



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
FACULDADE DE MEDICINA DA BAHIA
**Programa de Pós-Graduação em Saúde,
Ambiente e Trabalho**



**INVESTIGAÇÃO DA PRESENÇA DE HIDROCARBONETOS
POLICÍCLICOS AROMÁTICOS E ALGUNS METAIS, NÃO
METAIS E SEMIMETAIS CONTAMINANTES EM POÇOS
FREÁTICOS AO NORTE DO RECÔNCAVO DA BAHIA**

DENISE DOS SANTOS MONTEIRO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Salvador (Bahia), 2015

Monteiro, Denise dos Santos
M775 Investição da presença de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e alguns metais, não metais e semimetais contaminantes em poços freáticos ao norte do Recôncavo da Bahia / Denise dos Santos Monteiro. Salvador: DS, Monteiro, 2015.

vii, 98 f.; il. [fig., tab., fotogr., mapas, quadros].

Anexos.

Orientadora: Profª Drª Tânia Mascarenhas Tavares.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal da Bahia, Faculdade de Medicina da Bahia, 2015.

1. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. 2. Metais pesados. 3. Água de consumo humana.
I. Tavares, Tânia Mascarenhas. II. Universidade Federal da Bahia. Faculdade de Medicina da Bahia. III. Título.

CDU – 661.715.4



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
FACULDADE DE MEDICINA DA BAHIA
**Programa de Pós-Graduação em Saúde,
Ambiente e Trabalho**



**INVESTIGAÇÃO DA PRESENÇA DE HIDROCARBONETOS
POLICÍCLICOS AROMÁTICOS E ALGUNS METAIS, NÃO
METAIS E SEMIMETAIS CONTAMINANTES EM POÇOS
FREÁTICOS AO NORTE DO RECÔNCAVO DA BAHIA**

Denise dos Santos Monteiro

Professor Orientador: Tania MascarenhasTavares

Dissertação apresentada ao Colegiado do Curso de Pós-graduação em Saúde, Ambiente e Trabalho da Faculdade de Medicina da Bahia da Universidade Federal da Bahia, como requisito obrigatório para obtenção do grau de Mestre em Saúde, Ambiente e Trabalho.

Salvador (Bahia), 2015

DENISE DOS SANTOS MONTEIRO

**INVESTIGAÇÃO DA PRESENÇA DE HIDROCARBONETOS
POLICÍCLICOS AROMÁTICOS E ALGUNS METAIS, NÃO
METAIS E SEMIMETAIS CONTAMINANTES EM POÇOS
FREÁTICOS AO NORTE DO RECÔNCAVO DA BAHIA**

Dissertação apresentada ao Colegiado do Curso de Pós-graduação em Saúde, Ambiente e Trabalho da Faculdade de Medicina da Bahia da Universidade Federal da Bahia, como requisito obrigatório para obtenção do grau de Mestre em Saúde, Ambiente e Trabalho.

COMISSÃO EXAMINADORA

Rita de Cássia Rego, Professora Doutora da Faculdade de Medicina da Universidade Federal da Bahia.

Iara Brandão de Oliveira, Professora Doutora do Departamento de Engenharia Ambiental da Escola Politécnica da UFBA.

Tania Mascarenhas Tavares (Professor orientador). Professora Doutora do Departamento de Química Analítica da Universidade Federal da Bahia.

INSTITUIÇÕES PARTICIPANTES

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

- Faculdade de Medicina da Universidade Federal da Bahia.
- Instituto de Química (Laboratório de Química Analítica e Ambiental) da Universidade Federal da Bahia.

AGRADECIMENTOS

À Prof^a. Tania Mascarenhas Tavares pela orientação, conhecimentos que me foram passados e incentivo constante.

Ao Prof. Sérgio Oliva, Mestre e Doutor em Química do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia por montar o equipamento de extração em fase sólida, ajudar na calibração do cromatógrafo de gás- espectrômetro de massa (CG-MS) e fazer a análise dos metais, não metais e semimetais.

À Sonilda Maria Texeira Silva, Mestre e Doutora pelo Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia, por me passar seus conhecimentos sobre Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs), sobre as metodologias de extração e análise desses compostos e sobre o funcionamento do CG-MS.

À Fernando Mota de Oliveira, Mestre pelo Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia pela ajuda nos reparos do CG-MS e ensinamentos sobre o funcionamento do CG-MS.

À Diego Vasconcelos, Químico pela UFBA e bolsista do INAIRA, pelo auxílio no procedimento de extração em fase sólida dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) e nas coletas de água em Candeias e São Francisco do Conde.

À Jorge Vitória, Técnico do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia, pelo auxílio nas coletas realizadas em São Francisco do Conde.

À Sara Amoedo pelo auxílio nas questões administrativas e financeiras do projeto de pesquisa, assim como na programação das coletas de amostras.

À Prof. Rita Rego pelo apoio durante todo o curso de mestrado, principalmente no dimensionamento do projeto de pesquisa e custeio das análises das amostras de água que passaram por extração em fase sólida no Instituto de Química.

Ao Mestrado em Saúde, Ambiente e Trabalho pelo custeio das análises das amostras de água coletadas no município de Candeias.

À Prof. Iara Brandão de Oliveira pelas valiosas sugestões.

À Joilma da Silva pela indicação dos locais de existência de poços freáticos no município de São Francisco do Conde.

À Rosana Paz pela indicação dos locais de existência de poços freáticos no município de Candeias.

A David Lockwood, pela revisão da língua inglesa do *abstract*.

À Secretaria Municipal de Meio Ambiente de São Francisco do Conde pela disponibilização do cadastramento de fontes utilizadas pelos moradores do município.

Ao Projeto INAIRA- Projeto do Instituto Nacional de Análise Integrada do Risco Ambiental, do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico-CNPq pelo custeio das análises das amostras de água coletadas em São Francisco do Conde no ano de 2015.

