro Verde (19) e Sítio Novo (17).

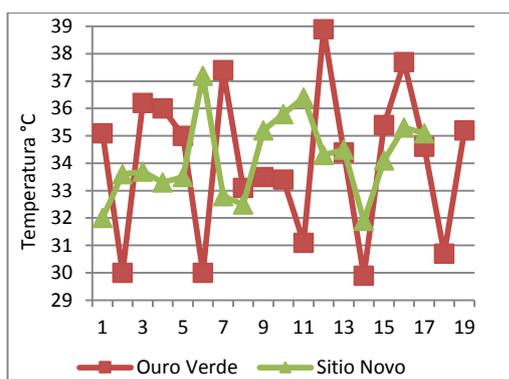


Gráfico 5 - Temperatura - Ouro Verde e Sítio Novo

Os valores elevados de temperatura ($30 - 39^{\circ}\text{C}$) são compatíveis com a estação do ano, já que as coletas foram feitas em dias quentes e ensolarados de final do verão. Também pelo fato das cisternas estarem colocadas em local aberto e totalmente expostas ao sol; agravado por serem de polietileno de cor escura (grafite), com grande capacidade de absorver calor pelo efeito termodinâmico de corpo negro. Os valores de temperatura mostram baixa variação, com média de $34,0^{\circ}\text{C}$ em Ouro Verde e de $34,1^{\circ}\text{C}$ em Sítio Novo, e desvio padrão de 2,17.

Vale lembrar que temperaturas elevadas podem afetar diretamente a migração de substâncias do plástico da cisterna para a água armazenada, pois esse parâmetro interfere diretamente nas reações químicas das substâncias em estudo com a água armazenada em cisternas de polietileno.

O Gráfico 6 apresenta os resultados de Oxigênio dissolvido (mg L^{-1}) em amostras de águas nas cisternas da comunidade Ouro Verde (19) e em Sítio Novo (17).

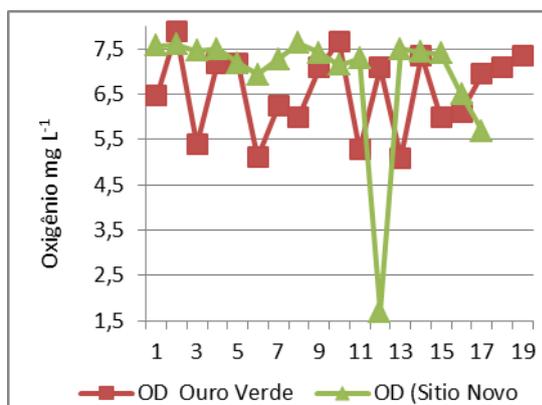


Gráfico 6 - Oxigênio Dissolvido - Ouro Verde e Sítio Novo

As duas comunidades estudadas apresentam concentrações adequadas de oxigênio dissolvido para uma água doce segundo Conama 357 de 2005. Essas concentrações indicam pouca influência no processo de solubilização de determinadas substâncias em água. Em Ouro Verde a variação de OD ($5,11 - 7,66 \text{ mg L}^{-1}$) tem média de $6,55 \text{ mg L}^{-1}$ e desvio padrão de $0,86 \text{ mg L}^{-1}$. A baixa variabilidade dos dados de OD está condizente com as características térmicas da região e da estação do ano que foi realizada a coleta. Em Sítio Novo o valor médio é $6,89 \text{ mg L}^{-1}$ e desvio padrão de $1,37 \text{ mg L}^{-1}$. No entanto a amostra 12 apresenta uma concentração de OD de $1,5 \text{ mg L}^{-1}$, podendo ser justificado pela provável poluição da água armazenada na cisterna por matéria orgânica.

O Gráfico 7 apresenta resultados de pH em amostras de águas das cisternas das comunidades Ouro Verde (19) e Sítio Novo (17).

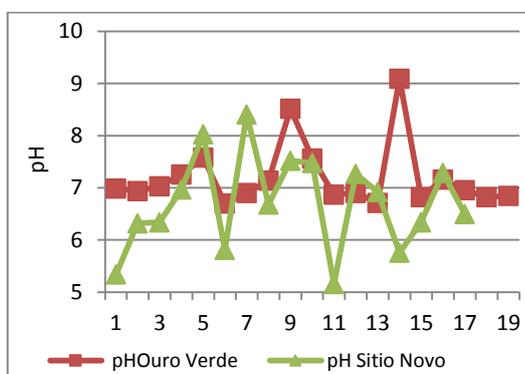


Gráfico 7 - pH - Ouro Verde e Sítio Novo

Os valores de pH para Ouro Verde variaram de neutro ($\text{pH}_{\text{mínimo}} = 7$) à alcalino ($\text{pH}_{\text{máximo}} = 9$) com valor médio $6,9$ e desvio padrão de $0,66$. Em Sítio Novo variaram de

ácido ($\text{pH}_{\text{mínimo}} = 5$) à alcalino ($\text{pH}_{\text{máximo}} = 9$) com valor médio de 6,7 com desvio padrão de 0,88. Em ambas comunidades houve uma baixa variabilidade dos dados de pH da água das cisternas de polietileno. A Portaria MS 2914/2011 preconiza o pH de águas para consumo humano entre 6,0 e 9,5. Assim sendo, as águas estão em razoável conformidade com os limites estabelecidos na portaria. Entretanto, um pH ácido pode influenciar diretamente nos processos de lixiviação de metais do material da cisterna e sais presentes na área de captação, ou calha condutora e também no material do reservatório, comprometendo a qualidade química da água armazenada.

O Gráfico 8 apresenta o resultado da Condutividade Elétrica (CE), em amostras de água as cisternas das comunidade Ouro Verde (19) e Sítio Novo (17).

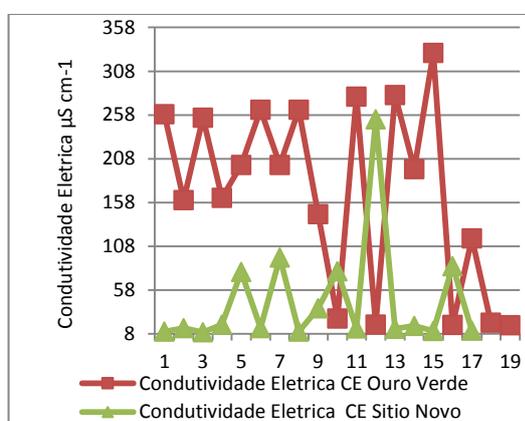


Gráfico 8 - Condutividade Elétrica - Ouro Verde e Sítio Novo

A condutividade elétrica (CE) apresenta valor médio mais elevado na água de Ouro Verde. Isso pode ser justificado pelo fato de que 37% das cisternas desta comunidade armazena água de chuva misturada com água de represa.

A condutividade elétrica (CE) provém da dissolução de sais na água. Em Ouro Verde a variação de CE ($17,3 - 281 \mu\text{S cm}^{-1}$) tem média de $169 \mu\text{S cm}^{-1}$. A média em Sítio Novo é de $45,7 \mu\text{S cm}^{-1}$. Ocorrem ainda valores significativos como $105,6 \mu\text{S cm}^{-1}$ em Ouro Verde e $61,0 \mu\text{S cm}^{-1}$ em Sítio Novo.

O Gráfico 9 apresenta o resultado de Sólidos Totais Dissolvidos (STD) em amostras de água das cisternas das comunidades Ouro Verde (19) e Sítio Novo (17).

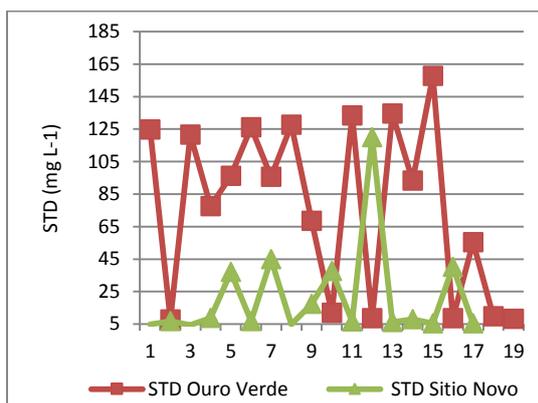


Gráfico 9 - Sólidos Totais dissolvidos – Ouro Verde e Sitio Novo

Os sólidos totais dissolvidos (STD) incluem todos os sais presentes na água. Foi encontrado ($STD_{\text{máximo}} = 158 \text{ mg L}^{-1}$) muito abaixo do limite máximo permitido para consumo humano (1000 mg L^{-1}). Água com mais de 1000 mg L^{-1} de STD apresenta sabor e, acima de 2000 mg L^{-1} é demasiadamente salgada para ser bebida conforme CONAMA 357 de 2005. Quanto aos valores desse parâmetro para as duas comunidades estudadas apresentam uma média de $51,7 \text{ mg L}^{-1}$ em Ouro Verde e de $14,4 \text{ mg L}^{-1}$ em Sitio Novo. Sendo que a variabilidade para STD apresentou valores significativos como $35,5 \text{ mg L}^{-1}$ em Ouro Verde e $19,4 \text{ mg L}^{-1}$ em Sitio Novo.

O Gráfico 10 apresenta os resultados de Salinidade em amostras de águas nas cisternas da comunidade Ouro Verde (19) e em Sitio Novo (17).

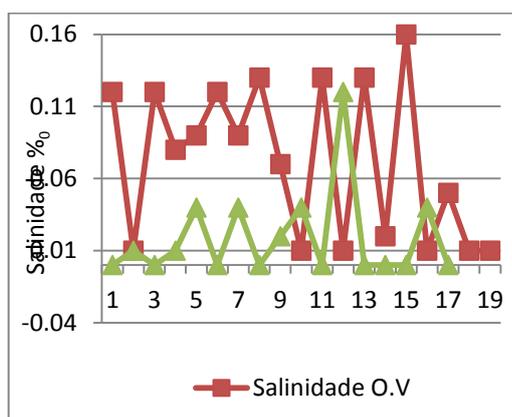


Gráfico 10 - Salinidade - Ouro Verde e Sitio Novo

A salinidade apresentou valor médio de $0,07\%$ para Ouro Verde e de $0,02\%$ para Sitio Novo, com baixa variabilidade de $0,05$ para Ouro Verde e $0,03$ para Sitio Novo. O parâmetro condutividade elétrica está relacionado diretamente com o STD e salinidade. A presença de elevadas concentrações de sais dissolvidos influenciam na capacidade da água em dissolver oxigênio.

O Gráfico 11 mostra o resultado do Potencial Redox, em amostras de água das cisternas das comunidades Ouro Verde (19) e em Sítio Novo (17).

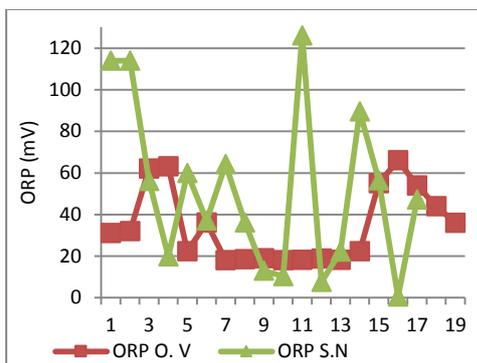


Gráfico 11- Potencial Redox - Ouro Verde Sítio Novo

O potencial redox ou potencial eletroquímico representa a tendência de uma espécie química adquirir elétrons e ser reduzido. Quanto maior for o potencial redox menor a solubilidade de substâncias na água. Em Ouro Verde a variação do potencial redox das amostras (18,1 - 63 mV) tem variabilidade de 17,2mV, e média de 34,3 mV. Em Sítio Novo a média é de 51,4 mV, com variabilidade de 39,0mV.

6.2.2. Análise de compostos carbonílicos

Compostos carbonílicos em amostras de Ouro Verde

A Tabela 9 do APÊNDICE G apresenta os resultados encontrados nas 19 amostras de água coletadas nas cisternas de Ouro de Verde e o Gráfico 12 apresenta os resultados das concentrações encontradas.

O Gráfico 12 mostra a presença dos compostos carbonílicos (formaldeído, acetaldeído, acroleína, propionaldeído, butiraldeído, hexaldeído, benzaldeído, valeraldeído e acetona,). Algumas amostras apresentaram concentrações abaixo do limite de quantificação (LQ), ou seja a menor concentração da substância de interesse, possível de ser quantificada. Todas as amostras de Ouro Verde tiveram concentrações abaixo do LQ para butiraldeído e benzaldeído; para valeraldeído 12 amostras; para acetaldeído 4 amostras; para hexaldeído 3 amostras; e para formaldeído somente a amostra 14.

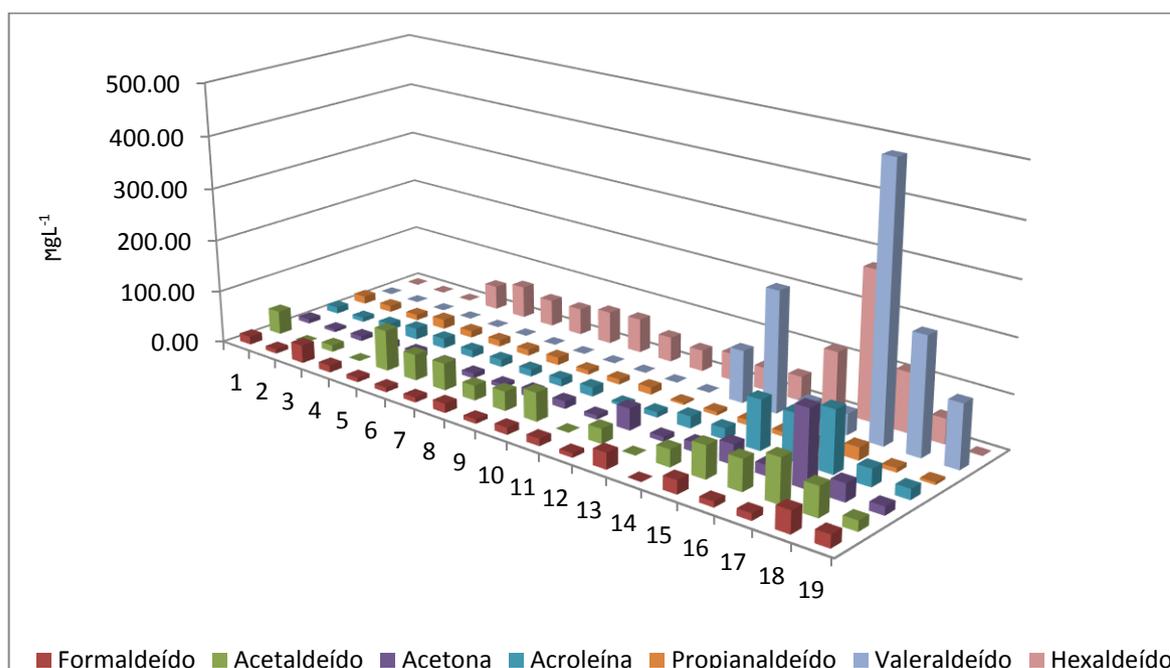


Gráfico 12 - Concentrações dos compostos carbonílicos - Ouro Verde

Detectou-se a presença de acroleína em 100% das amostras de água coletadas nas cisternas de Ouro Verde, variando na faixa de 8,25 a 114,73 $\mu\text{g L}^{-1}$ apresentando concentrações acima dos limites estabelecido pela agência USEPA (3 $\mu\text{g L}^{-1}$).

Sendo que a acroleína é considerada segundo USEPA (2001) esse composto não possui características de agente cancerígeno, porém, apresenta-se como um agressivo agente mutagênico. Apresenta toxicidade como vapor, causando irritação respiratória e edema pulmonar.

Os valores de formaldeído alcançaram valor médio de 15,8 $\mu\text{g L}^{-1}$ variando de 7,92 a 40,8 $\mu\text{g L}^{-1}$. Embora tenha-se identificado formaldeído em todas as amostras analisadas, as concentrações encontradas estão abaixo do limite estabelecido (100 $\mu\text{g L}^{-1}$) pela WHO (2002).

Para alguns aldeídos e cetonas (acetaldeído, propionaldeído, valeraldeído, hexaldeído e acetona) não existem limites estabelecidos, embora pertençam ao mesmo grupo como o formaldeído e acroleína, compostos que apresentam sabidamente risco a saúde humana, pois tem características carcinogênicas e mutagênicas, respectivamente.

Compostos carbonílicos em amostras de Sítio Novo:

A tabela 10 do APÊNDICE H apresenta os resultados encontrados nas 17 amostras de água coletadas nas cisternas de polietileno de Sítio Novo e o Gráfico 13 os resultados das concentrações encontradas

O Gráfico 13 indica a presença dos compostos (formaldeído, acetaldeído, acroleína, propionaldeído, butiraldeído, hexaldeído, benzaldeído, valeraldeído e acetona).