À CAPES, Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior pela bolsa.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE ILUSTRAÇÕES	3
ÍNDICE DE QUADROS	4
ÍNDICE DE TABELAS	5
ÍNDICE DE SIGLAS	6
RESUMO	8
ABSTRACT	9
1 INTRODUÇÃO	10
1.1 Objetivos	12
1.1.1 Objetivo principal	12
1.1.2 Objetivos específicos	12
2 REVISÃO DA LITERATURA	14
2.1 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos	14
2.1.1 Origem e estrutura química dos HPAs	14
2.1.2 Distribuição no meio ambiente	16
2.1.3 Água subterrânea e poços	18
2.1.4 Dinâmica da contaminação do subsolo por hidrocarbonetos	20
2.1.5 Toxicidade e exposição humana aos HPAs	23
2.1.6 Alguns estudos anteriores de contaminação da água por HPAs	24
2.1.7 Métodos usuais de extração e análise de HPAs em água	26
2.1.8 Valores de referência para contaminação da água por HPAs	30
2.2 Metais, não metais e semimetais	33
2.2.1 Características e efeitos a saúde de alguns metais, não metais e semimetais	34
2.2.2 Metais, não metais e semimetais em água	37
2.2.3 Alguns estudos anteriores referentes a contaminantes inorgânicos em água subterrânea	38

2.2.4 Metodologias para detecção de composição elementar em matrizes ambientais	39
2.2.5 Valores de referência para metais, não metais e semimetais em água	40
3 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	43
4 DESENVOLVIMENTO DA PESQUISA	45
4.1 Parte Documental	45
4.1.1 Levantamento do universo amostral: Poços localizados ao Norte do Recôncavo da Bahia	45
4.1.2 Seleção e geolocalização das estações de amostragem	47
4.1.3 Aprovação com comitê de ética	52
4.2 Parte Experimental: HPA em água	53
4.2.1 Preparação das vidrarias e dos materiais para coleta de água para análise de HPA	53
4.2.2 Coleta, preservação e armazenamento das amostras para análise de HPA nas amostras de água	53
4.2.3 Extração e análise das amostras de água para HPA	55
4.2.4 Identificação e quantificação de HPAs em água	59
4.3 Parte Experimental: Metais, não metais e semimetais em água	59
4.3.1 Preparação das vidrarias e materiais para coleta de água para análise de metais, não metais e semimetais em água	59
4.3.2 Coleta, preservação e armazenamento das amostras para análise de metais, não metais e semimetais em água.	60
4.3.3 Determinação dos metais, não metais e semimetais em água.	61
5 RESULTADOS	63
6 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	68
7 CONCLUSÃO	72
8 RECOMENDAÇÕES	73
REFERÊNCIAS	74
APÊNDICES	83
Apêndice A: Aprovação no Comitê de Ética em pesquisa	83
Apêndice B: Termo de consentimento livre e esclarecido	87

ÍNDICE DE ILUSTRAÇÕES

Figuras:

Figura 1- Estrutura dos 16 HPAs poluentes prioritários	15
Figura 2 - Zona saturada e zona não saturada no subsolo	18
Figura 3 - Comportamento dos poços perfurados em aquíferos livres e confinados	19
Figura 4 -Três fases da contaminação na zona saturada.	21
Figura 5 - Efeito da densidade do contaminante na migração da pluma de contaminação	22
Figura 6 - Etapas envolvidas na SPE, condicionamento do adsorvente, adição da amostra, remoção dos interferentes, eluição dos analitos.	28

Mapas:

Mapa 1 – Locais selecionados para amostragem de água em São Francisco do Conde, 2013	49
Mapa 2 - Locais de coleta de amostras de água em Candeias, 2014	50
Mapa 3 - Locais de coleta de amostras de água em São Francisco do Conde em 2015	52

Fluxograma:

Fluxograma 1-Extração em fase sólida: HPA em água	56
Fluxograma 2-Extração líquido-líquido: HPA em água	58
Fluxograma 3-Determinação de metais, não metais e semimetais em água por TXRF	62

Fotos:

Foto 1- Equipamento de extração em fase sólida	57
--	----

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 1- Principais propriedades físico-químicas 16 HPAs prioritários em água	17
Quadro 2- Avaliação de HPAs individuais para a carcinogenicidade em humanos e animais.	24
Quadro 3 - Valores de Referência para HPAs em água por diferentes instituições.	32
Quadro 4- Ocorrência e efeitos a saúde dos metais, não metais e semimetais	34
Quadro 5 - Valores de referência para contaminantes inorgânicos na água	42
Quadro 6 - Poços freáticos localizados em São Francisco do Conde por inquéritos, 2013	45
Quadro 7 - Poços freáticos localizados em Candeias por inquérito, 2014	46
Quadro 8 - Poços freáticos e fontes cadastrados em São Francisco do Conde por Bairro, 2014	47
Quadro 9 - Poços freáticos selecionados para análise em São Francisco do Conde em 2013	48
Quadro 10 - Locais selecionados para amostragem em Candeias, 2014	50
Quadro 11- Locais selecionados para amostragem em São Francisco do Conde em 2015	51

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1- Resultado da análise de HPA em água de poços freáticos em São Francisco do Conde em 2013, amostragem de 26 de setembro de 2013 e 27 de janeiro de 2015	63
Tabela 2- Resultado da análise de HPA em água de poços freáticos em Candeias, amostragem em 20 de novembro de 2014	64
Tabela 3-Concentrações dos contaminantes inorgânicos e avaliação segundo os padrões de qualidade nacionais e internacionais	65
Tabela 4- Concentrações dos contaminantes inorgânicos e avaliação segundo os padrões de qualidade nacionais e internacionais, Candeias, Bahia, 2014	66

LISTA DE SIGLAS

ASS	Espectrometria de Absorção Atômica
ATSDR	Agência de Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças dos Estados Unidos da América
CCF	Cromatografia em Camada Líquida
CG	Cromatografia Gasosa
CG-MS	Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CPRM	Serviço Geológico do Brasil
DIC	Detector por ionização de chama
DNAPL	Fase líquida não aquosa densa
EIV-TF	Espectrometria de infravermelho com transformador de Fourier
ELL	Extração Líquido-Líquido
EM	Espectrometria de Massas
EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América
EPDBC	Agência de Proteção Ambiental da British Columbia
FMIL	Fluorescência Molecular Induzido a Laser
HPA	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
IARC	Agência internacional para pesquisa sobre câncer
ICP	Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplada Indutivamente.
ICP-AES	Espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado
ICP-MS	Espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente
LAQUAM	Laboratório de Química Analítica Ambiental do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia

LNAPL	Fase Líquida Não Aquosa Leve
MCL	Nível máximo de contaminantes da EPA
MCLG	Máximo nível de contaminantes de referência da EPA
MMA	Ministério do Meio Ambiente do Brasil
MMA- Holanda	Ministério de Planejamento Territorial e Meio Ambiente da Holanda
MS	Ministério da Saúde do Brasil
NPDWRS	Padrão primário de água potável
RLAM	Refinaria Landulfo Alves da Petrobras
SFC	São Francisco do Conde
SPE	Extração em Fase Sólida
SPME	Microextração em Fase Sólida
TEE	Politerefluoretileno
TXRF	Fluorescência de Raio X por Reflexão Total
VI	Valores de investigação para a água subterrânea (Resolução Conama 420/2009)
VMP	Valores Máximos Permitidos (Resolução Conama 396/2008)
WHO	Organização Mundial de Saúde
WDXRF	Fluorescência de Raio X por Dispersão de Energia
XRF	Fluorescência de Raio X

RESUMO

As atividades relacionadas à indústria do petróleo e derivados possuem o potencial de contaminar o ar, o solo e as águas superficiais e subterrâneas. O consumo da água de poços contaminados, localizados na área de influência de refinarias de petróleo, representa uma das principais rotas ambientais de exposição de populações vivendo no entorno destas indústrias. Este trabalho tem como objetivo principal verificar a contaminação da água de poços freáticos por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs), metais, não metais e semimetais tóxicos na área de influência do processamento e refino do petróleo situada ao norte do Recôncavo Baiano, às margens da baía de Todos os Santos. Os resultados deste estudo pode servir de subsídio para análise de risco à saúde e para o gerenciamento ambiental. Os objetivos específicos são: identificar e quantificar os 16 HPAs considerados prioritários pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) nos poços freáticos de São Francisco do Conde (SFC) e Candeias; identificar e quantificar metais, semimetais e não metais tóxicos em poços freáticos de SFC e Candeias e comparar os resultados obtidos com os padrões de qualidade estabelecidos pelo Ministério da Saúde e pelo Ministério do Meio Ambiente do Brasil, assim como os estabelecidos pelo USEPA e as diretrizes da Organização Mundial da Saúde. Os HPAs foram extraídos da água utilizando-se o método de extração em fase sólida e extração líquido-líquido, seguida pela determinação em cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-MS). Os metais, não metais e semimetais foram analisados por Fluorescência de Raio X por Reflexão Total (TXRF). As amostras foram coletadas nos municípios de São Francisco do Conde e Candeias, onde 5 e 8 poços foram selecionados respectivamente. A contaminação por HPAs e por alguns metais tóxicos foi evidenciada em parte dos poços freáticos estudados em Candeias e SFC originado por atividades industriais ou petrolíferas da região. No município de Candeias, a água de dois dos oito poços estudados estão impróprios para o consumo humano: um poço apresentou concentrações de chumbo (15,6 µg/L) e de selênio (37,9 µg/L) acima dos estabelecidos pela Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde e pela Resolução Conama 396 de 2008 (Ministério do Meio Ambiente). O outro poço apresentou concentrações de benzo(a)pireno (0,14 µg/L), benzo(b)fluoranteno (0,15 µg/L), benzo (k) fluoranteno (0,17 µg/L) e de indeno (1,2,3) pireno (0,13 µg/L) acima dos limites estabelecidos pela Resolução CONAMA 396 de 2008. Sete e seis dos oito poços apresentam respectivamente níveis de arsênio e de chumbo acima dos valores metas do EPA e o consumo continuado de suas águas merece atenção. Os poços estudados em São Francisco do Conde não apresentaram contaminação por HPAs, mas apresentaram contaminação química inorgânica, principalmente arsênio e chumbo. Um dos poços apresentou concentração de níquel (25,66 µg/L) acima do limite estabelecido pela Resolução CONAMA 396 de 2008 e seu uso constante deve ser evitado.

Palavras Chaves: Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos, Metais pesados, Água de consumo humano.

ABSTRACT

Activities related to the petroleum industry and derivatives have the potential to contaminate the air, soil, surface water and groundwater. The consumption of water from contaminated wells, located in the area of influence of oil refineries, is one of the main environmental routes of exposure of populations living in the vicinity of these industries. This study aims to investigate the contamination of water from unconfined wells by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), metals, non metals and semimetals in the area of influence of oil processing and refining activities located to the north of the Recôncavo, on the shores of the Bay of All Saints. Results from this study can serve as a basis for health risk analyses and environmental management. The specific objectives are: to identify and quantify the 16 PAHs considered priority PAHs by the US Environmental Protection Agency (USEPA) in groundwater wells in São Francisco do Conde (SFC) and Candeias; to identify and quantify toxic metals, semimetals and non-toxic metals in groundwater wells in SFC and Candeias and compare these results with the quality standards established by the Ministry of Health and the Ministry of the Environment of Brazil, as well as with those established by the USEPA and guidelines of the World Health Organization (WHO). The PAHs were extracted from water using solid-phase and liquid-liquid extraction, followed by determination using Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometry (GC-MS). Metals, non-metals and semimetals were analysed by Total Reflection X-ray Fluorescence (TXRF). Samples were collected from the municipalities of San Francisco do Conde and Candeias where 5 and 8 wells were selected respectively. Contamination from PAHs and some toxic metals was found in part of the groundwater wells studied in Candeias and SFC caused by industrial and oil activities in the region. In the city of Candeias, water from two of the eight wells studied are unfit for human consumption: one well presented lead (15.6 g/L) and selenium (37.9 g/L) concentrations above the established by Decree 2914/2011 of the Ministry of Health and the CONAMA Resolution 396 of 2008 (Ministry of the Environment of Brazil). The other well presented benzo (a) pyrene (0.14 µg/L), benzo (b) fluoranthene (0.15 µg/L), benzo (k) fluoranthene (0.17 µg/L) and indeno (1,2,3) pyrene (0.13 µg/L) concentrations above the limits established by CONAMA Resolution 396 of 2008. Seven and six of eight wells presented respectively levels of arsenic and lead above USEPA target values and continued consumption of their water deserves attention. Wells studied in San Francisco do Conde showed no contamination by PAHs, but showed inorganic chemical contamination, especially arsenic and lead. One of the wells showed nickel concentration (25.66 mg / L) above the limit set by CONAMA Resolution 396 of 2008 and its continuous use should be avoided.

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons, heavy metals, water for human consumption.

1.INTRODUÇÃO

A produção do petróleo e seus derivados, assim como, todo o processo produtivo decorrente desse ramo de atividade são contribuintes para a poluição ambiental e podem em decorrência de vazamentos, derramamentos e acidentes nas etapas de produção, armazenamento e transportes contaminar o solo e as águas subterrâneas. A população residente no entorno dessas atividades fica exposta a esta contaminação por meio da ingestão, tanto da água contaminada quanto de alimentos consumidos diretamente do solo ou da rega com água contaminada.

Muitas das substâncias que podem encontrar-se presente no solo e água subterrânea decorrentes das atividades petrolíferas não são necessariamente nocivas. No entanto, segundo Silva (2002), a presença de substâncias com propriedades mutagênicas e carcinogênicas nesses meios vem aumentando podendo causar danos ao meio ambiente e à saúde.

Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) são um grupo de diversos compostos contendo dois ou mais anéis aromáticos unidos, constituídos de átomo de carbono e hidrogênio podendo ser gerados por processos naturais ou antrópicos. A exposição estes compostos pode ocorrer pela via respiratória, oral ou dérmica.

Os HPAs estão incluídos no grupo dos POP (Poluentes Orgânicos Persistentes) e têm sido descritos como mutagênicos, carcinogênicos e teratogênicos. Dezesesseis deles são incluídos na lista de poluentes prioritários da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA). (ATSDR, 1995)

Os metais, não metais e semimetais também podem estar entre os possíveis contaminantes da água subterrânea em decorrência das atividades do petróleo. Os

elementos citados podem ser introduzidos nas muitas frações do petróleo e seus derivados durante as etapas do processo de refino na forma de catalisadores, anti-corrosivos e dispersantes. (SOUZA, 2003)

Os metais, não metais e semimetais podem ocorrer de forma natural nas águas subterrâneas, porém não em concentrações elevadas (com exceção do ferro). Concentrações acima daquelas consideradas naturais podem causar riscos ao meio ambiente e à saúde humana o que torna esses elementos, principalmente os denominados metais pesados, parâmetros importantes de avaliação da qualidade da água subterrânea. (FICARES, 2004a)

As áreas costeiras, geralmente, muitas vezes densamente povoadas, sofrem o impacto de diversas atividades antropogênicas incluindo entre as principais as atividades industriais. Na Bahia, a parte norte do Recôncavo é fortemente impactada por atividades da cadeia produtiva do petróleo. Isso pode ser evidenciado pela presença nessa área da segunda maior refinaria em capacidade instalada da Petrobras, a Refinaria Landolfo Alves (RLAM) em Mataripe, no município de São Francisco do Conde.

Diante disso, o presente estudo objetiva verificar se a água dos poços freáticos próximos à RLAM e atividades associadas, mas especificamente nos municípios de São Francisco do Conde e Candeias, encontram-se contaminados por HPAs e metais pesados, não metais e semimetais, ou seja, fora dos limites toleráveis e com a possibilidade de causar risco à saúde da população que faz uso desta água.

A maior parte da população dos municípios citados encontra-se servida por água tratada. No entanto, parte dela utiliza soluções alternativas de abastecimento de água. A Portaria Federal nº. 2.914 de 12 de dezembro de 2011, Art. 5º, inciso VII, do Ministério da Saúde, caracteriza solução alternativa de abastecimento de água para consumo humano como aquela em que há captação subterrânea ou superficial, com ou sem canalização e sem rede de distribuição, sendo de uso individual aquela que atenda a domicílios residenciais com uma única família, incluindo seus agregados familiares. (BRASIL, 2011)

A relevância da pesquisa encontra-se no fato de existirem muitos estudos realizados para verificação da contaminação ambiental por HPAs e metais, não me-

tais e semimetais em ar, sedimento e pescados da Baía de Todos os Santos, mas poucos focalizando água subterrânea na região norte do Recôncavo.

Neste trabalho os níveis de HPAs e metais, não metais e semimetais foram determinados na água dos poços freáticos de uso individual e coletivo localizados no entorno da RLAM e comparados com as concentrações com a legislação brasileira e internacional fornecendo-se assim subsídios para avaliações de risco a saúde dos consumidores e a tomada de decisões pelos órgãos competentes.

Foram incluídos também nesse trabalho alguns elementos inorgânicos que apesar de não estarem incluídos como parâmetros de potabilidade da água para consumo humano ou de qualidade da água subterrânea, tratam-se de parâmetros organolépticos de qualidade da água como o mangânes ou podem apresentar isótopos radioativos como o estrôncio, rubídio, cério e titânio.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo principal

Verificar a existência de contaminação química da água de poços freáticos individuais e coletivos por HPAs e alguns metais, não metais e semimetais ao norte do Recôncavo da Bahia como subsídio para o gerenciamento ambiental.

1.1.2 Objetivos específicos

1. Identificar e quantificar os 16 HPAs considerados poluentes prioritários pela EPA (naftaleno, acenafteno, acenaftileno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, indeno(1,2,3-cd)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(g,h,i)pireno em poços freáticos

individuais e coletivos nos municípios de Candeias e São Francisco do Conde.

2. Identificar e quantificar a presença de arsênio, bário, chumbo, cobre, níquel, selênio, titânio, rubídio, estrôncio, cério em poços freáticos individuais e coletivos nos municípios de Candeias e São Francisco do Conde.

3. Comparar os resultados obtidos nas amostras com os padrões de qualidade da água estabelecidos pelo Ministério da Saúde e Ministério do Meio Ambiente do Brasil, assim como, do EPA e as diretrizes da Organização Mundial de Saúde (WHO).

2 REVISÃO DA LITERATURA

Este capítulo de revisão é composto de duas partes. A primeira se refere aos HPAs e a segunda aos metais, não metais e semimetais em água. Na parte referente aos HPAs fala-se sobre a sua origem e estrutura química, como estes se comportam nas diferentes matrizes ambientais e dos riscos decorrentes da exposição a esses compostos. A diferença entre poços freáticos e artesianos e como os hidrocarbonetos se comportam no subsolo também está apresentado nessa parte do capítulo. Especificamente sobre HPAs em água, descreve-se os métodos mais utilizados para análise de amostras, seus valores de referência e sobre alguns estudos realizados sobre a verificação da contaminação.