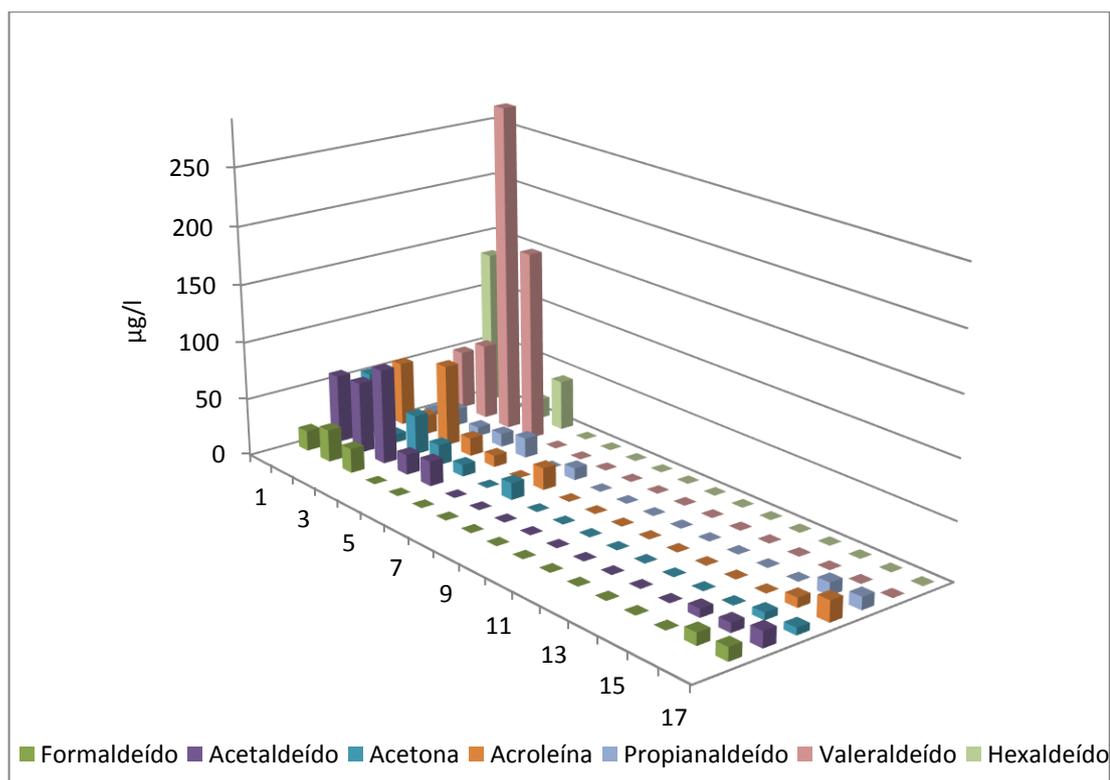


Gráfico 13 - Concentrações dos compostos carbonílicos - Sítio Novo

Em Sítio Novo todas as amostras apresentaram concentrações abaixo do (LQ) para butiraldeído e benzaldeído; para hexaldeído 13 amostras; Valeraldeído 12 amostras; formaldeído 11 amostras; acroleína, propionaldeído e acetona 9 amostras; e acetaldeído apenas 8 amostras apresentam concentrações abaixo do limite de quantificação.

Quanto à acroleína, identificou-se que cerca de 50% das amostras apresentaram alto teor, com valor médio de $12,5 \mu\text{g L}^{-1}$, muito acima do limite estabelecido pela agência USEPA de ($3 \mu\text{g L}^{-1}$). Para o formaldeído, apenas 25% das amostras indicaram concentrações, com valor médio de $5,19 \mu\text{g L}^{-1}$ e variação de $10,3$ a $27,8 \mu\text{g L}^{-1}$, abaixo do limite estabelecido ($100 \mu\text{g L}^{-1}$) pela WHO (2002).

Comparando as amostras de água coletadas das cisternas de Ouro Verde, e Sítio Novo observa-se que há concentrações mais altas aldeídos e cetonas nas amostras coletadas em Sítio Novo.

De acordo com a literatura (GARCIA *et al.*, 2006 e FREIRE *et al.*, 2008) a presença dos compostos do grupo dos aldeídos e das cetonas na água armazenada em reservatórios de polietileno, pode ser atribuída ao processo de lixiviação de constituintes presentes no plástico, ou por degradação do plástico ou até mesmo provenientes de aditivos inseridos na base polimérica do polietileno, como solventes residuais de tintas.

Entre essas substâncias formaldeído e acroleína apresentam alto risco a saúde humana, principalmente a acroleína que é um carcinogênico, destacando-se no presente estudo por apresentar concentrações acima do estabelecido pela USEPA nas amostras identificadas nas duas comunidades em estudo.

A partir das análises utilizando a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), foi possível identificar a presença desses compostos nas 36 amostras coletadas nas cisternas de polietileno de Ouro Verde e Sítio Novo. A frequência encontrada para esses compostos na água, pode ser justificada por sua alta solubilidade, em torno de 0,3 a 27 g 100 mL⁻¹ em água e por serem pouco voláteis segundo a constante de Henry ($6,8 \times 10^{-6}$ atm.m³ mol⁻¹).

6.2.3. Resultados da análise de compostos orgânicos voláteis (BTEX) - Comunidades de Ouro Verde e Sítio Novo

O APÊNDICE D apresenta os resultados para as análises de BTEX das 36 amostras de água coletadas nas cisternas de polietileno das comunidades de Ouro Verde e Sítio Novo. Observa-se que as concentrações para esses compostos, encontram-se abaixo do limite de quantificação.

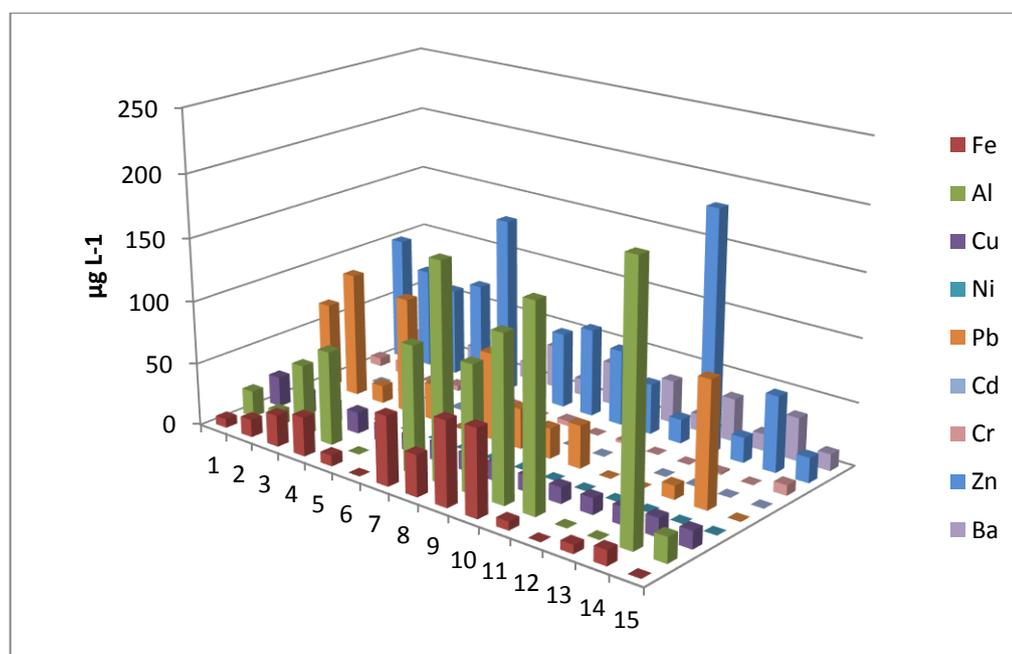
Tendo em vista que o BTEX participa da matriz polimérica do material das cisternas de polietileno, uma explicação para a não ocorrência ou ocorrência do BTEX na água abaixo do limite de detecção, seria a não lixiviação destes compostos para a água. Outra explicação seria os altos valores de volatilidade das frações dissolvidas na água, para os quatro compostos. A volatilidade é mensurada pela constante de Henry, que para estes compostos, em (atm.m³/mol) são: (benzeno= $5,6 \times 10^{-3}$, tolueno= $6,3 \times 10^{-3}$, etilbenzeno= $6,6 \times 10^{-3}$, e xileno= $7,0 \times 10^{-3}$). Todos estes valores

superam o valor mínimo de $1,0 \times 10^{-3}$ (atm.m³/mol) para a definição de líquidos voláteis. Além disso, a temperatura da água também favorece o processo de evaporação e volatilidade. Os BTEX são compostos que evaporam no ar rapidamente tendo pressão de vapor variando de 9,0 a 76 mmHg, superior à da água, 17,5 mmHg à 25°C. Outro fator é a própria solubilidade. Os BTEX se dissolvem pouco na água. O benzeno e o tolueno são os mais solúveis em água mas o etilbenzeno e o xileno são considerados insolúveis.

6.2.4. Resultados das análises de metais - Comunidades de Ouro Verde e Sitio Novo

A Tabela 11 do APÊNDICE I apresenta os resultados para a análise dos metais (Fe, Al, Cu, Ni, Pb, Cd, Cr, Zn e Ba) nas amostras coletadas nas cisternas de polietileno. O critério adotado para essa análise de metais foi investigar as cisternas mais antigas das duas comunidades em estudo, implantadas em 2013. Então foram acidificadas somente 15 amostras de água entre as 36 cisternas sem distinção por comunidade na apresentação desses dados.

Os resultados das concentrações encontradas nas amostras de água coletadas nas cisternas mais antigas de Sitio Novo e Ouro Verde estão apresentados no Gráfico 14.



Nas 15 amostras analisadas em Sítio Novo e Ouro Verde identificou-se a presença dos metais (Fe, Al, Cu, Pb, Cr, Zn e Ba) acima do limite de quantificação, na maioria das vezes, mas, todas as amostras apresentaram os metais (Ni, Cd) abaixo do limite de quantificação.

Conforme a Tabela 11 do APÊNDICE I, os seguintes metais apresentam concentrações abaixo do limite de quantificação: cromo (7 amostras), chumbo (4 amostras), ferro (3 amostras), alumínio (2 amostras). O valor médio das concentrações de chumbo foi de $49 \mu\text{g L}^{-1}$, acima do limite estabelecido pela Portaria MS 2.914/2011 de $10 \mu\text{g L}^{-1}$. Nessas condições o chumbo pode causar efeitos de tontura, irritabilidade, dor de cabeça, perda de memória, anorexia, náusea, vômitos, dores abdominais, paralisia, confusão mental, distúrbios visuais, anemia e convulsões. Em crianças, o chumbo pode provocar retardamento físico e mental. Em adultos são comuns problemas nos rins e aumento da pressão arterial.

O valor médio da concentração de alumínio foi de $71 \mu\text{g L}^{-1}$, com 6 amostras apresentando concentrações acima do VMP estabelecido ($200 \mu\text{g L}^{-1}$) pela Portaria MS 2.914/2011. O alumínio é neurotóxico e seu acúmulo no corpo humano tem sido associado ao aumento de casos de demência senil do tipo Alzheimer (Almeida, 2006).

Os resultados encontrados neste trabalho com relação à presença de metais na água armazenadas nas cisternas de polietileno, concordam com os achados de Al Malack (2001) que identificou que metais inseridos no plástico com função estabilizante para melhorar propriedade do material polimérico pode sofrer decomposição ou se desintegrar em determinadas temperaturas. Também com as pesquisas de Rosa (2008) que indicou que metais presentes em determinadas camadas de recipientes plásticos devido à presença de resinas ou adesivos, possibilitam o contato com os produtos armazenados através de reações químicas.

6.2.5. Tratamento Estatístico- Aldeídos cetonas e metais da água armazenada e cisternas de polietileno

6.2.5.1. Análise bivariada dos Compostos Aldeídos e Cetonas

O APÊNDICE J apresenta gráficos dos compostos aldeídos e cetonas (propionaldeído, formaldeído, acetaldeído, valeraldeído e hexaldeído e acetona) das 36 amostras de água das cisternas de polietileno das comunidades de Sítio Novo e Ouro Verde em função dos 7 parâmetros físico-químicos (pH, temperatura, oxigênio dissolvido, condutividade elétrica, salinidade, sólidos totais dissolvidos, potencial redox).

Para os compostos formaldeído, acroleína, valeraldeído, hexaldeído acetona parece haver um padrão de correlação com os parâmetros: condutividade elétrica, salinidade, sólidos totais dissolvidos (Gráficos indicados pelas letras d; e; f) do APÊNDICE J. Para os outros parâmetros as correlação não são claras.

Para os testes de correlação aplicados aos dados obtidos nas comunidades de Ouro Verde e Sítio Novo foram o da Correlação Linear de Pearson (apropriado para determinar a correlação entre duas variáveis quantitativas) e os métodos não-paramétricos de Correlação de Spearman, foi utilizado o software RStudio visando melhor explicação do comportamento.

O Gráfico 15 apresenta os coeficientes de correlação linear de Pearson entre as substâncias químicas orgânicas identificadas na água das cisternas e os parâmetros físico-químicos medidos *in situ*.

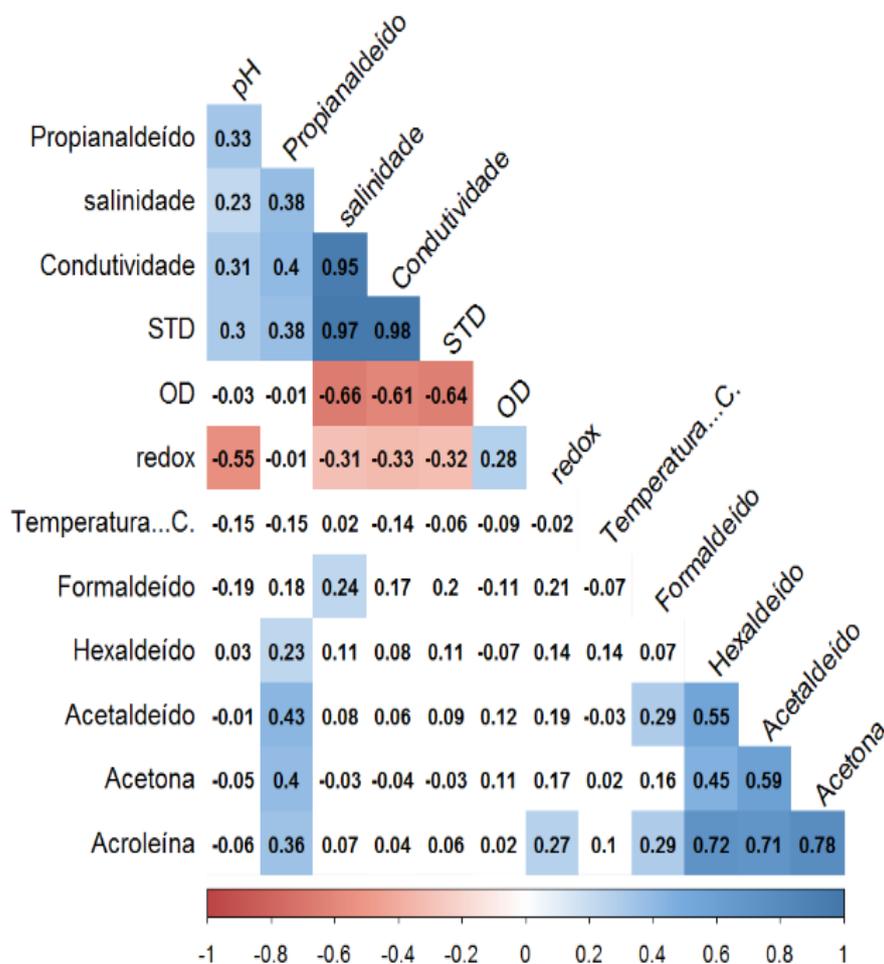


Gráfico 15 - Matriz de Pearson compostos aldeídos e cetonas - Sítio Novo e Ouro Verde

Observe que no gráfico 15 não há correlações do composto valeraldeído, esse item foi retirado para evitar que oculte os valores de correlação dos outros dados, pois esse composto quase sempre indica limite inferior.

Para análise dos dados foi determinado o nível de significância para $\alpha=0,05$ e $n=36$ amostras é 0,27. Os valores de correlação maiores que 0,27 foram encontrados para os compostos formaldeído, acroleína, propionaldeído, e hexaldeído com a condutividade elétrica, salinidade e STD. Acroleína e propionaldeído apresentaram correlação significativa com pH. E acroleína também apresentou correlação com o potencial redox. Estes resultados estão concordando com a observação visual dos gráficos apresentados no APÊNDICE J.

O gráfico 16 mostra a análise dos dados utilizando a matriz de correlação Spearman entre as substâncias químicas orgânicas identificadas na água das cisternas, e os parâmetros físico-químicos medidos in situ.

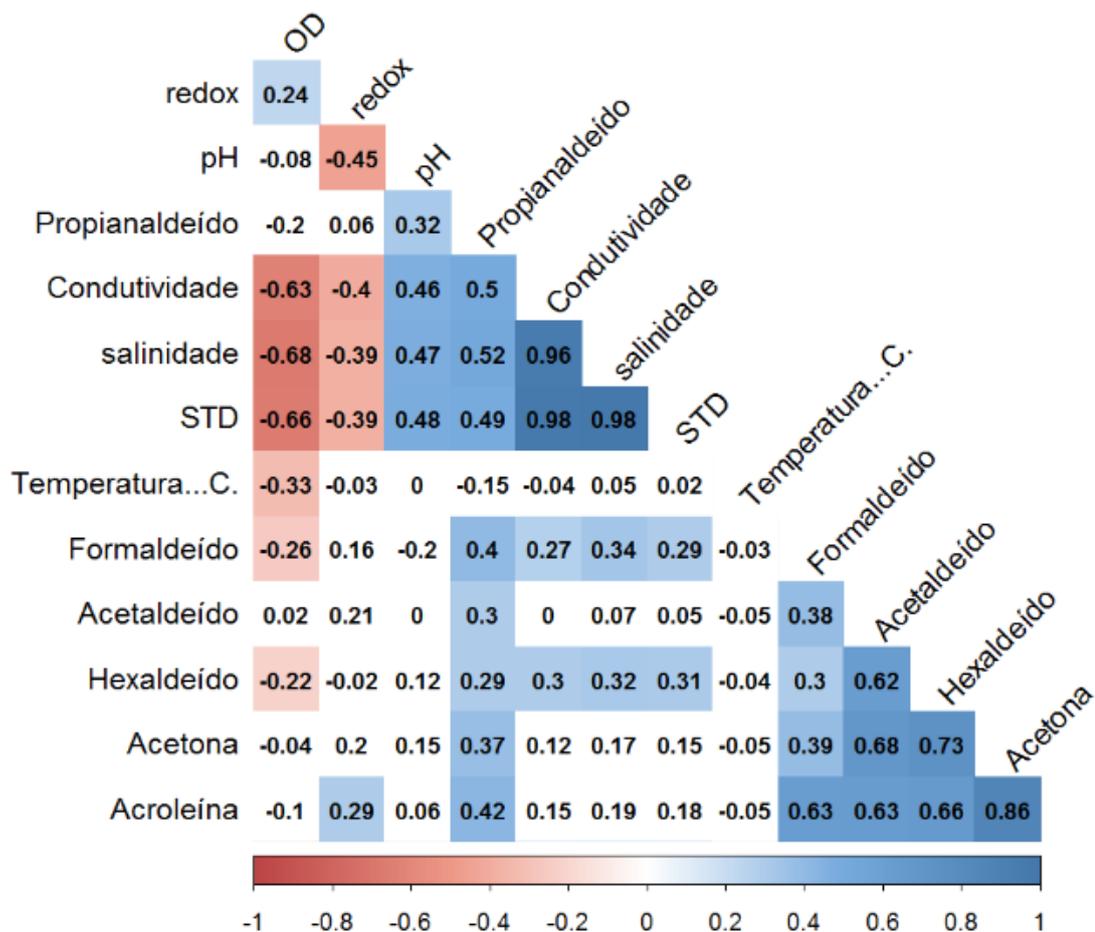


Gráfico 16 - Matriz de Spearman compostos aldeídos e cetonas - Ouro Verde e Sitio Novo

Mas uma vez, de acordo com o nível de significância estabelecido 0,27 para $\alpha=0,05$ e $n=36$, observa-se que a matriz de Spearman mostra correlações significativas para os compostos formaldeído, propionaldeído, e hexaldeído com a condutividade elétrica, salinidade e STD. A acroleína apresentou correlação com o potencial redox. Estes resultados estão próximos dos encontrados pela correlação de Pearson, e também concordam com a observação visual dos gráficos apresentados no APÊNDICE J.

Conforme apontado Garcia *et al.* (2006) e Freire *et al.*, (2008) a presença dos compostos do grupo aldeídos e cetonas na água armazenada em reservatórios de polietileno pode decorrer do processo de lixiviação de constituintes aditivos inseridos na base polimérica do polietileno, como solventes residuais de tintas. Essa lixiviação pode ser influenciada pelo pH ácido e temperaturas elevadas, que aumentam a na dissolução do material na água.

Assim sendo, a correlação dos parâmetros físico químicos (condutividade elétrica, salinidade e STD) resultante da dissolução de íons na água armazenada das cisternas está compatível com a dissolução dos compostos orgânicos (formaldeído, propionaldeído, e hexaldeído) a partir da matriz polimérica, embora não se possa precisar a relação de causa e efeito entre os parâmetros, com base nos dados obtidos neste trabalho.

6.2.5.2. Análise bivariada dos metais

Os gráficos do APÊNDICE L apresentam a correlação dos teores dos metais (Fe, Cu, Pb, Cr, Zn, Al, Ba) nas 15 amostras de água coletada nas cisternas de polietileno mais antigas das comunidades de Sitio Novo e Ouro Verde, como função dos parâmetros físico-químicos (pH, temperatura, Oxigênio dissolvido, condutividade elétrica, salinidade, sólidos totais dissolvidos, potencial redox).

Todos os metais detectados (Fe, Cu, Pb, Cr, Zn, Al e Ba) parecem indicar uma leve correlação com o pH. Correlação com OD parece ocorrer com Fe, Cu, Pb, e Zn. Com potencial redox parece ocorrer Fe, Cu e Al.

É conhecido que o pH contribui para a precipitação de elementos químicos metálicos, tal que as águas alcalinas são incrustantes. O Gráfico 7, mostrou que o pH das águas de Ouro Verde variou entre de neutro à alcalino. Quanto à Sitio Novo, foram preponderantemente ácidas à neutra. De acordo com Kiekens (1989) quando reações de oxidação estão envolvidas, a solubilidade de metais aumenta com a redução do pH, porém, em condições de redução, a solubilidade de metais é maior em valores de pH mais altos. Também o potencial redox influencia a solubilidade dos metais. As mudanças nas condições de oxirredução podem promover a solubilização dos metais em ambiente aquático. Sposito (1989) também discute que o pH influencia diretamente na mobilidade dos metais.

O Gráfico 18 apresenta a matriz de correlação linear de Pearson entre os metais identificados na água analisada das comunidades Ouro Verde e Sitio Novo e os parâmetros físico-químicos.

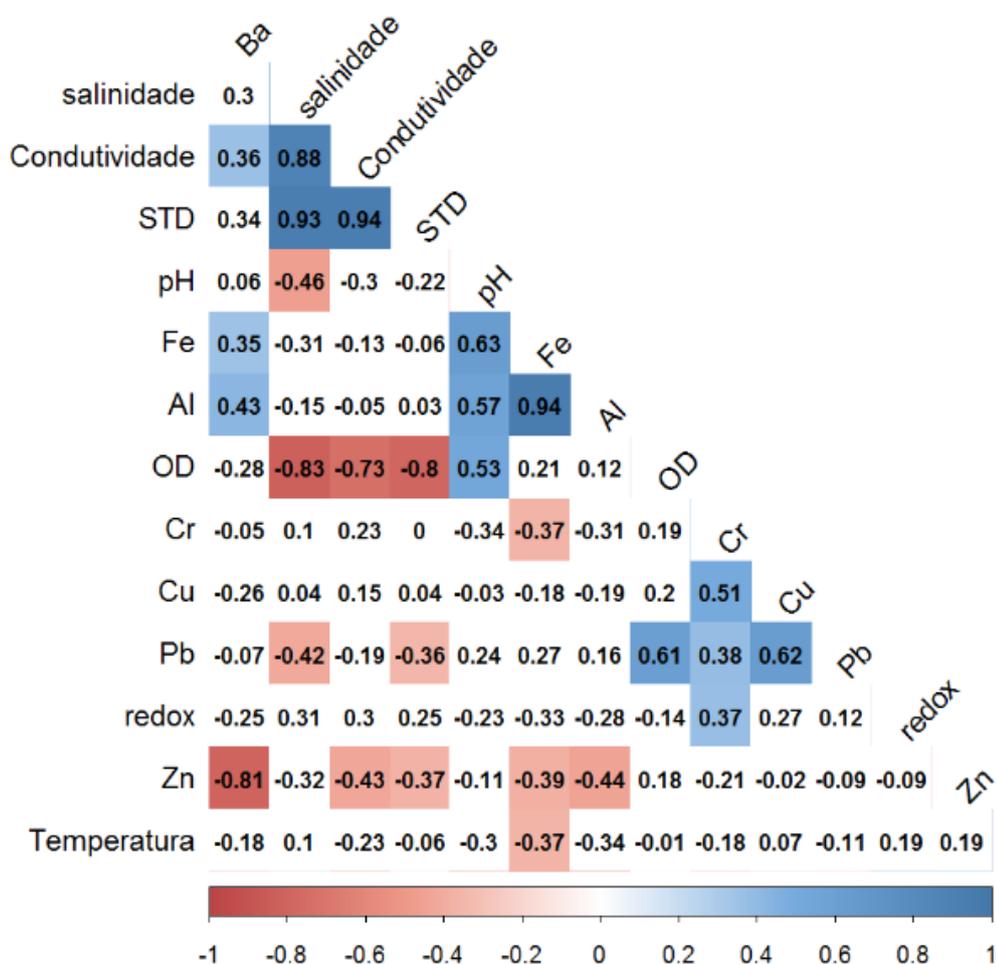


Gráfico 17-Matriz de Pearson metais- Sitio Novo e Ouro verde

Para as análises dos metais através da correlação linear de Pearson, nas condições $n=15$ amostras, nível de significância $\alpha=0,05$, o valor significativo r de Pearson é 0,40. Assim, mostraram correlação significativa com pH os metais Al e Fe; com potencial redox, Cr; com condutividade elétrica e STD, Zn, com OD, salinidade e STD o metal Pb. O método de correlação linear de Pearson confirmou somente algumas aparentes correlações verificadas nos gráficos bivariados do APÊNDICE L, conforme visto anteriormente.

O Gráfico 19 apresenta a matriz de correlação de Spearman entre os metais identificados na água analisada das comunidades Ouro Verde e Sitio Novo e os parâmetros físico-químicos.

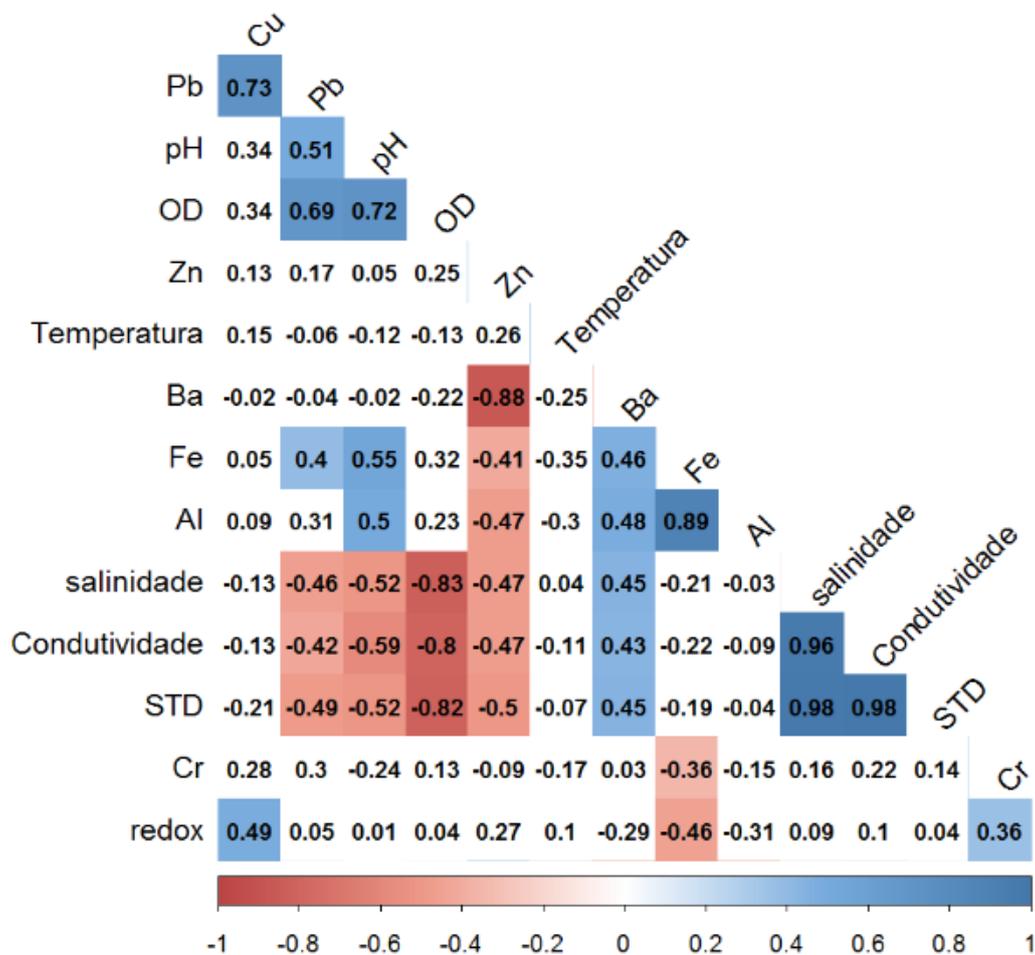


Gráfico 18-Matriz de Spearman metais - Sitio Novo e Ouro Verde

Para análises dos metais através da correlação de Spearman, nas condições $n=15$ amostras, nível de significância $\alpha=0,05$, o valor significativo r de Pearson é 0,40. A matriz de Spearman mostra correlações significativas entre pH com os metais Fe, Al e Ba; OD, salinidade e sólidos totais dissolvidos com Pb; potencial redox com Cr; condutividade elétrica e STD com Zn. Resultados bastante similares aos encontrados para a correlação linear de Pearson.

Em todos os gráficos de correlação dados acima, verificou-se uma baixa correlação entre os metais e os parâmetros físico-químicos, podendo ser justificado estatisticamente pela pequena variabilidade (desvio padrão amostral dos parâmetros). Uma das hipóteses é que tendo somente um período de coleta de amostras de água das cisternas (final de verão), não se verificou variabilidade suficiente para apontar correlações significativas entre os parâmetros físico-químicos e metais.

CAPÍTULO 7

7. CONCLUSÕES

- ✓ Os indicadores físicos químicos medidos em campo (pH, T, OD, CE, potencial Redox) não revelaram diferenças significativas entre a água armazenada nas cisternas das duas comunidades, à exceção da condutividade elétrica (CE) que apresenta valor médio mais elevado na água de Ouro Verde, o que pode ser justificado pelo fato de 37% das cisternas desta comunidade armazenar água de chuva misturada com água de represa. Para ambas as comunidades, a água armazenada nas cisternas tem baixa salinidade, sendo assim, águas doces.
- ✓ Os valores de pH das amostras da comunidade Ouro Verde e Sitio Novo estão em conformidade com limites legislados para potabilidade. Em Ouro Verde a água foi encontrada com pH neutro à alcalino, enquanto em Sitio Novo, com pH ácido à neutro, conforme esperado por ser na maioria água de chuva.
- ✓ Os valores elevados da temperatura da água foram compatíveis com a coleta em período de verão, aliados ao fato das cisternas estarem colocadas em local aberto e totalmente expostas ao sol, além de serem de polietileno de cor escura, com maior capacidade de absorver calor, favorecendo a transferência de substâncias do plástico da cisterna para a água armazenada. Este parâmetro pode estar associado à presença de compostos carbonílicos na água.
- ✓ As análises da água das cisternas de polietileno instalados em Ouro Verde e Sitio Novo, mostraram a presença de aldeídos e cetonas (formaldeído, acetaldeído, acroleína, propionaldeído, hexaldeído, valeraldeído e acetonas), presentes na matriz polimérica do polietileno que podem ter migrado do plástico para a água armazenada.
- ✓ Entretanto, as amostras coletadas em Ouro Verde e Sítio Novo apresentaram concentrações de formaldeído abaixo do limite de referência para consumo humano de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ aceito pela OMS (2002).
- ✓ Identificou-se acroleína em todas as amostras de água armazenada e as suas concentrações foram mais altas do que o limite máximo de $3 \mu\text{g L}^{-1}$ estabelecido para consumo humano pela USEPA, Segunda a qual esse composto é um potente agente mutagênico.
- ✓ Os aldeídos e cetonas podem estar presentes na atmosfera urbana poluída. Em se tratando de zona rural, possivelmente livre desses poluentes atmosféricos, e,

tendo as amostras sido coletadas dentro do reservatório, onde as taxas de troca de ar são baixas, muito provavelmente os compostos encontrados na água das cisternas devem ter sido provenientes da matriz polimérica.

- ✓ Quase 100% das amostras apresentam chumbo com concentrações acima do limite estabelecido pela Portaria MS 2.914/2011 ($10 \mu\text{g L}^{-1}$), podendo causar efeitos de intoxicação, problemas renais e aumento da pressão arterial.
- ✓ Uma amostra indicou valores de concentração alumínio acima do limite estabelecido pela Portaria MS 2.914/2011 ($200 \mu\text{g L}^{-1}$). O alumínio é considerado neurotóxico e seu acúmulo no organismo está associado ao aumento de casos de demência senil do tipo Alzheimer.
- ✓ A aplicação dos métodos de correlação de Pearson e Spearman não mostraram correlações muito significativas entre os aldeídos, cetonas e metais com os indicadores físico-químicos (pH, T, OD, CE, Redox, salinidade e STD), provavelmente devido a baixa variabilidade dos parâmetros físico-químicos decorrentes de amostragem em somente uma estação do ano (final do verão).
- ✓ As concentrações encontradas para compostos analisados, foram relevantes para identificar que o armazenamento de água em cisternas de polietileno do tipo instalada nas comunidades consideradas neste estudo não está adequado para consumo humano. Recomenda-se direcionar o uso da água armazenada em cisternas de polietileno do tipo em estudo para fins menos nobres, extinguindo principalmente seu uso para beber e cozinhar.

7.1. Sugestões para futuros trabalhos

Para melhor investigação sobre a contaminação da água por substâncias do tipo aldeídos, cetonas, e metais, presentes no material polimérico utilizado na fabricação das cisternas de polietileno, recomenda-se estudos durante um ano, pelo menos, visando a obtenção de dados em diferentes condições ambientais e principalmente analisando o tempo de instalações das cisternas.

CAPITULO 8

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL - MALACK, M.H. Migration of Lead from unplasticized polyvinyl Chloride pipes. J. Hazard. Mater. v.B82, p. 265-274, 2001.

ALVES, S. T. A Contaminação de alimentos gordurosos através da migração de plastificantes do tipo DEHA e DEHP do filme PVC. Especialização em qualidade de alimentos. Universidade de Brasília. Brasília, 2009.

ANDRADE NETO, C. O. Proteção sanitária das cisternas rurais. In: Simpósio luso-brasileiro de engenharia sanitária e ambiental. Natal-RN. Anais... Natal: ABES/APESB/APRH, 2004.

AQUALIMP. Manual Cisternas de Polietileno. Disponível em: <<http://www.aqualimp.com/img/2012%2012press%20kit20cisternas%20ok.pdf>>. Acesso em: 20 de Agosto de 2016.

ARVANITTOYANNIS, I.S.; BOSNEA, L. Migration of substances from food packaging materials to foods. Critical Reviews in Food Science and Nutrition. v. 44, p. 63-73, 2004.

ARTIOLA, J. F.; ROCK, C. G. L. Water Storage Tank Disinfection, Testing, and Maintenance. The University of Arizona Cooperative Extension, nov. 2012.

ASA. 2009. ASA Retoma parceria com o governo federal para implementação de tecnologias para captação da água de chuva no Semiárido. Disponível em: <blog.ecodebate.com.br>. Acessado em: 15 mai. 2016.