Na parte desse capítulo referente aos metais, não metais e semimetais fala-se sobre as características dos elementos que são foco de estudo deste trabalho, sobre os seus valores de referência e alguns dos estudos anteriores de verificação de contaminação ambiental. Relata-se também sobre o método analítico por Fluorescência de Raio X com Reflexão Total (TXRF).

2.1 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

2.1.1 Origem e estrutura química dos HPAs

O termo “Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos” (HPAs) se refere a uma grande classe de compostos contendo a fusão de dois ou mais anéis aromáticos constituídos de átomos de carbono e hidrogênio. Uma característica comum dessa classe de compostos são o alto ponto de fusão, baixa pressão de vapor e muito baixa solubilidade em água que tende a decrescer com o peso molecular. (IPCS, 1998)

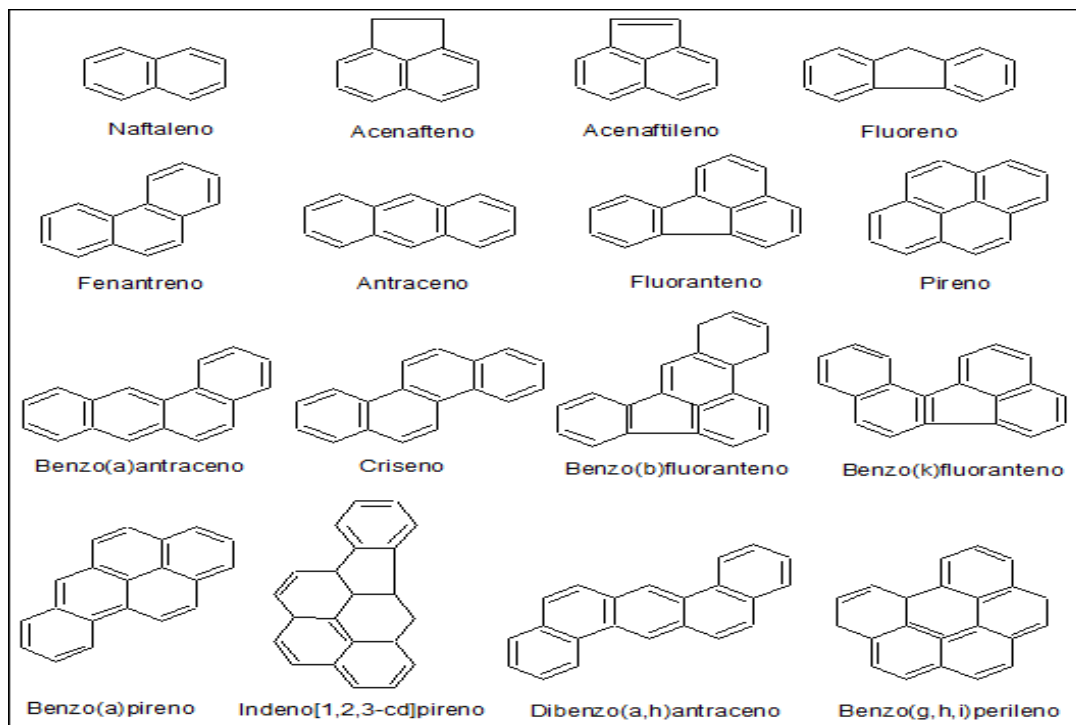
Fontes naturais de HPAs existem basicamente devido à queima da vegetação, erupções vulcânicas e pela bio-síntese direta de micróbios e plantas. As fontes antrópicas surgem através dos processos de queima, altas temperaturas ou pressão

envolvendo carvão, petróleo, gás, madeira, lixo, ou outras substâncias orgânicas, como o tabaco, carne grelhada e combustíveis veiculares. (ATSDR, 1995, 2012; IPCS, 1998; EPDBC, 2013)

As possibilidades de fusão dos anéis aromáticos em relação à quantidade e às posições são inúmeras fazendo com que existam mais de 100 HPAs diferentes como o naftaleno, composto mais simples, e o coroneno o de maior massa molecular detectável por cromatografia gasosa. Com base no peso molecular, os HPAs podem ser divididos em dois grupos: aqueles com baixos pesos moleculares, que possuem dois ou três anéis aromáticos e os de altos pesos moleculares, compostos por quatro a seis ou sete anéis aromáticos. (ATSDR, 1995)

Dezesseis desses HPAs encontram-se na lista de poluentes prioritários da USEPA, lista primeiramente publicada em 1978, e que contém os poluentes químicos regulados pela agência e para os quais a mesma publicou métodos de ensaio analítico. (EPA, 1979). A estrutura dos 16 HPAs citados encontra-se abaixo na figura 1.

Figura 1- Estrutura dos 16 HPA's poluentes prioritários



Fonte: EPA, 1985, Modificada.

2.1.2 Distribuição no meio ambiente

Os HPAs podem ser encontrados na água, no sedimento, no ar, nos alimentos, nos organismos aquáticos e terrestres e no corpo dos seres humanos. Em sedimento podem ser encontrados adsorvidos sobre as partículas ou dissolvidos sobre água intersticial. No ar podem estar na forma gasosa ou adsorvidos sobre o material particulado preferencialmente associados às partículas inaláveis, ou seja, às partículas com diâmetro inferior a 10 micrometros e que estão associadas às doenças pulmonares. (IPCS, 1998; MENICONI, 2007; TU VU, 2011)

A exposição aos HPAs pelo ar pode ocorrer tanto no ambiente externo como no ambiente interno como casas e locais de trabalho e isso se deve às suas várias formas de emissão. Em áreas urbanas a principal fonte de exposição pelo ar são as decorrentes das emissões veiculares. (TU VU, 2011; ATSDR, 1995)

Os HPAs são compostos pouco solúveis em água, pois não se ionizam podendo por isso estar associados à matéria orgânica dissolvida ou adsorvidos às partículas ou coloides em suspensão, tendo maior afinidade para as frações orgânicas em sedimentos, solo e biota ou organismos na água. A solubilidade em água diminui com o aumento do peso molecular dos compostos e com o aumento da temperatura da água. A presença do grupo alquil no anel aromático também aumenta a solubilidade e quanto menos linear for a molécula maior a sua solubilidade. (MENICONI, 2007; EPDBC, 2013; IPCS, 1998)

Como são quimicamente estáveis, os HPAs não sofrem degradação por reações de hidrólise. Em geral, eles são degradados pela fotodegradação e biodegradação por micro-organismos da biota. HPAs são fotooxidados no ar e na água, em presença de radicais sensibilizantes como OH^\cdot , NO_3^\cdot e O_3 . Em condições aeróbicas a taxa de biodegradação diminui drasticamente com o aumento do número de anéis aromáticos e sob condições anaeróbicas, a degradação é muito mais lenta. (IPCS, 1998)

A persistência dos HPAs no meio aquático é dada diretamente em função das suas propriedades físico-químicas, pois são elas que governam a suscetibilidade dos compostos aos vários processos de degradação. Os compostos com quatro

ou mais anéis aromáticos são mais estáveis e menos susceptíveis a degradação microbiana.