ASA. 2014 Programa um milhão de Cisternas. Disponível: <http://www.asabrasil.org.br/acervo/publicacoes?artigo_id=279>. Acesso 15 de Outubro de 2015.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. (ABNT). NBR N°15.527. Orientações sobre as águas de chuva captadas nas áreas urbanas, Rio de Janeiro –RJ, 2007.

BERTOLO, R. A.; MARCOLAN, L. N. O.; BOUROTTE, C. O. M. Relações Água-Rocha e a Hidrogeoquímica do Cromo na Água Subterrânea de Poços de Monitoramento

Multiníveis de Urânia, SP, Brasil. Revista Geologia - USP, Sér. cient. v.9 n.2, São Paulo jun. 2009.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 2914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. 2011. Disponível em: <<http://www.saude.gov.br>>. Acesso em: 2015.

BRASIL. Portal Brasil. Governo cumpre meta de 750 mil cisternas entregues. Disponível em: <http://www.brasil.gov.br/infraestrutura/2014/11/governo-cumpre-meta-de-750-mil-cisternas-entregues>. Acesso em: 10/11/2014a.

BRITO, L. T. L.; PORTO, E.R.; SILVA, A. S.; SILVA, M.S.L.; HERMES, L. C.; MARTINS, S.S. Avaliação das características físico-química e bacteriológicas das águas de cisternas da comunidade de Atalho, Petrolina-PE. In: Simpósio Brasileiro de Captação e Manejo de água de chuva para a sustentabilidade de áreas rurais e urbanas: Tecnologias e Construção da Cidadania, 5, 2005, Teresina-PI. Anais... Petrolina – PE, 2005.

BRITO, L. T. L.; SILVA, A. S. S.; PORTO, E. R.; CAVALCANTI, N. B. Cisternas Domiciliares: quantidade e qualidade das águas para consumo humano. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA AGRÍCOLA, 35,2006. João Pessoa – PB. Anais... João Pessoa, 2006.

BROWN, T. L.; JR, H. E. L.; BURSTEN, B. E.; BURDGE, J. R. Química: A Ciência Central. 9. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2002. 952 p. ISBN 85-87918-42-7.

CAMPOS, A.; ALVES, A. M. O programa água para todos: ferramenta poderosa contra a pobreza. In: Ministério do Desenvolvimento Social e Combate a fome O Brasil Sem Miséria. Brasília, 2014. p. 1-24.

CEBALLOS, B. S. O.; DANIEL L. A.; BASTOS, R. K. X. Tratamento de água para consumo humano: panorama mundial e ações do PROSAB in Remoção de microorganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano. PROSAB 5, 2009.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Ficha de informação do produto químico. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>> Acesso em dezembro de 2016.

CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. Análise Instrumental. Inteciência. Rio de Janeiro, 2000, 606 p.

COLÉGIO META QUÍMICA, Corrosão & Generalidades. colegiometa.yolasite.com/resources/Corrosão%20-%20Generalidades.doc. Acesso em 12/05/2017.

COLTRO, L.; MACHADO, M. P. Migração Específica de Antioxidante de Embalagens Plásticas para Alimentos. Revista: Polímeros vol.21 n°.5 São Carlos, Epub. Novembro, 2011.

COSTA, M. F. S. O. Controle da qualidade analítico de embalagens plásticas flexíveis. Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Biológica Ramo de Tecnologia Química e Alimentar. Universidade do Minho Escola de Engenharia Uminho, Braga-Portugal, 2014.

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; MARIA, L. C. S. Instituto de Química, UERJ Polietileno: Principais tipos, propriedades e aplicações. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 13, nº 1, p. 1-13, 2003.

CPRM. PROJETO CADASTRO DE FONTES DE ABASTECIMENTO POR ÁGUA SUBTERRÂNEA. Diagnostico do município de São Domingos-Bahia. Outubro de 2005.

CURITIBA, Lei n.º 10.785/2003 e dispõe sobre os critérios do uso e conservação racional da água nas edificações. Disponível em: <http://domino.cmc.Pr.gov.br>. Acesso em: 11 janeiro de 2016.

DEGANI, A. L. G.; CASS, Q. B.; VIEIRA P. C. Cromatografia um breve ensaio. Revista: QUÍMICA NOVA NA ESCOLA Cromatografia N° 7, maio 1998.

DIAS, J. T.; MACHADO, T. T. V.; SILVA, T. C.; BARROS, M. C. V. SATISFAÇÃO DOS USUÁRIOS DE ÁGUAS ARMAZENADAS EM CISTERNAS NO SEMIÁRIDO

PARAIBANO. II Workshop Internacional sobre Água no Semiárido brasileiro. Campina Grande, novembro de 2015.

DOAK, K. W. - "Ethylene Polymers". Em: Mark, H. M.; Bikales, N. M.; Overberg, C. G.; Menges, G. - "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", John-Wiley & Sons, Volume 6, New York, 1986.

DUARTE, R. P. S.; PASQUAL, A. Avaliação do Cádmi (cd), Chumbo (pb) Níquel (ni) e Zinco (zn) em Solos, Plantas e Cabelos Humanos. Parte da dissertação de mestrado do 1º. - FCA/UNESP - Botucatu/SP - Brasil. Botucatu/SP – Brasil. Energia na Agricultura, vol. 15, n. 1, 2000.

EMBRAPA. Caracterização das principais criações agropecuárias da agricultura familiar no Território do Sisal no Estado da Bahia. Petrolina, 2011.

FERREIRA, P. C.; PIAI, K. de A.; TAKAYANAGUI, A. M. M.; MUNOZ, S. I. S. ALUMÍNIO COMO FATOR DE RISCO PARA A DOENÇA DE ALZHEIMER. Revista Latino-am Enfermagem, janeiro-fevereiro; 2008.

FIORUCCI, A. R.; BENEDETTI, E. F. A importância do Oxigênio Dissolvido em Ambiente Aquático. Revista Química Nova. Nº. 22, 10-11, novembro, 2005.

FORNARO, Adalgiza; GUTZ, Ivano G.R. Wet deposition and related atmospheric chemistry in the Sao Paulo metropolis, Brazil: Part 2—contribution of formic and acetic acids. Atmospheric Environment. v. 37, p. 117 a 128, 2003.

FRANZ, R.; MAUER, A.; WELLE, F.; Food Additives. Contamination. 2004, 21, 265.

FREIRE, M. T. A.; BOTTOLI, C. B. G.; FABRIS, S.; REYES, Felix Guillermo. Contaminantes voláteis provenientes de embalagens plásticas: desenvolvimento e validação de métodos analíticos. Revista *Quim. Nova*, Vol. 31, Nº. 6, 1522-1532, 2008.

FUNASA. Proteção sanitária das cisternas utilizando na preservação de águas pluviais para uso domiciliar: aspectos técnicos e educacionais. 1º Relatório parcial de atividades. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Universidade Federal de Minas Gerais, 2005.

GARCIA, R. S.; SILVA, A. S.; COOPER, I.; FRANZ, R.; LOSADA, P. P. Revision of analytical strategies to evaluate different migrants from food packaging materials *Trends Food Sci. Technol.* 2006.

GNADLINGER, J. Colheita de água de chuva em áreas rurais. Juazeiro – BA: IRPAA, 2000. 40p.

GNADLINGER, J. A contribuição da captação de água de chuva para o desenvolvimento sustentável do semiárido brasileiro – uma abordagem focalizando o povo. In: Simpósio Brasileiro de Captação de água de chuva no semiárido, 2001. Campina Grande-PB. Anais... Petrolina-PE, 2001.

GOBATO, E. A. A. F.; LANÇAS, F. M. Comparação entre injeção na coluna (“on-column”) e *headspace* dinâmico na determinação de Benzeno, Tolueno e Xilenos (BTX) em amostras de água. *Química Nova*, v. 24, n. 2, p. 176-179, 2001.

GODOI, D. P. A. Análise da Eficiência de Experiências com Captação de Água da Chuva em Propriedades Rurais. In: XIV Encuentro de Geógrafos de América Latina - EGAL. Abril, 2013. LAMERA, J. A.; FIGUEIREDO, A. M. R. Os Assentamentos rurais em Mato Grosso. In: XLVI Congresso da Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural, p. 21. Rio Branco – Acre, 2008.

GOULART, D. S. Aplicações das Técnicas de Cromatografia no Diagnóstico Toxicológico. Programa de Pós-graduação em Ciência Animal. Universidade Federal de Goiás - Escola de Veterinária e Zootecnia, GOIÂNIA 2012.

HELENO, F. F.; LIMA, A. C.; AFONSO, R. J. C. F.; COUTRIM, M. X. Otimização e Validação de Métodos Analíticos para Determinação de BTEX em Água Utilizando Extração por *Headspace* e Microextração em Fase Sólida. *Revista: Química Nova*, v. 33, No. 2, 329-336, 2010.

IBGE INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Censo Demográfico 2010: Características da população e dos domicílios. Resultados do Universo. Rio de Janeiro. 2011.

IARC. Formaldehyde. Lyon. International Agency for Reseach on câncer, 2006.

IPCS (1989) Formaldehyde. Geneva, World Health Organization (Environmental Health Criteria 89).

JUCHEM, A. K. Análises de compostos carbonilados em bebidas alcoólicas com alternativa de substituição do catalisador utilizado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Química Porto Alegre, 2013.

KATO, M.T. Qualidade de águas de cisternas utilizadas para fins de consumo humano no município de Poço Redondo – SE. In: SEMINÁRIO INTERNACIONAL DE ENGENHARIA DE SAÚDE PÚBLICA SANEAMENTO AMBIENTAL SUSTENTABILIDADE E INCLUSÃO. Fortaleza – CE. Anais: Fortaleza, p.6., 2006.

KIEKENS, L. "Behavior of heavy metals in soils". In: BERGLUND, S.; DAVIS, R.D.; L'HERMITE, P. (Ed.) Utilization of sewage sludge on land: rates of application and longterm effects of metals. Dordrecht: D. Reidel Publishing, 1983.

LAU, O. W.; WONG, S. K. Contamination in Food From Packaging material. J. Chromatogr. A., V.882, p. 255-270, 2000.

LEMOES, A. O.; LIRA, O. O.; CUNHA, G. M. C.; OLIVEIRA, M. G. C.; SILVA, M. F. V. Estudo Preliminar da Qualidade Bacteriológica da Água de Cisterna de Polietileno em quatro Municípios do Semiárido Pernambucano. XIX Exposição de Experiências Municipais em Saneamento – Poços de Caldas – MG, 2015.

LEPRI, F. G. Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua como Ferramenta Analítica para o Desenvolvimento de Método para Determinação de Níquel e Vanádio por Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite em Amostras de Óleo Cru. Dissertação de mestrado Universidade Federal de Santa Catarina Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Florianópolis, SC, 2005.

LIRA, S. A. Análise de correlação: abordagem teórica e de construção dos coeficientes com aplicações. Dissertação de Mestrado, Departamento de Métodos Numéricos em Engenharia dos Setores de Ciências Exatas e de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2004.196 p.

LOPES, V. S. M. Avaliação Preliminar por BTEX, em água subterrânea de poços tubulares no município de Natal/RN. Dissertação de mestrado Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia. Natal/Rio Grande do Norte, 2011.

LUCAS, E.T.; SOARES, B.G.; MONTEIRO, E. E. C. Caracterização de Polímeros: Determinação de peso molecular e Análise Térmica. Rio de Janeiro. 2001.

MACHADO, A. M. R. Carbomato de etila, acroleína e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos: Caracterização e quantificação em cachaças provenientes da cana de açúcar com adubação nitrogenada e acondicionadas em vidros de “bombonas” de PEAD. Tese de doutorado: Programa de Pós-graduação em ciências do alimento, Universidade Federal de Lavras. Lavras – Minas Gerias, 2010.

MARQUES, Maria Nogueira. Cromatografia de Íons Aplicada na Especificação de Crômio Hexavalente em Amostras de Interesse Ambiental. Dissertação: Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Aplicações - UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, São Paulo 1999.

MATTHEWS, K. A.; MCDONOUGH, W. F.; GROTTOLI, A. G. Cadmium measurements in coral skeleton using isotope dilution–inductively coupled plasma–mass spectrometry. Technical Brief, 2006.

MAY, S. Estudo da viabilidade do aproveitamento de água de chuva para consumo não potável em edificações. 2004. 159f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Construção Civil) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 2004.

MOORE, J.W.; RAMAMOORTHY, S. Heavy metals in natural waters. New York: Springer-Verlag, p. 328, 1984.

MORGANO, M. A.; GOMES, P. C.; MANTOVANI, D. M. B.; PERRONE, A. A. M.; SANTOS, T. F. Revista Ciência. Tecnologia. Alimentar, Campinas, 25(2): 250-253, abr. - jun. 2005.

NASCIMENTO, S. A. M.; BARBOSA, J. S.F. QUALIDADE DA ÁGUA DO AQUÍFERO FREÁTICO NO ALTO CRISTALINO DE SALVADOR, BACIA DO RIO LUCAIA, SALVADOR, BAHIA. Revista Brasileira de Geociências Volume, p. 543-550, dezembro de 2005.

NERÍN, C.; ACOSTA, D.; RUBIO, C. Potential Migration release of volatile compounds from plastic containers destined for use in microwave ovens. *Food Addit. Contam.*, v.19, n.6, p.594 – 601, 2002.

OLIVEIRA, C. H. A.; MOTTA, E. J. O.; LISBOA, E. S. A inovação tecnológica de cisternas no programa Água para Todos. XX Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos - ABRH. Bento Gonçalves/RS. 2013.

OMS - Organização Mundial de Saúde. Limite Formaldeído. Disponível em: <http://www.who.int/publications/en/>. Acesso 3 de junho de 2017.

RABELLO, M. Aditivção de Polímeros. Planilha de Validação: uma Nova Ferramenta para Estimar Figuras de Mérito na Validação de Métodos Analíticos Univariados. *Revista: Química Nova*, Vol. 31, N°. 1, 164-171, 2008.

RELATÓRIO TECNOLOGIAS SOCIAIS DE USO EFICIENTE DE ÁGUA PARA AGRICULTURA FAMILIAR NO SEMIÁRIDO – FAPESB. Edital 008/2012. Abrangência (2013 a 2016) / GRH-DEA. Escola Politécnica-Universidade Federal da Bahia, 2013.

RIBEIRO, F. A. L.; FERREIRA, M. M. C.; MORANO, S. C.; SILVA, L. R.; SCHNEIDER, R. P. Planilha de validação: uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. *Química Nova*, vol. 31 n°1 São Paulo, 2008.

RIO DE JANEIRO (Estado). Lei n.º 4393, de 16 de setembro de 2004. Dispõe sobre a obrigatoriedade das empresas projetistas e de construção civil a prover os imóveis residenciais e comerciais de dispositivo para captação de águas da chuva e dá outras providências. Rio de Janeiro: 2004.

ROSA, F. M. Simulação numérica da migração de metálicos e do monômero ξ -caprolactama de embalagens poliméricas irradiadas para simulantes de alimentos. 2008. 61 f. Dissertação- Instituto de pesquisas energéticas e nucleares IPEN, São Paulo, SP, 2008.

SANTANA, M. V. V.; DANTAS, O.; HENRIQUES, P.; AMARANTES, E. F. Variação do pH e temperatura em cisternas de Placas e Polietileno em comunidades rurais do município de Petrolina-PE. *Revista de Extensão da UNIVASF - Volume 3, número 2.*

Edição Especial do Curso de Especialização Metodologias Participativas Aplicadas à Pesquisa, Assistência Técnica e Extensão Rural, jul. 2015 239.

SÃO PAULO. Lei municipal n.º 13.276, de 4 de janeiro de 2002. Torna obrigatório a execução de reservatório para as águas coletadas por coberturas e pavimentos nos lotes, edificados ou não, que tenham área impermeabilizada superior a 500 m². Diário Oficial do Município, São Paulo, jan. 2002.

SÃO PAULO, Lei n.º 12.526. São Paulo, 2007. Disponível em: <http://www.al.sp.gov.br/legislacao/norma.do?id=69472>>. Acesso em 20 de Abril de 2016.

SCHIRMER, W.N.; DREIFUS, T.V.; BENATTO, N.C.B.; OLIVEIRA, G.L.; VANZETO, S.; MACHADO, G.O. A Química Ambiental do cromo e seus Compostos. VII Semana de Engenharia Ambiental, 2009.

SCHISTEK H, A Construção de Cisternas de Tela e Arame, Paulo Afonso - BA, 1998.

SCHMITT, J. F. A. Adoção de Inovações no Combate à Seca no Semiárido: Um Estudo com os Usuários de Cisternas de Polietileno nos Municípios de Trairi-CE e Caucaia-CE. 2015. Dissertação de Mestrado (Acadêmico em Administração do Centro de Estudos Sociais Aplicados), da Universidade Estadual do Ceará. Fortaleza Ceará, 2015.

SCHURING, K.; SCHWIENEC, S. Quality of rainwater for domestic purposes harvested in different catchment systems within the semiarid region of northeast Brazil. Projeto de sementes, University of Applied Sciences in Bremen, Germany 2005.

SEI Superintendência de Estudos Econômicos e Sociais da Bahia. Estatísticas dos Municípios Baianos: Território de Identidade do Sisal. 2011.

SHABAAN. Sh.; AHMAD, N. Z. I.; Zakaria, M. S. M.; SHIRAT, M. G. Achieving thermal comfort in Malaysia building: bioclimatic housing, CIDB. 2007.

SILVA, C.V., Qualidade da água para consumo humano armazenada em cisterna de placa. *Estudo de caso: Araçuaí, MG*. Dissertação de M. Sc. Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006.

SIT. Sistema de Informações Territoriais. Disponível em: sit.mda.gov.br. Acesso em 27 de Agosto 2015.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. Fundamentos de Química Analítica, Tradução da 8ª Edição norte-americana, Editora Thomson, São Paulo-SP, 2006.

SOARES, E. P. Estudo do Metodo de Audiometria para Avaliação da Migração de Elementos de Embalagens Plásticas para seu Conteúdo. Tese de doutorado: Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares. Universidade de São Paulo. São Paulo, 2008.

SOUZA, R. I. A.; NETO, W. B.; POPPI, R. J.; BACCAN, N.; CADORE, S. Classificação de água de coco processada e natural por meio de HCA, PCA e teores de íons metálicos determinados por ICP OES. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP. Química Nova, Vol. 29, No. 4, 654-656, 2006.

SPARKS, D. L. Environmental soil chemistry. London: Academic Press, 352 p., 2003.

SPINACÉ, M. A. S.; PAOLI, M. A.. A Tecnologia da Reciclagem de polímeros. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP. Quim. Nova, Vol. 28, No. 1, 65-72, 2005.

SPOSITO, G. "The chemistry of soils". New York, Oxford University Press, 345p., 1989.

TAVARES, A. C; NOBREGA, R. B; OLIVEIRA, L. A; SILVA, M. M. P.; CEBALLOS, B. S. O. O uso de cisternas no semiárido paraibano, estado de conservação e técnicas de manejo. In SIMPOSIO BRASILEIRO DE CAPTAÇÃO DE ÁGUA DA CHUVA, 6. 2007. Belo Horizonte- MG. Anais Belo Horizonte, 2007.

TAVARES, A. C. Aspectos físicos, químicos e microbiológicos da água armazenada em cisternas de comunidades rurais do semiárido paraibano. 2009. 169f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) – PRODEMA, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB, 2009.

TIBURTIUS, E. R. L., PERALTA-ZAMORA, P. P, LEAL, E.S Contaminação de águas por BTXS e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. Quim. Nova, v. 27, n.3, p. 441-446, 2004.

USEPA. National primary drinking water standards, United States Environmental Protection Agency, EPA; 816-F-01- 007, 2001a.

VERSCHUEREN, K. Handbook of environmental data on organic chemicals, 2nd ed. New York, NY, Van Nostrand Reinhold, pp. 678–679, 1983.

XAVIER, R. P.; NÓBREGA, R. L. B.; MIRANDA, P. C.; GALVÃO, C. O.; CEBALLOS, B. S. O. Avaliação da eficiência de dois tipos de desvios das primeiras águas na melhoria da qualidade da água de cisternas rurais. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE CAPTAÇÃO E MANEJO DE ÁGUA DE CHUVA, 2009, Caruaru. Anais Petrolina, 2009.

WELLE, F.; MAUER, A. FRANZ, R. Migration and Sensory Changes of Packaging materials caused by ionizing radiation. Radiat Phys. Chem. v.63, p. 841-844, 2002.

APÊNDICE A

ROTEIRO DO QUESTIONÁRIO (PRIMEIRA VISITA-SEDE DO MUNICIPAL)

- 1-Nº de comunidades existente no município de São Domingos;
- 2- População de cada comunidade pertencente à extensão territorial do município;
- 3- Número de cisternas existe no município por comunidade;
- 4- Quantas dessas cisternas são de polietileno;
- 5-Como é realizado o abastecimento de água e cada comunidade;
- 6- Qual capacidade de água das cisternas existentes;
- 7-De que forma é utilizada a água armazenada em cisternas de polietileno.
- 8- Qual o ano de implantação dessas cisternas.

APÊNDICE B

Uma vez elaborado o questionário abaixo, buscou-se a orientação do Conselho de Ética da UFBA no sentido de identificar as condições para a sua aplicação na pesquisa de campo. O referido conselho indicou as legislações abaixo (quadro 5) como norteadoras do acesso a respondentes através de entrevistas ou questionários, bem como da utilização das respostas como elemento da pesquisa.

Quadro 5-Resoluções Recomendadas pelo Conselho de Ética da UFBA

Resolução	Órgão
Nº 196 de outubro de 1996	Conselho Nacional de Saúde
Nº466 de dezembro de 2012	Conselho Nacional de Saúde
Nº510 de abril de 2016	Conselho Nacional de Saúde

Como todas as legislações recomendadas são do Conselho Nacional de Saúde, observou-se que não há diretrizes para a aplicação de questionários técnicos sem correlação com saúde humana, como os que foram aplicados nas comunidades em estudo.

QUESTIONÁRIO (PRIMEIRA VISITA A CAMPO)

QUESTIONÁRIO DOMICILIAR

DATA ----/----/----

ENTREVISTADOR _____ HORA: _____

LOCALIDADE: _____

ABASTECIMENTO DE ÁGUA

1-Fonte de abastecimento de água (Se não houver rede de distribuição de água, ir para questão 6)

Poço ()	Caminhão pipa ()	Cisterna ()	Rio ()	Rede de água prefeitura/ EMBASA ()
----------	-------------------	--------------	---------	-------------------------------------

2-Se houver rede água, qual a frequência da distribuição de água na comunidade.

Todos os dias da semana ()	1a 2 dias na semana ()	3 vezes na semana (..)	2 vezes no mês ()	1vez no mês()
-----------------------------	-------------------------	------------------------	--------------------	----------------

CARACTERÍSTICAS GERAIS E USO FUNCIONAMENTO DA CISTERNA

3-Nº DA CISTERNA: [-----]

4-Com a implantação do sistema, houve participação dos moradores?

Sim ()	Não ()	Outro:
---------	---------	--------

5-Programa de implantação da cisterna (observar)

Cabra Forte ()	CONSISAL ()	CAR ()	ASA-MOC ()	FETRAF ()
-----------------	--------------	---------	-------------	------------

6-Com a implantação das cisternas houve alguma instrução, informando como deveria ser utilizado a tecnologia?

Sim ()	Não ()
---------	---------

Caso afirmativo, a informação foi suficiente?

7-Tipo de cisterna

Polietileno ()	placa ()	Ferro-cimento ()
-----------------	-----------	-------------------

8-A Cisterna está sendo usada?

Sim ()	Não ()	Outro:
---------	---------	--------

9-A água da cisterna é usada para quais fins:

Beber ()	Lavar a roupa ()	Molhar as plantas/plantações()
Cozinhar e lavar os pratos ()	Jogar água no vaso sanitário (descarga) ()	Dar para os animais ()
Tomar banho ()	Lavar as mãos ()	Outro:

10-Qual o volume da cisterna (m3)? _____(observar)

11- Os componentes do sistema (calha, canalização condutora, dispositivos de desvio de primeira água, sangrador, tampa, bomba manual) foram implantados pelo programa?

Sim ()	Não ()	Outro:
---------	---------	--------

12-Existência da calha de captação da água de chuva na Cisterna (observar)

Uma calha ()	Duas calhas ()	Não tem calha () Ir para questão 16	Não está utilizando por que não chove ()
---------------	-----------------	---	---

13-Diâmetro da calha em centímetros na Cisterna _____(observar)

14-Existência e Condições da canalização condutora da água de chuva captada para a cisterna (Observar)

Sim, em bom estado ()	Sim, em estado regular/precário de limpeza ()	Sim, quebrada e funciona ()	Sim, quebrada e não funciona ()	Não tem () Ir para questão 18	Não está utilizando porque não chove ()
------------------------	--	------------------------------	----------------------------------	-----------------------------------	--

15-Diâmetro dessa canalização em centímetros da Cisterna _____(observar)

16-Existência de dispositivo para o desvio das primeiras águas da chuva (Observar)

Sim, em bom estado ()	Sim, em estado regular/precário de limpeza ()	Sim, quebrado e funciona ()	Sim, quebrado e não funciona ()	Não ()
------------------------	--	------------------------------	----------------------------------	---------

17-Existência de sangrador com tamponamento na Cisterna(Observar)

Sim, em bom estado ()	Sim, em estado regular/precário de limpeza ()	Sim, quebrado e funciona ()	Sim, quebrado e não funciona ()	Não ()
------------------------	--	------------------------------	----------------------------------	---------

18-Distância da cisterna a instalações de esgoto ou vala a céu aberto (Observar)

Menos de 5 metros()	Entre 5 e 10 metros ()	Mais que 10 metros()
----------------------	-------------------------	-----------------------

19-Estado da estrutura da cisterna (Observar)

Bom estado ()	Estrutura danificada ()
Apresenta umidade ()	Estrutura muito comprometida ()
Apresenta fissuras discretas ()	Deslocada de sua posição ()
Deformada pelo sol (PVC) ()	Outro:

20-Estado da tampa da cisterna (Observar)

Bom estado com cadeado ()	Bom estado sem cadeado ()	Sem tampa ()	Danificada ()
----------------------------	----------------------------	---------------	----------------

21-Limpeza da cisterna (Se nunca limpou, ir para questão 25)

Limpa a cada 15 dias ()	Limpa a cada mês ()	Limpa toda vez que coloca água ()	Não limpa () Ir para questão 25	Uma vez por ano ()	Outro ()
--------------------------	----------------------	------------------------------------	-------------------------------------	---------------------	-----------

22- Forma de coleta água da cisterna (Se não houver bomba manual, ir para questão 28)

Diretamente com balde ()	Bomba manual de pvc ()	Balde preso na corda ()	Outro:
---------------------------	-------------------------	--------------------------	--------

23-Estado da bomba (Observar)

Bom estado ()	. Quebrada ()	Quebrada ()	Bom estado, mas não usa ()	Outro:
----------------	----------------	--------------	-----------------------------	--------

24-Caso a água seja retirada da cisterna com balde: Estado de conservação e limpeza do balde (observar)

Aparência de limpo ()	Aparência de sujo ()	Outro:
------------------------	-----------------------	--------

25-Caso a água seja retirada da cisterna com balde: O balde é usado para outros usos?

Sim, reservar água para ser usada para:

Sim, para lavar a casa ()	Sim, reserva água para jogar no vaso sanitário ()
Sim, reserva água para jogar no vaso sanitário ()	Sim, para lavar roupa ()
Sim, para lavar as mãos ()	Não ()
Sim, para dar água aos animais ()	Outro ()

26- O sistema apresenta alguma inadequação (Observar)

Sim ()	Não () Ir para questão 32
---------	----------------------------

Se sim, quais:

Calha ()	Tampa quebrada ()	Sem tampa()	Tubulações Dutos ()	Rachadura/Vazamento()	Reboco()
-----------	--------------------	-------------	----------------------	------------------------	-----------

27-Manutenção

A cisterna sofreu conserto apenas uma vez ()	A cisterna já sofreu mais de um conserto ()	Nunca fez conserto na cisterna ()
---	--	------------------------------------

28-Tempo de construção ou implantação em anos _____

29-Recipiente usado para armazenar a água retirada da cisterna

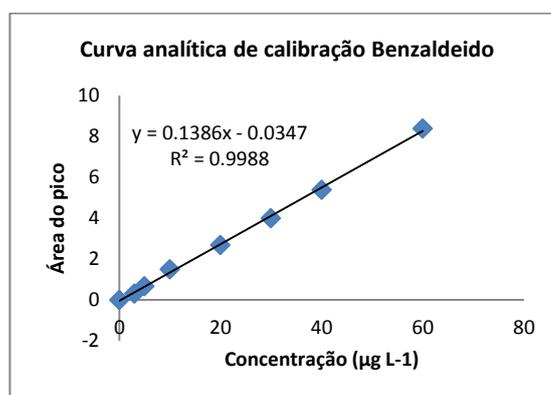
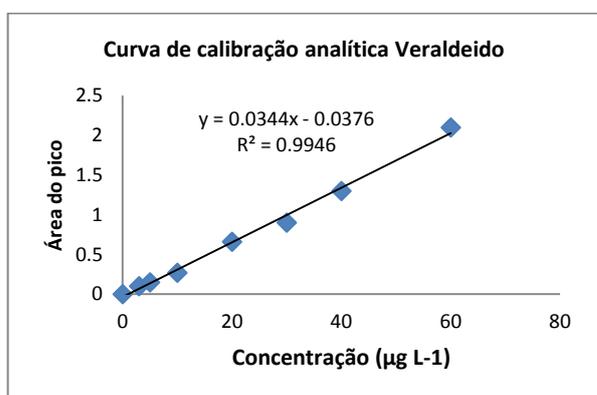
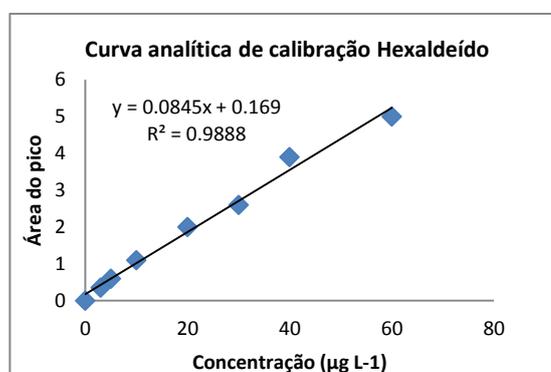
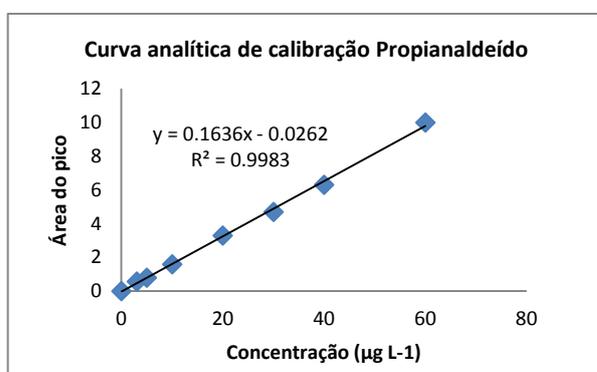
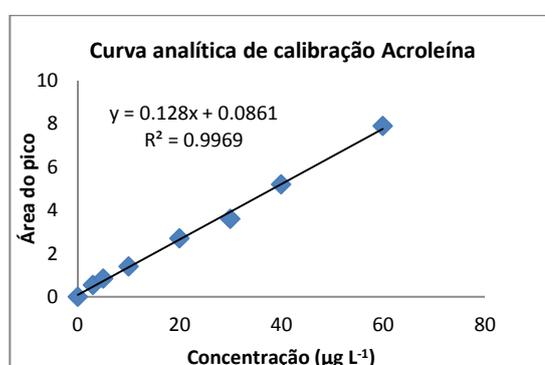
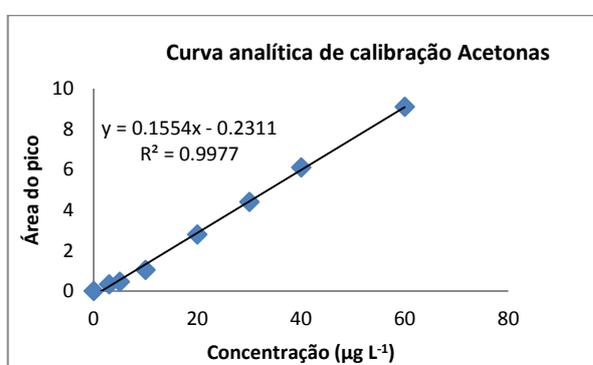
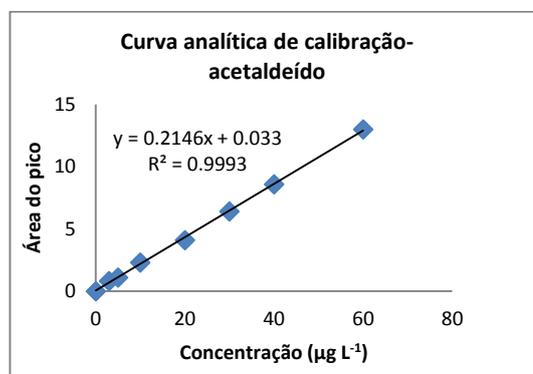
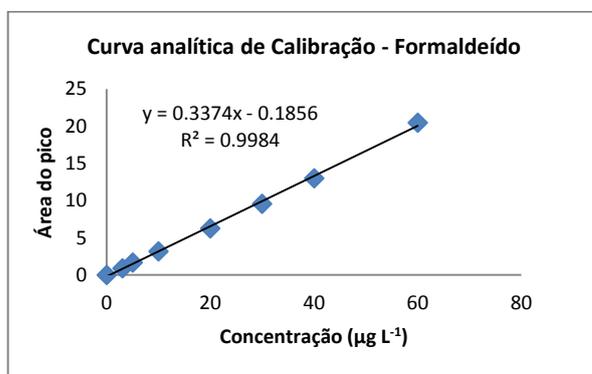
Tonel ()	Tanque de Eternit()
Tanque de concreto ()	Não usa ()
Porão de PVC ()	Pote de barro ()
Baldes ()	Outro