Abaixo segue quadro 1 com as principais propriedades físico-química dos 16 HPA em estudo neste trabalho.

Quadro 1- Principais propriedades físico-químicas dos 16 HPAs prioritários em água.

Compostos	MM	Solubilidade em água a 25 °C(mg/L)	Densidade
Naftaleno	128,16	30-40	1,00-1,23
Acenaftileno	152,20	3,93	0,899
Acenafteno	157	-	-
Fluoreno	166,21	1,68-1,98	1,203
Fenantreno	178,23	1,00-1,23	0,98
Antraceno	178,23	0,045-0,073	1,23
Fluoranteno	202,3	0,265	-
Pireno	202,26	0,14-0,132	1,271
Benzo (a) antraceno	228,28	0,014-0,09	1,274
Criseno	228,28	0,002	1,282
Benzo(b)fluoranteno	252,32	Insolúvel	-
Benzo (k) fluorante-no	252,32	Insolúvel	-
Benzo (a) pireno	252,32	0,0038	1,35
Indeno (1,2,3) pireno	276,34	-	-
Dibenzo (a, h) com-traceno	278,36	0,0005	1,282
Benzo(g, h,i)pireno	276,34	0,00026	-

MM- Massa Molecular

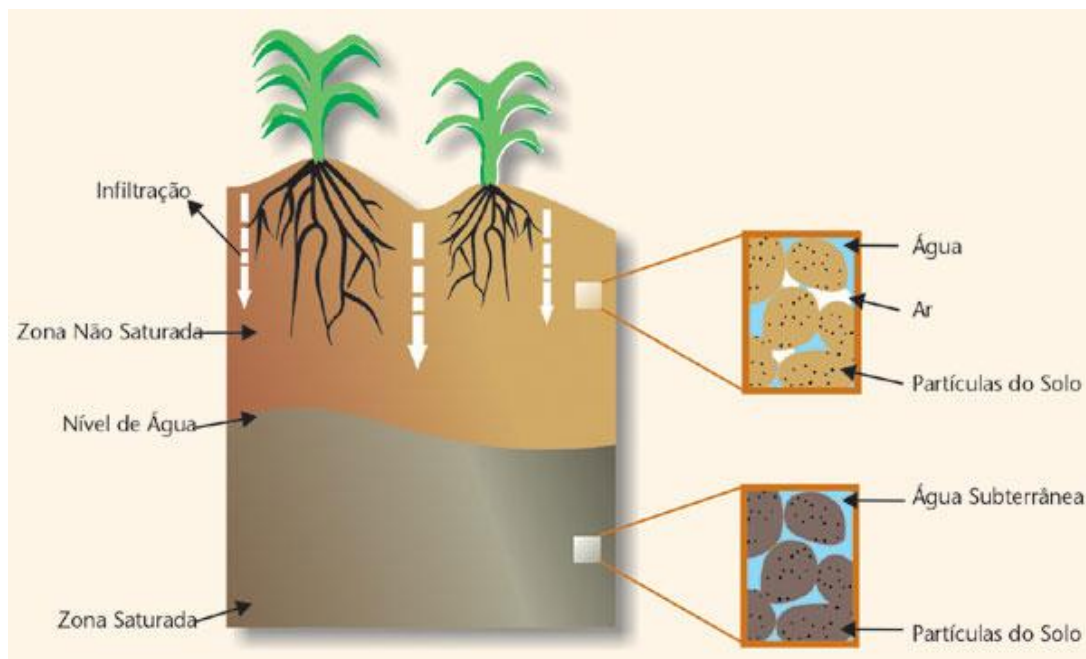
Fonte: EPA, 1991

2.1.3 Água subterrânea e poços

Segundo a Resolução Conama 396/2008, águas subterrâneas são as águas que ocorrem naturalmente ou artificialmente no subsolo. A água ao se infiltrar no solo está sujeita, principalmente, às forças devidas à atração molecular ou adesão, à tensão superficial ou efeitos de capilaridade e à atração gravitacional. (PINTO *et al.*, 1976)

Abaixo da superfície, em função da ação dessas forças e da natureza do terreno, a água pode encontrar-se na zona não saturada, também chamada de zona de aeração ou, zona vadosa. Esta zona é aquela que está situada entre a superfície freática e a superfície do terreno e nela os poros estão parcialmente preenchidos por gases (ar e vapor d'água) e por água. A água também pode encontrar-se na zona saturada, definida como a zona abaixo da superfície freática, e nela, todos os espaços vazios existentes no terreno são preenchidos por água, conforme mostrado na figura 2 abaixo. (EPA, 1990; PINTO *et al.*, 1976)

Figura 2- Zona não saturada e zona saturada no subsolo.