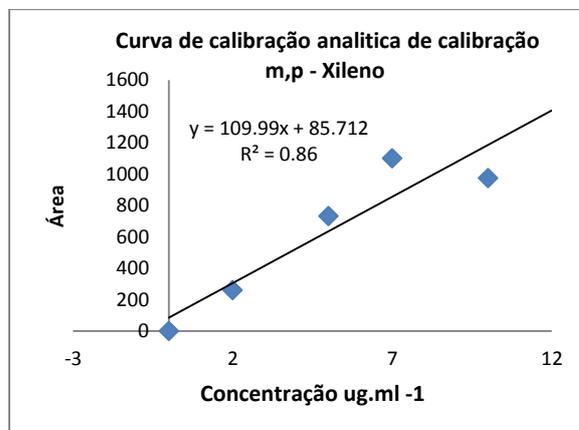
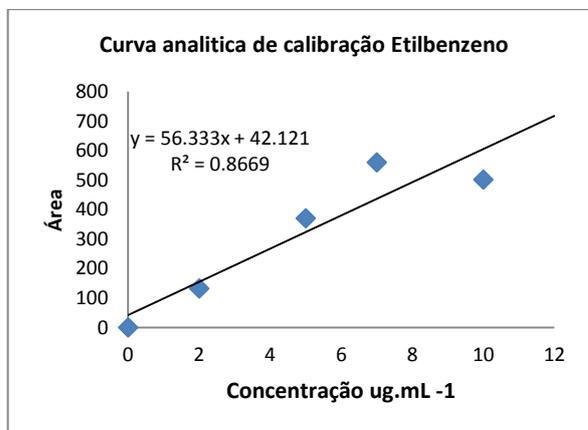
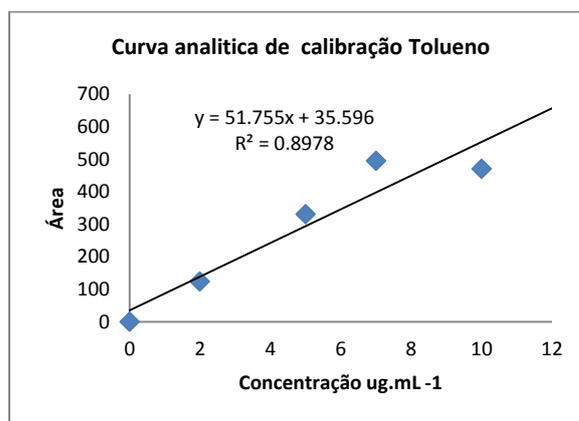
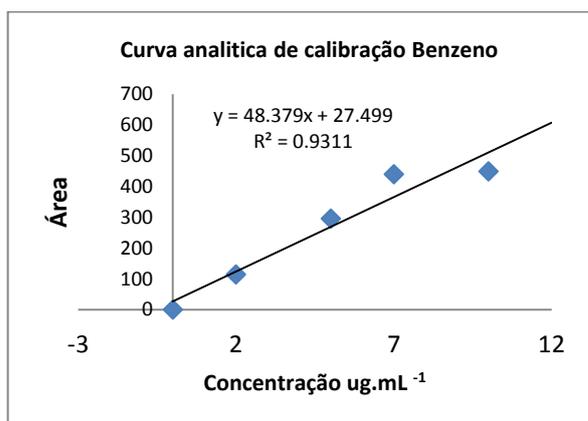
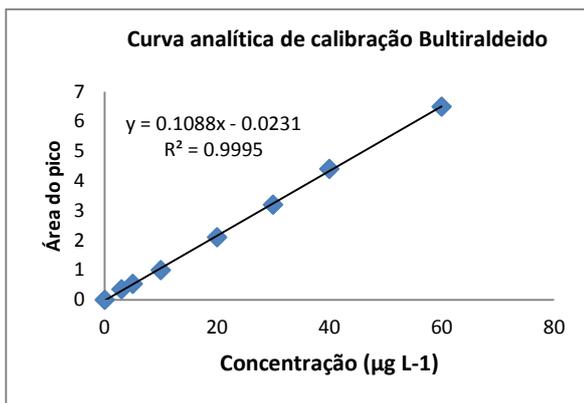
30-Estado de limpeza dos recipientes (observar)

Limpo e tampado ()	Limpo e destampado ()	. Com aparência de sujo e tampado ()	Sujo e sem tampa ()
---------------------	------------------------	---------------------------------------	----------------------

APÊNDICE C

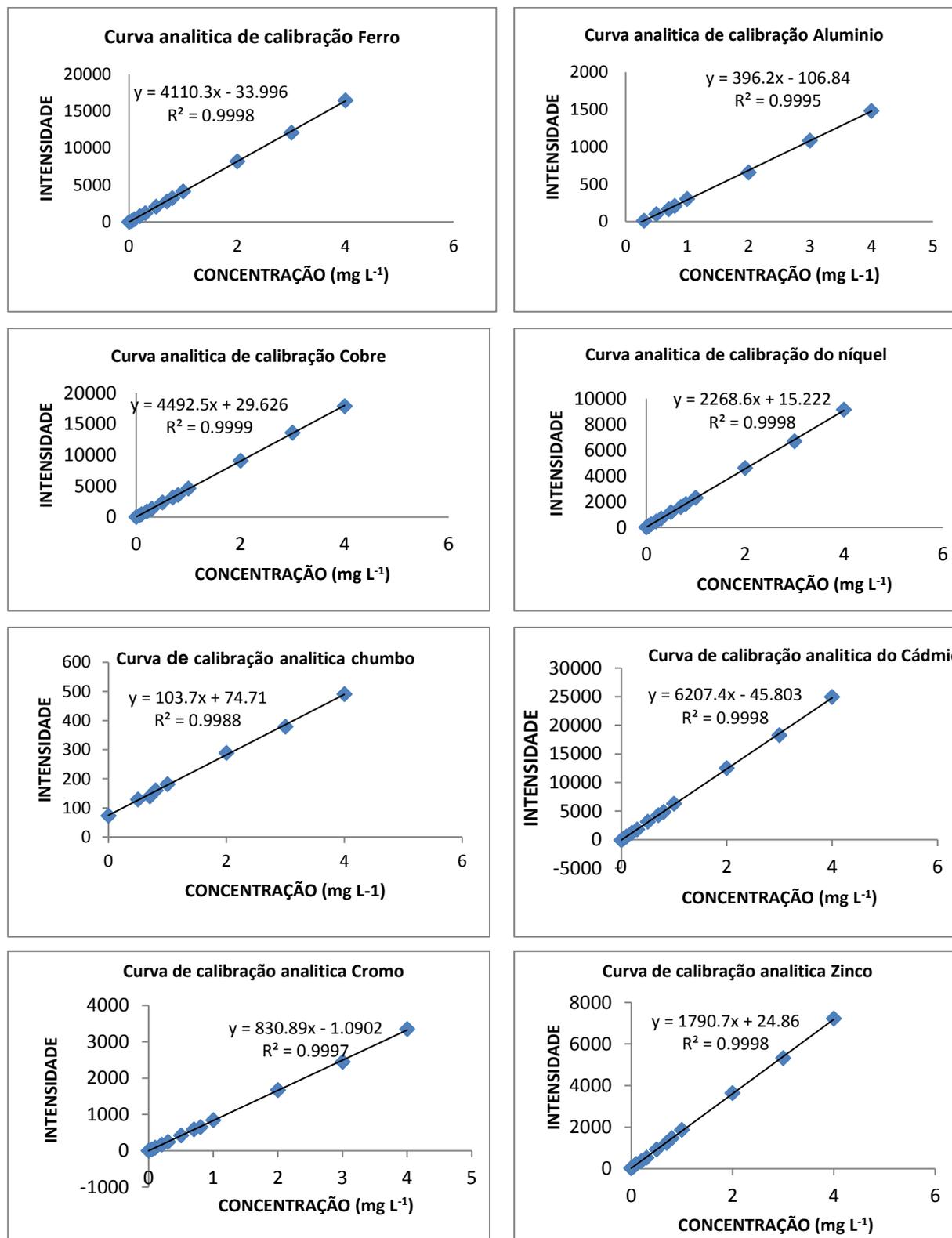
Curvas de calibração para determinação de compostos carbonílicos e BTEX.

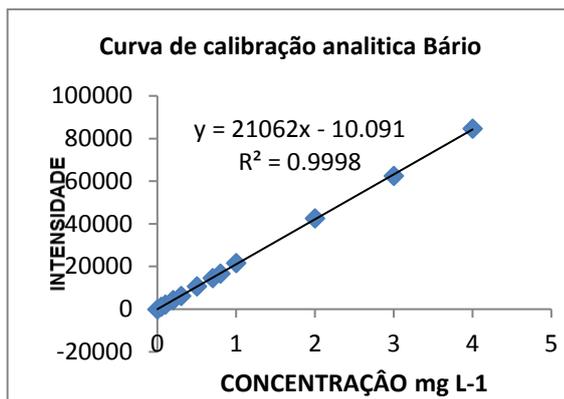




APÊNDICE D

Curvas de calibração para determinação dos metais





APÊNDICE E

Quadro 6-Distribuição dos habitantes por comunidade

Comunidades	Número de famílias	Abastecimento
Ouro Verde	212 famílias	Abastecimento sistema rodizio (EMBASA)
Sítio Novo	100 famílias	Abastecimento sistema rodizio (EMBASA)
Lagoa da Torre	30 famílias	Abastecimento sistema rodizio (EMBASA)
Morro Branco	55 famílias	Abastecimento sistema rodizio (EMBASA)
Pinhões	15 famílias	Abastecimento sistema rodizio (EMBASA)
Alto Bonito	30 famílias	Abastecimento sistema rodizio (EMBASA)
Pedra Bonita	25 famílias	Abastecimento sistema rodizio (EMBASA)
Penhasco	55 famílias	Abastecimento sistema rodizio (EMBASA)
Morro do Mamote	55 famílias	Abastecimento sistema rodizio (EMBASA)
Lapinha	30 famílias	Abastecimento sistema rodizio (EMBASA)
São Pedro	74 famílias	Abastecimento sistema rodizio (EMBASA)
Boa Fé	20 famílias	Abastecimento sistema rodizio (EMBASA)
Cabana Riacho	-	Abastecimento sistema rodizio (EMBASA)
Lagoa do Cedro	30 famílias	Abastecimento sistema rodizio (EMBASA)
Lagoa Coberta	-	Abastecimento sistema rodizio (EMBASA)
Cajazeiras 2	25 famílias	Abastecimento sistema rodizio (EMBASA)
Santo Antônio (distrito)	457 famílias	Abastecimento sistema rodizio (EMBASA)

Fonte: Secretaria Municipal de Agricultura de São Domingos, 2015

APENDICE F

Quadro 7 - Cisternas de polietileno - Sítio Novo e Ouro Verde

Cisternas Polietileno	Sítio Novo		Ouro Verde	
	Ano de implantação	Cód. Cisterna	Ano de implantação	Cód. Cisterna
1	2013	17149	2014	17126
2	2014	17065	2014	17125
3	2013	17083	2014	17128
4	2013	17071	2014	17122
5	2013	17093	2014	17124
6	2013	17092	2014	17125
7	2013	17150	2014	17129
8	2014	17068	2014	17127
9	2013	17202	2014	17123
10	2013	17302	2013	17261
11	2013	17304	2013	17130
12	2014	17091	2013	17121
13	2014	17077	2013	17122
14	2013	17089	2013	17120
15	2013	17086	2013	17315
16	2013	17085	2013	17316
17	2013	17084	2013	17311
18	2014	17066	2013	17310
19	2013	17150	2013	17312
20	2013	17155	2013	17171
21	2014	17076	2013	17172
22	2014	17078	2013	17173
23	2014	17081	2013	17319
24	2014	17082	2013	17393
25	2014	17087	2013	17395
26	2014	17088	2013	17394
27	2014	17090	2013	17396
28	-	-	2013	17397
29	-	-	2013	17398
30	-	-	2013	17399
31	-	-	2013	17262
32	-	-	2013	17263
33	-	-	2013	17264
34	-	-	2013	17265
35	-	-	2013	17266

Fonte: Adaptado Secretaria Municipal de Agricultura de São Domingos, 2015

APÊNDICE G

Tabela 9- Concentrações de compostos aldeídos e cetonas – Ouro Verde

AMOSTRA	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)								
	Formaldeído	Acetaldeído	Acetona	Acroleína	Propionaldeído	Butiraldeído	Benzaldeído	Valeraldeído	Hexaldeído
Amostra (Ouro Verde -S. D.) 1	15.21	44.58	8.41	12.29	14.51	<0,00049	< 0,00030	< 0,013	< 0,0024
Amostra (Ouro Verde -S. D.) 2	8.10	< 8,74	5.19	8.25	12.06	<0,00049	< 0,00030	< 0,013	< 0,0024
Amostra (Ouro Verde -S. D.) 3	33.29	12.43	9.05	13.10	10.84	<0,00049	< 0,00030	< 0,013	< 0,0024
Amostra (Ouro Verde -S. D.) 4	13.44	< 8,74	12.27	21.18	18.18	<0,00049	< 0,00030	< 0,013	45.34
Amostra (Ouro Verde -S. D.) 5	8.10	76.73	14.84	18.75	12.68	<0,00049	< 0,00030	< 0,013	60.72
Amostra (Ouro Verde -S. D.) 6	8.69	48.77	10.98	13.91	12.06	<0,00049	< 0,00030	< 0,013	50.07
Amostra (Ouro Verde -S. D.) 7	9.29	50.64	9.05	13.91	11.45	<0,00049	< 0,00030	< 0,013	50.07
Amostra (Ouro Verde -S. D.) 8	17.29	27.80	7.12	13.10	14.51	<0,00049	< 0,00030	< 0,013	60.72
Amostra (Ouro Verde -S. D.) 9	8.10	36.19	14.20	13.91	8.40	<0,00049	< 0,00030	< 0,013	64.27
Amostra (Ouro Verde -S. D.) 10	13.26	53.62	13.90	17.14	9.62	<0,00049	< 0,00030	< 0,013	46.52
Amostra (Ouro Verde -S. D.) 11	13.55	< 8,74	7.46	5.02	13.29	<0,00049	< 0,00030	< 0,013	39.42
Amostra (Ouro Verde -S. D.) 12	7.92	27.52	40.28	9.87	3.63	<0,00049	< 0,00030	< 0,013	50.07
Amostra (Ouro Verde -S. D.) 13	30.15	< 8,74	8.75	21.98	6.56	<0,00049	< 0,00030	97.22	41.79
Amostra (Ouro Verde -S. D.) 14	< 7.65	32.18	17.12	20.37	9.62	<0,00049	< 0,00030	225.13	45.34
Amostra (Ouro Verde -S. D.) 15	25.11	60.14	37.07	92.26	8.40	<0,00049	< 0,00030	39.09	110.18
Amostra (Ouro Verde -S. D.) 16	10.59	57.81	19.69	87.41	8.40	<0,00049	< 0,00030	39.09	275.86
Amostra (Ouro Verde -S. D.) 17	12.96	81.58	140.93	114.76	23.68	<0,00049	< 0,00030	518.74	110.18
Amostra (Ouro Verde -S. D.) 18	40.82	55.02	33.20	32.48	7.79	<0,00049	< 0,00030	216.41	46.52
Amostra (Ouro Verde -S. D.) 19	23.63	19.13	15.83	19.56	4.55	<0,00049	< 0,00030	117.57	< 0,0024

APÊNDICE H

Tabela 10- Concentrações de compostos aldeídos e cetonas – Sítio Novo

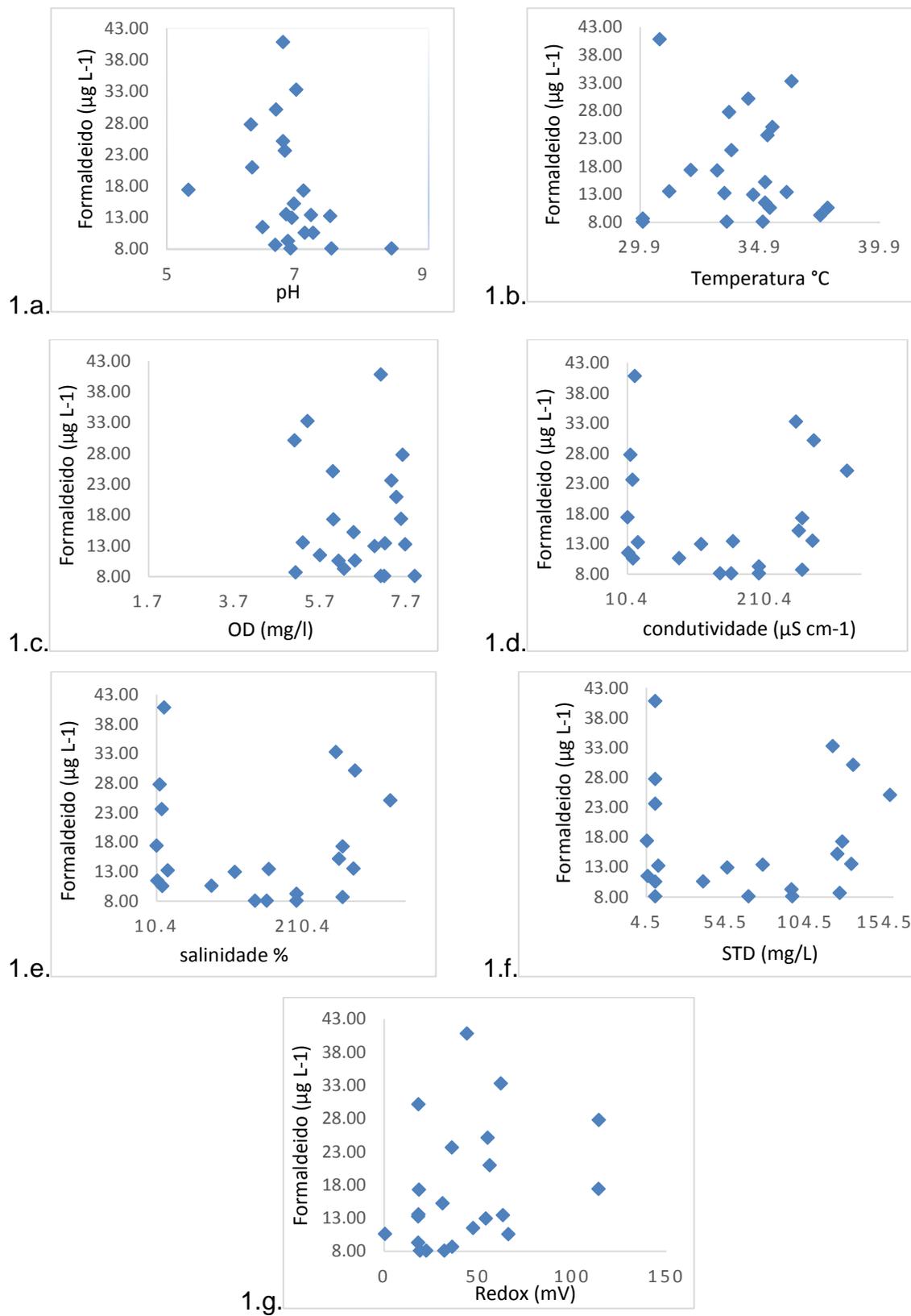
AMOSTRA	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)								
	Formaldeído	Acetaldeído	Acetona	Acroleína	Propionaldeído	Butiraldeído	Benzaldeído	Valeraldeído	Hexaldeído
Amostra (Sítio Novo -S. D.) 20	17.41	58.74	53.15	54.99	3.39	<0,00049	< 0,00030	50.71	133.85
Amostra (Sítio Novo -S. D.) 21	27.78	61.54	7.46	16.33	14.51	<0,00049	< 0,00030	65.25	< 0,0024
Amostra (Sítio Novo -S. D.) 22	20.96	82.04	33.85	70.45	7.79	<0,00049	< 0,00030	283.27	16.93
Amostra (Sítio Novo -S. D.) 23	< 7.65	17.27	17.76	15.52	11.45	<0,00049	< 0,00030	164.09	42.97
Amostra (Sítio Novo -S. D.) 24	< 7.65	21.46	10.04	9.87	16.95	<0,00049	< 0,00030	< 0,013	< 0,0024
Amostra (Sítio Novo -S. D.) 25	< 7.66	< 8,74	<4.14	<3.71	<0.002	<0,00049	< 0,00030	< 0,013	< 0,0024
Amostra (Sítio Novo -S. D.) 26	< 7.67	< 8,75	14.54	18.75	10.23	<0,00049	< 0,00030	< 0,013	< 0,0024
Amostra (Sítio Novo -S. D.) 27	< 7.68	< 8,76	<4.14	<3.71	<0.002	<0,00049	< 0,00030	< 0,013	< 0,0024
Amostra (Sítio Novo -S. D.) 28	< 7.69	< 8,77	<4.14	<3.71	<0.002	<0,00049	< 0,00030	< 0,013	< 0,0024
Amostra (Sítio Novo -S. D.) 29	< 7.70	< 8,78	<4.14	<3.71	<0.002	<0,00049	< 0,00030	< 0,013	< 0,0024
Amostra (Sítio Novo -S. D.) 30	< 7.71	< 8,79	<4.14	<3.71	<0.002	<0,00049	< 0,00030	< 0,013	< 0,0024
Amostra (Sítio Novo -S. D.) 31	< 7.72	< 8,80	<4.14	<3.71	<0.002	<0,00049	< 0,00030	< 0,013	< 0,0024
Amostra (Sítio Novo -S. D.) 32	< 7.73	< 8,81	<4.14	<3.71	<0.002	<0,00049	< 0,00030	< 0,013	< 0,0024
Amostra (Sítio Novo -S. D.) 33	< 7.74	< 8,82	<4.14	<3.71	<0.002	<0,00049	< 0,00030	< 0,013	< 0,0024
Amostra (Sítio Novo -S. D.) 34	< 7.75	7.30	<4.14	<3.71	<0.002	<0,00049	< 0,00030	< 0,013	< 0,0024
Amostra (Sítio Novo -S. D.) 35	10.63	8.23	6.18	8.25	10.84	<0,00049	< 0,00030	< 0,013	< 0,0024
Amostra (Sítio Novo -S. D.) 36	11.52	13.83	6.18	17.94	10.84	<0,00049	< 0,00030	< 0,013	< 0,0024

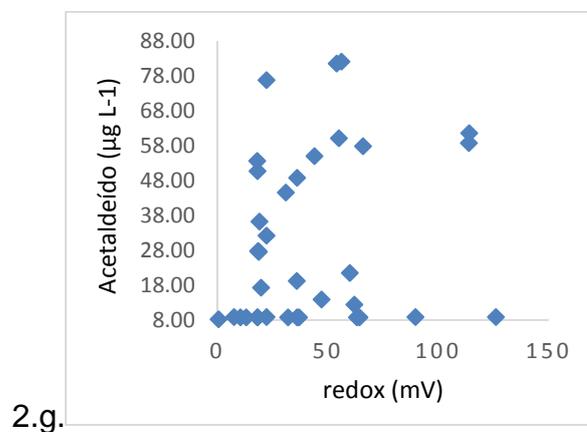
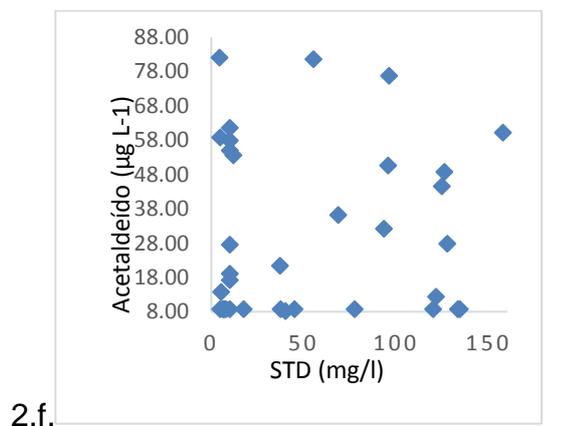
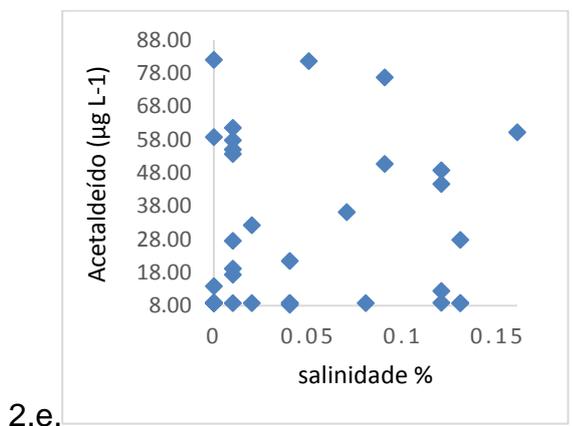
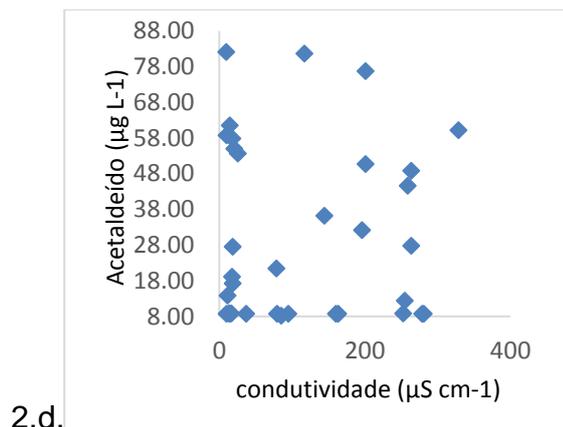
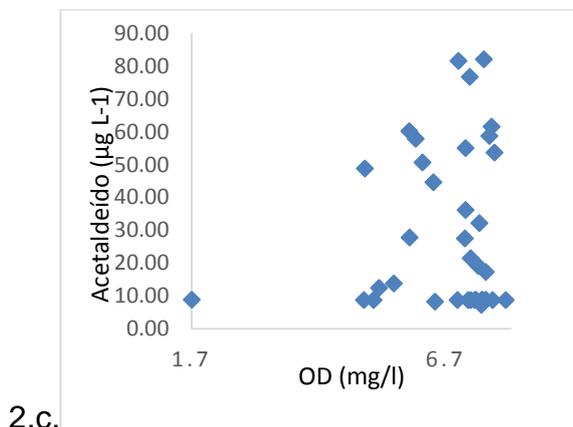
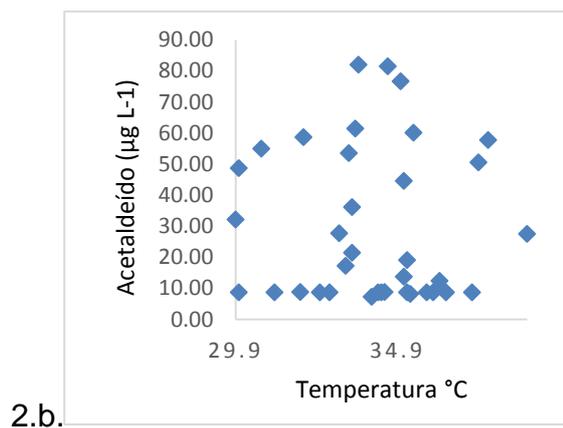
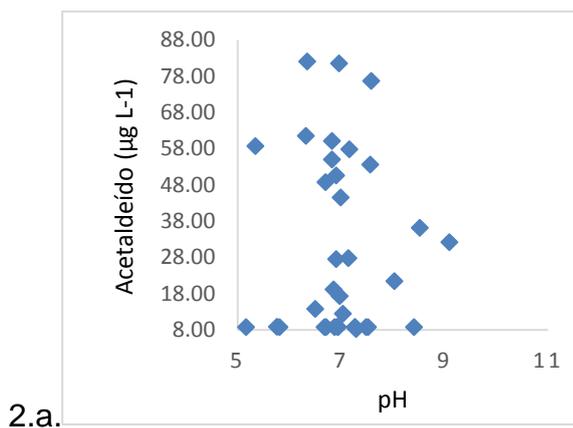
APÊNDICE I

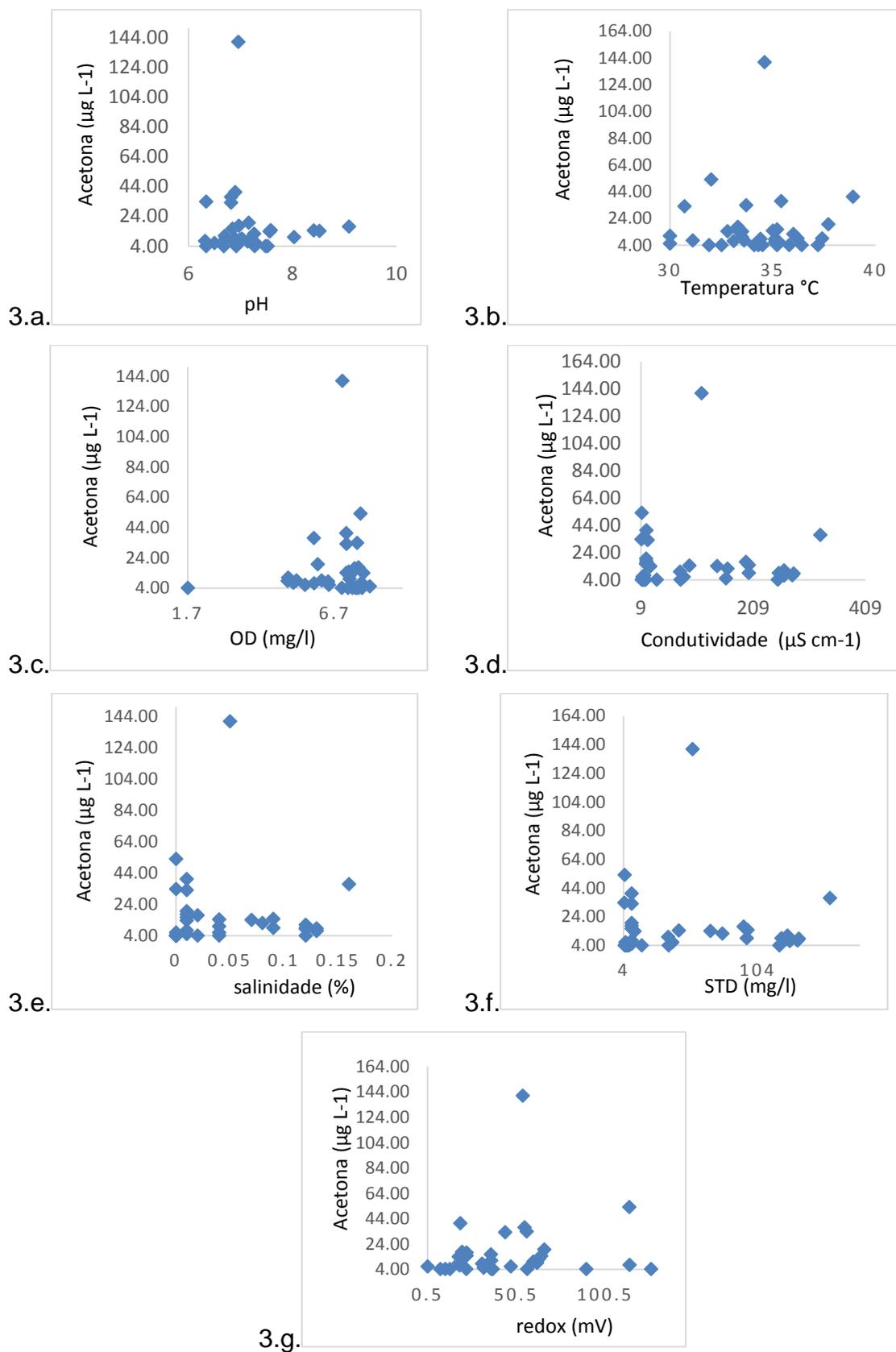
Tabela 11 - Concentrações de metais– Sítio Novo e Ouro Verde

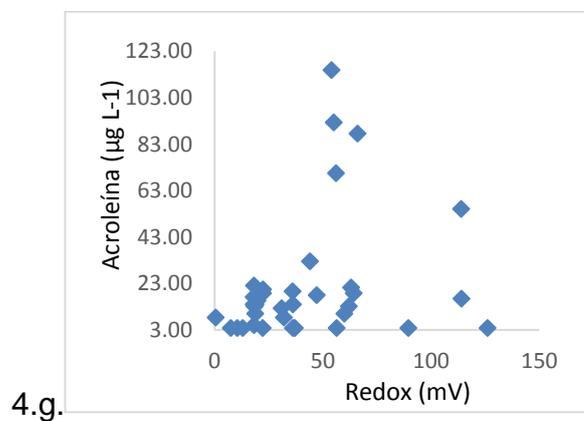
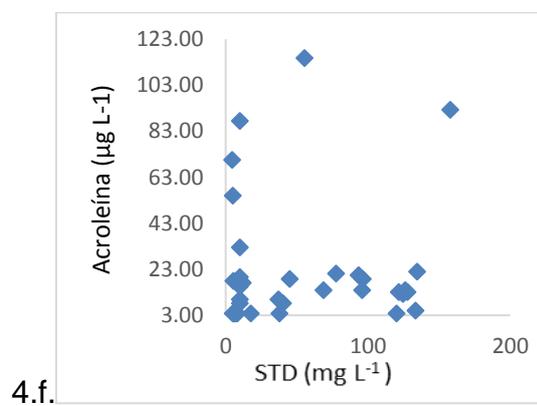
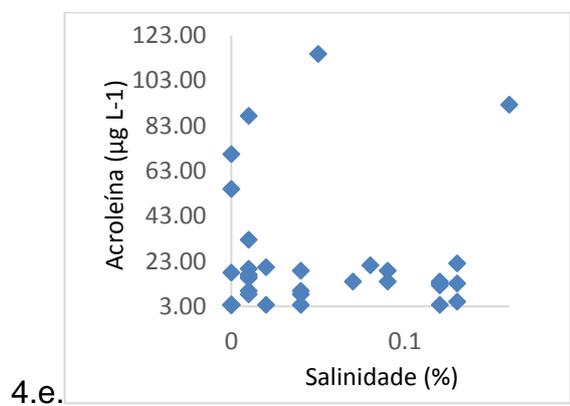
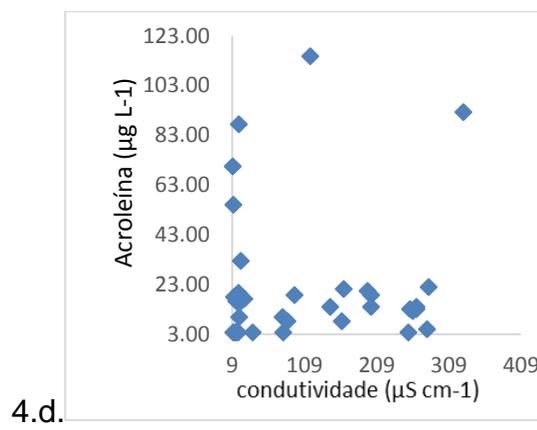
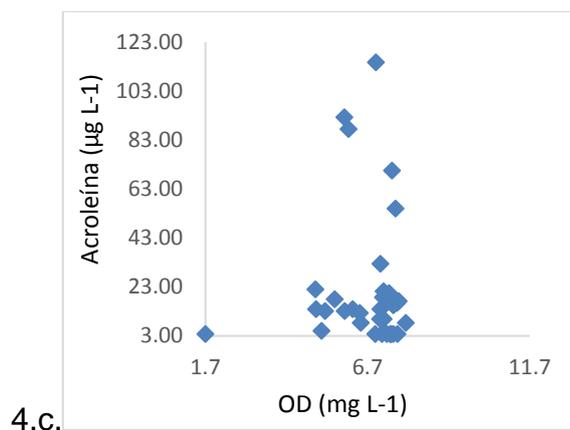
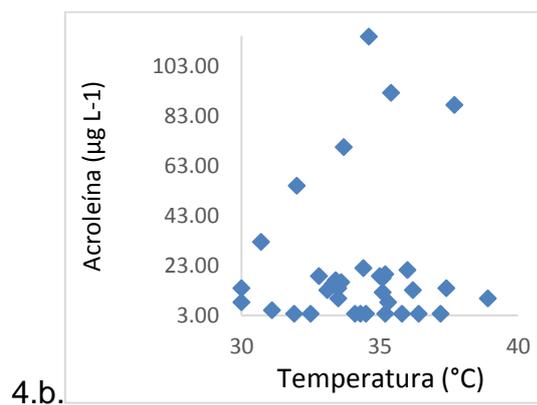
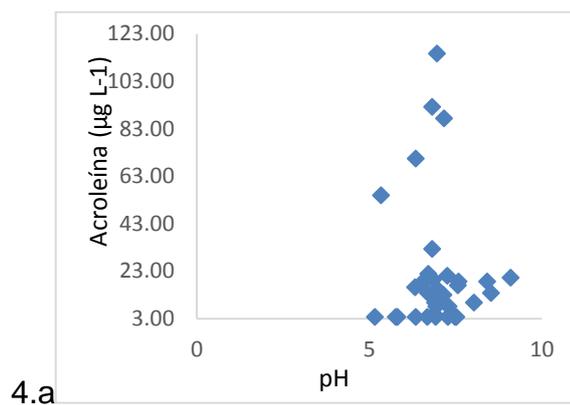
AMOSTRA	Fe	Al	Cu	Ni	Pb	Cd	Cr	Zn	Ba
1	7	21	24	<LQ	68	<LQ	6,7	100	13,249
2	14	12	18	<LQ	99	<LQ	9,5	80	34,136
3	25	56	16	<LQ	14	<LQ	<LQ	70	13,249
4	31	74	17	<LQ	92	<LQ	4	80	34,136
5	8,7	<LQ	14	<LQ	29	<LQ	<LQ	140	13,249
6	<LQ	<LQ	13	<LQ	<LQ	<LQ	2,2	80	34,136
7	55	100	15	<LQ	69	<LQ	0	60	13,249
8	33	170	14	<LQ	32	<LQ	4	70	34,136
9	67	100	15	<LQ	24	<LQ	<LQ	60	13,249
10	69	130	13	<LQ	34	<LQ	2,2	40	34,136
11	7	160	13	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	19	13,249
12	<LQ	<LQ	13	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	190	34,136
13	7	<LQ	14	<LQ	11	<LQ	1,3	20	13,249
14	12	210	15	<LQ	99	<LQ	<LQ	60	34,136
15	<LQ	20	14	<LQ	<LQ	<LQ	8,3	20	13,249