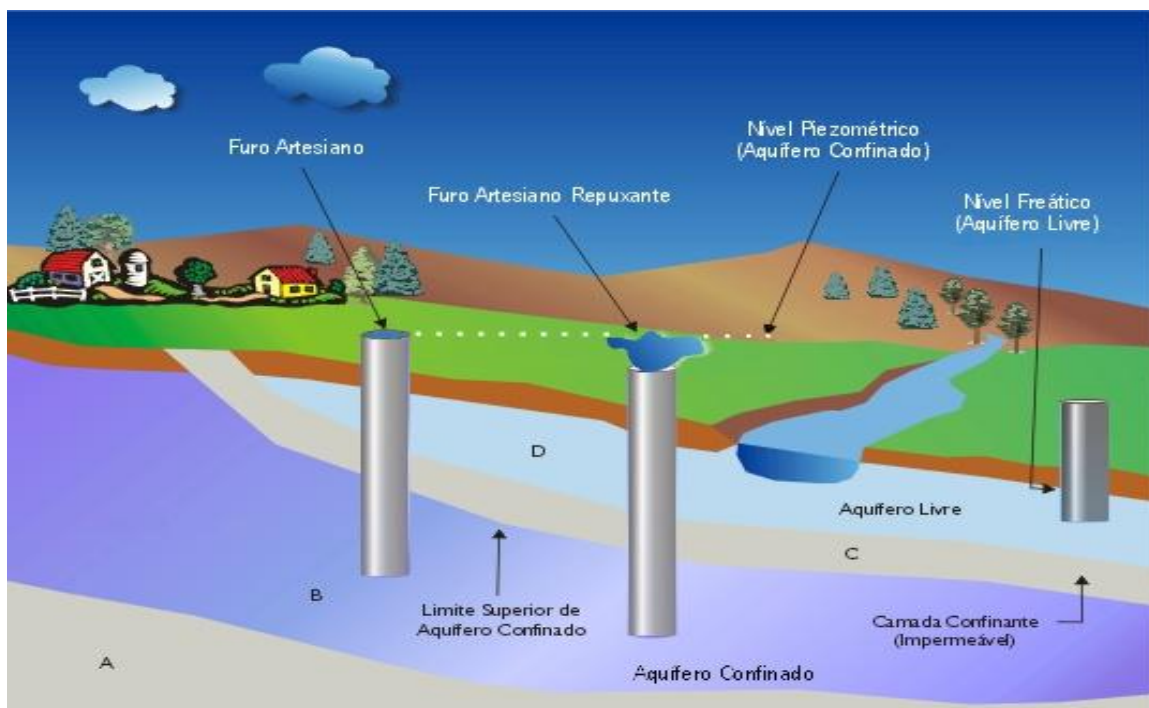
Fonte: LNEG, 2001.

As zonas saturadas recebem a designação de lençóis subterrâneos. Quando uma formação suficientemente porosa é capaz de admitir uma quantidade considerável de água e permitir seu escoamento em condições favoráveis para utilização, recebe o nome de formações aquíferas, lençóis aquíferos, reservatórios de água subterrânea ou, simplesmente, aquífero. (PINTO *et al.*, 1976, CETESB, 1978)

Quando o lençol subterrâneo apresenta uma superfície livre, recebe a designação de lençol freático, lençol de superfície livre ou aquífero livre e, a superfície livre onde reina a pressão atmosférica, é conhecida como superfície freática. Se estiver entre camadas impermeáveis, mantido sob pressão, diz-se que o aquífero encontra-se confinado e denomina-se lençol artesiano, confinado ou cativo. (PINTO *et al.*, 1976, CETESB 1978)

O nível de água em um poço perfurado em um aquífero freático indicará a posição da superfície freática naquele ponto. Um poço artesiano indicará o nível da superfície piezométrica, ou seja, o nível correspondente à pressão reinante no aquífero artesiano. (PINTO *et al.*, 1976)

Figura 3 – Comportamento dos poços perfurados em aquíferos livres e confinados.



B-Aquífero confinado, A e C- Camadas impermeáveis, D- Aquífero livre.

Fonte: LNEG, 2001

Nem toda a água contida nos aquíferos poderá ser fornecida devido às forças de capilaridade que impedem a sua liberação devido à acessibilidade, a segurança, a qualidade e o custo da exploração ou extração. (CETESB, 1978)

2.1.4 Dinâmica da contaminação do subsolo por hidrocarbonetos.

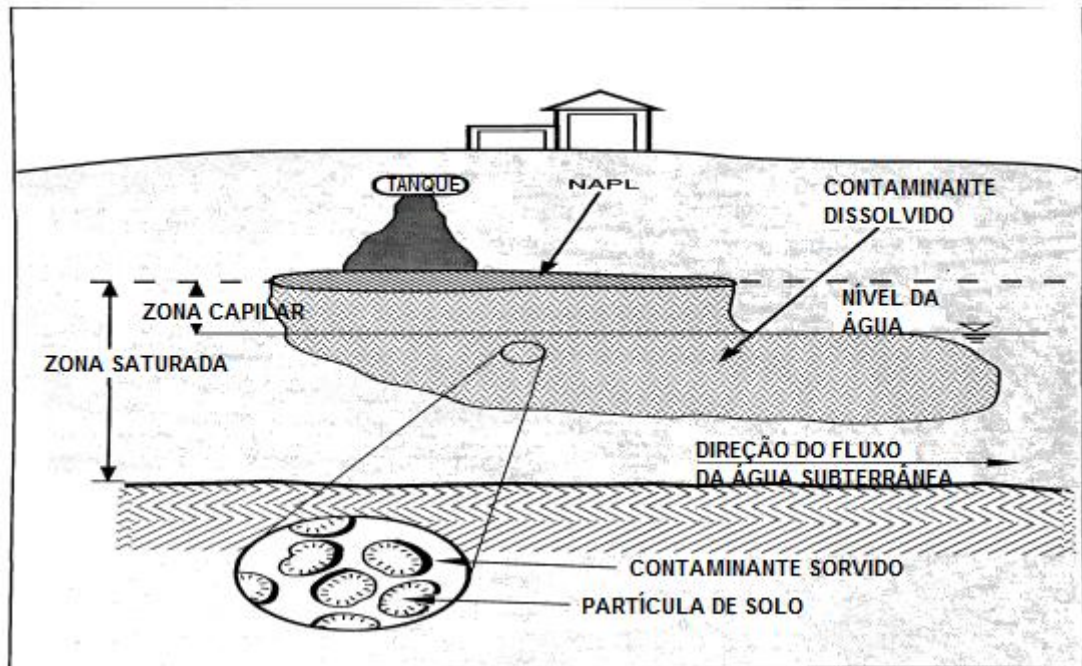
Segundo a Resolução Conama 420/2009 contaminação é a presença de substância(s) química(s) no ar, água ou solo, decorrentes de atividades antrópicas, em concentrações tais que restrinjam a utilização desse recurso ambiental para o uso atual ou pretendido, definido com base em avaliação de risco à saúde humana, assim como aos bens a proteger, em cenário de exposição padronizado ou específico.