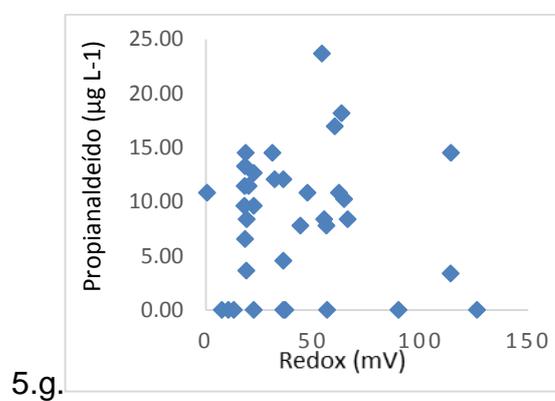
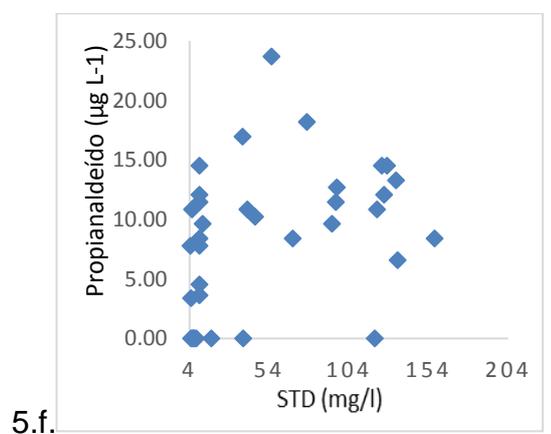
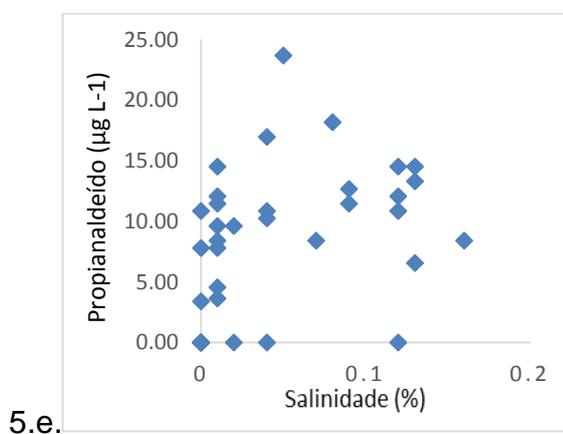
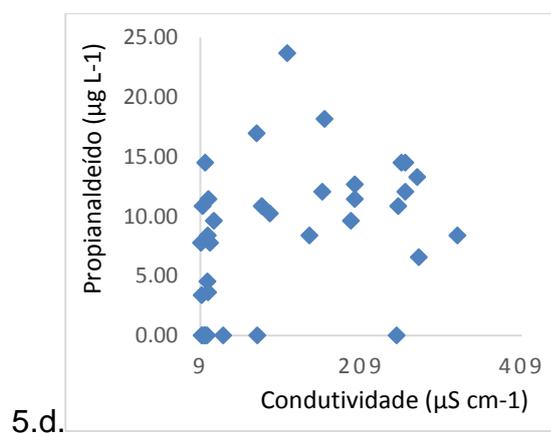
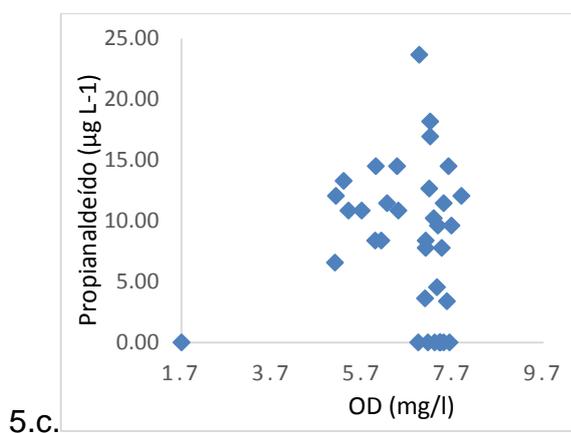
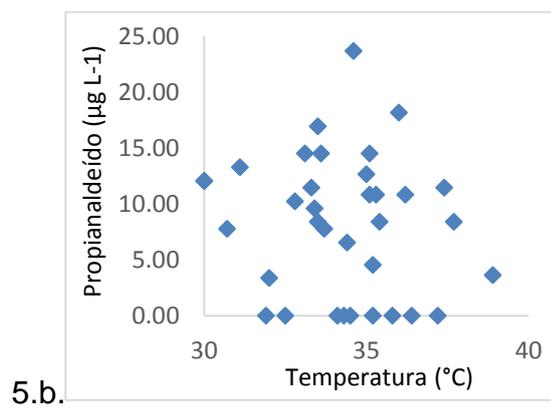
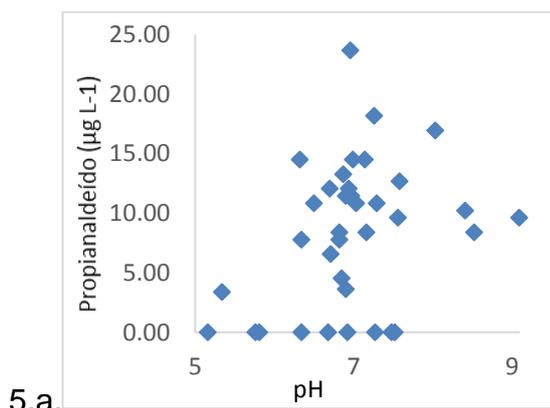
APENDICE J

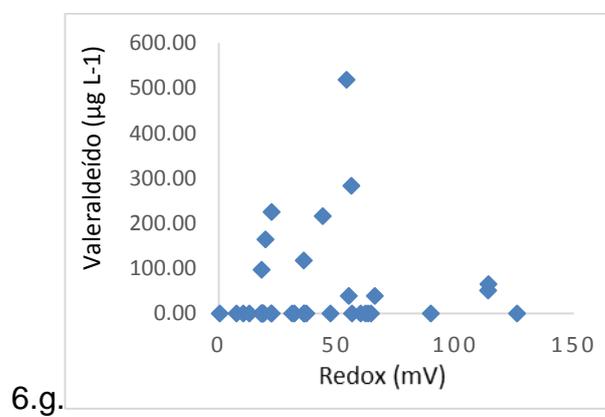
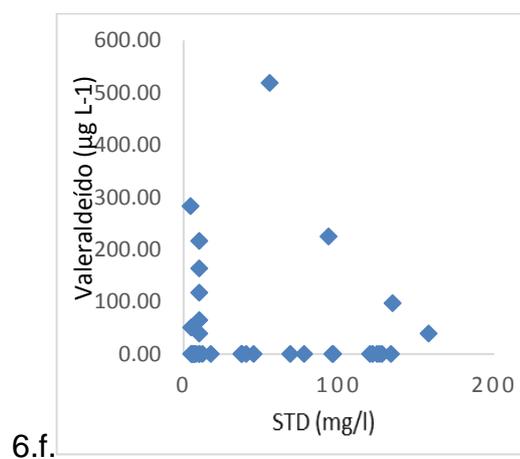
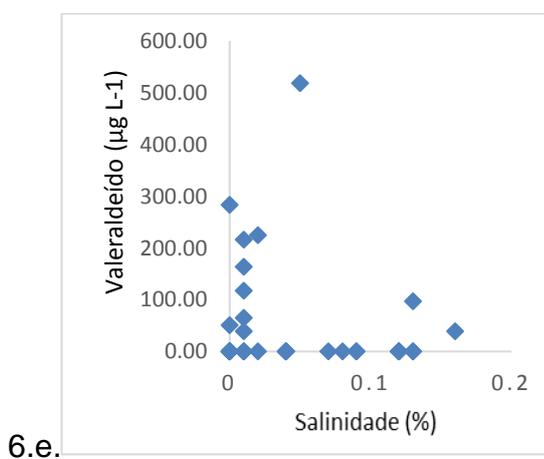
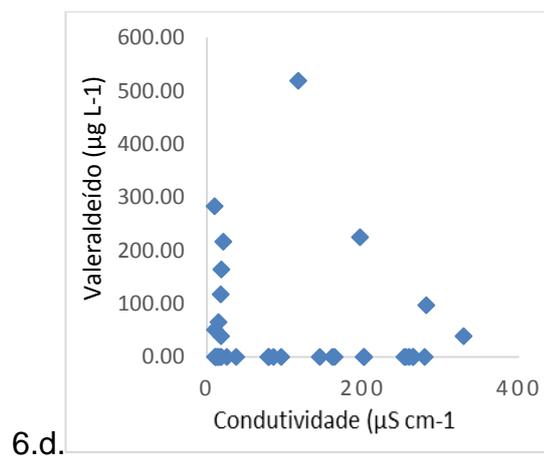
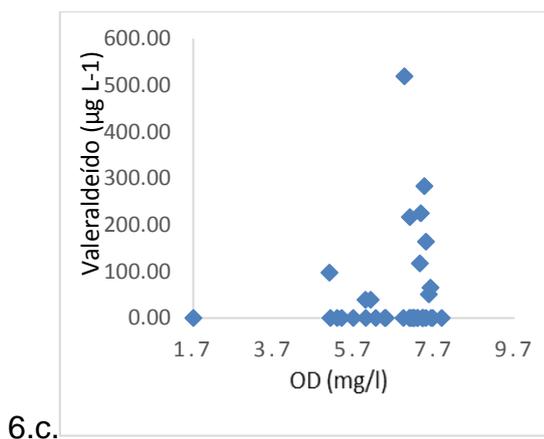
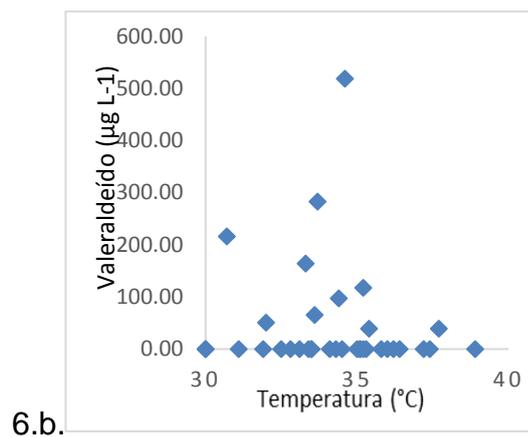
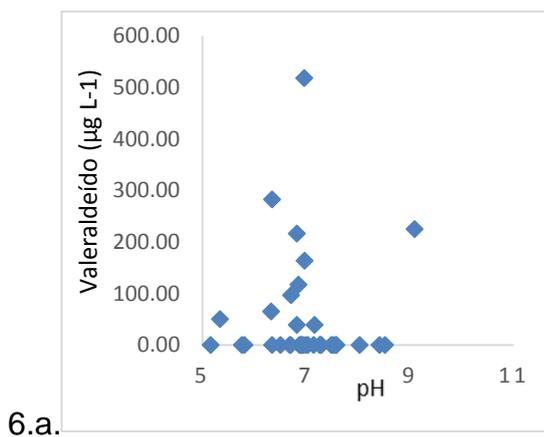


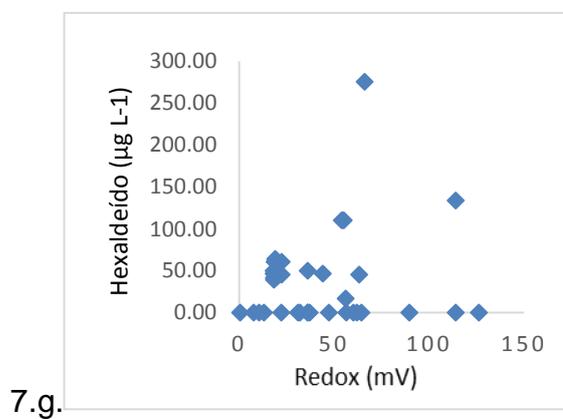
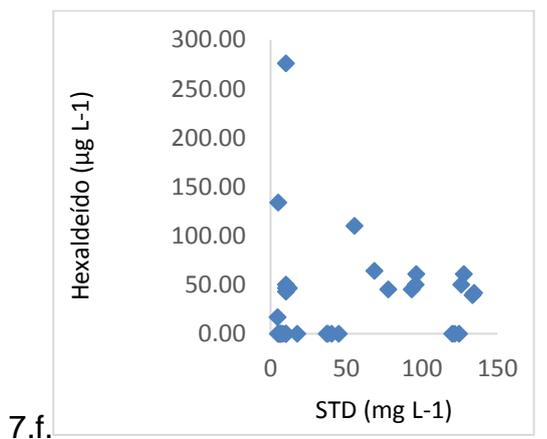
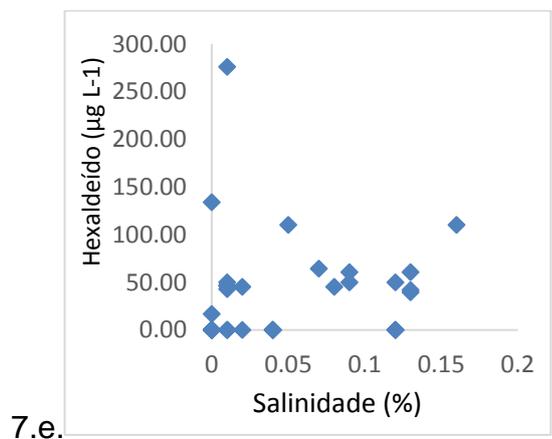
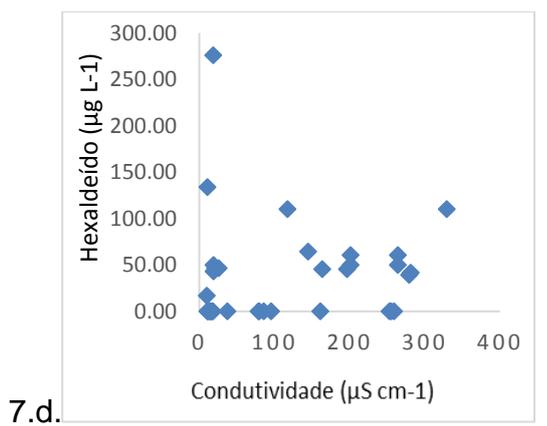
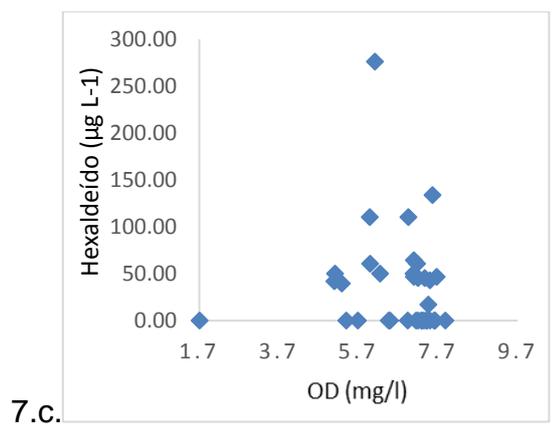
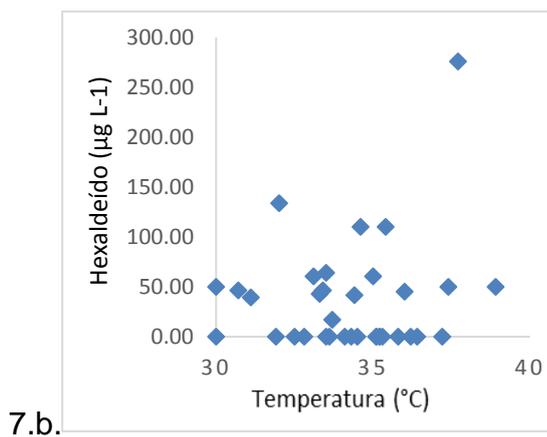
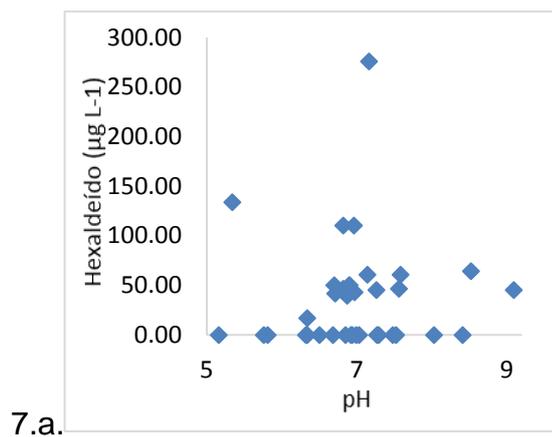












APENDICE L

Correlação entre metais e parametro físico-químicos