Segundo a Agência de Proteção Ambiental da British Columbia (2013), os principais contribuintes para a contaminação do solo e das águas subterrâneas são os derramamentos e/ou vazamentos de fluídos contendo inclusive HPAs (óleos usados, gasolina, etc), efluentes industriais e domésticos e escoamentos urbanos e descargas provenientes de aterros sanitários, sendo os derramamentos ou vazamentos de petróleo o maior contribuinte para o lançamento de HPAs para o meio aquático. (EPDBC, 2013).

A contaminação das águas subterrâneas pode ocorrer de forma muito mais lenta que a das águas superficiais podendo ser detectada somente muito tempo depois da ocorrência de eventos como vazamentos e derramamentos devido a fatores como a permeabilidade do meio hidrogeológico e da profundidade do aquífero. (BAHIA, 2014)

Na ocorrência de liberação de derivados de petróleo na sub-superfície de um meio poroso granular em decorrência de vazamentos em tanques subterrâneos, os derivados de petróleo se movem primeiramente por gravidade verticalmente para baixo pela zona insaturada, com pouca movimentação horizontal devido à dispersão e forças capilares, podendo ser encontrados quase que exclusivamente em três fases descritas abaixo e ilustradas na figura 4 abaixo. (EPA)

Figura 4 – Três fases de contaminação na zona saturada.



Fonte: EPA, 1990

1) *Non-Aqueous Phase Liquid* (NAPL) ou fase líquida não aquosa:

A fase composta pelos hidrocarbonetos, que não são solúveis em água, pode dividir-se em duas de acordo com a densidade:

- *Light Non- Aqueous Phase Liquid* (LNAPL) ou fase líquida não aquosa leve) caracterizada por possuir densidade menor que a água.
- *Dense Non-Aqueous Phase Liquid* (DNAPL) ou fase líquida não aquosa densa caracterizada por possuir densidade maior que a água.

2) Fase dissolvida na água subterrânea (Fase dissolvida) e

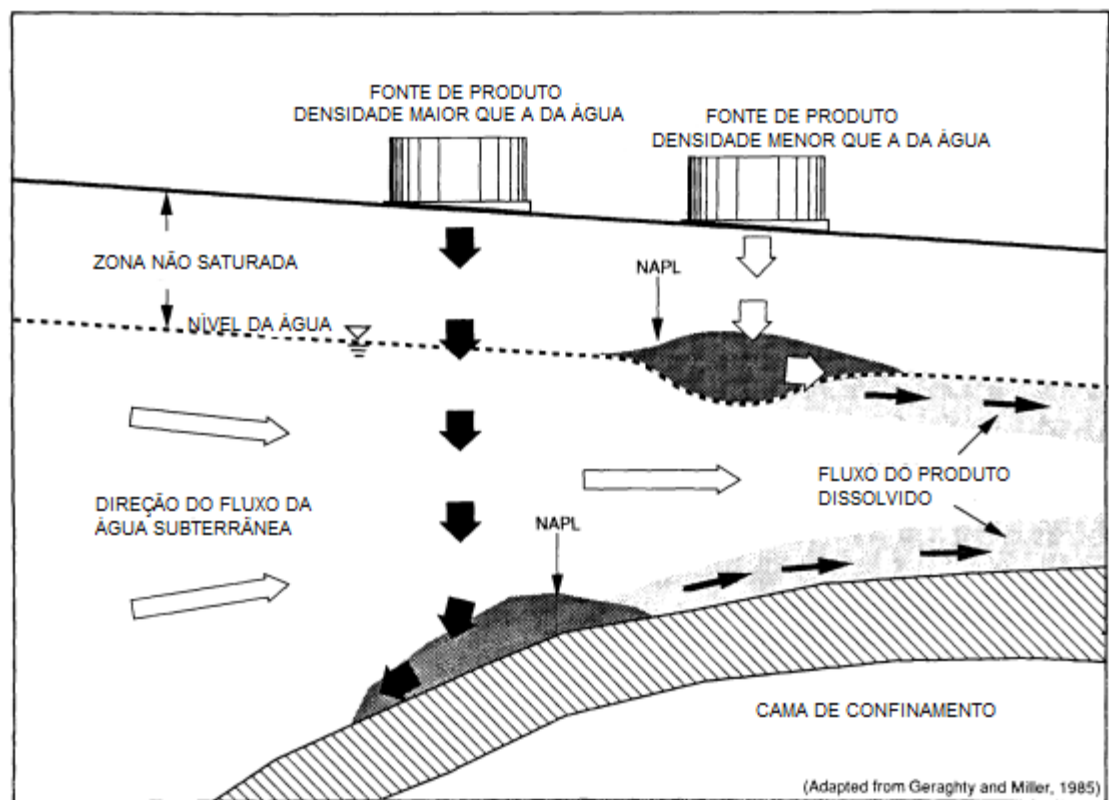
3) Fase sorvida nas partículas sólida.

Com o decorrer da liberação dos produtos, a pluma contendo os compostos de petróleo encontra a zona capilar acima do nível da água. Quando encontra a zona capilar e depois o nível da água, a força de flutuabilidade para cima faz com que

a pluma se mova em todas as direções. Se a liberação do produto é cessada, o quase equilíbrio é alcançado, e a pluma se desloca no sentido do fluxo da água subterrânea. (EPA, 1990)

Quando a massa do produto encontra o nível da água, a densidade do líquido determina prioritariamente como o NAPL irá se mover verticalmente na zona saturada. Se mais pesada que a água, a massa de produto irá escoar pela zona saturada até encontrar uma barreira. A maioria dos produtos de petróleo são mais leves do que a água e podem flutuar sob a superfície do nível da água, entretanto, alguns mais densos que a água podem encontra-se abaixo do nível da água, conforme a figura 5 abaixo.(EPA, 1990)

Figura 5- Efeito da densidade do contaminante na migração da pluma de contaminação



Fonte: EPA, 1990, modificada

Apesar dos hidrocarbonetos de petróleo presentes na LNAPL e na DNAPL serem poucos solúveis em água, esses podem ir se solubilizando ao longo do tempo

e se tornando uma fonte contínua de contaminação. Esta solubilidade, no entanto, pode ser aumentada pelo fenômeno da cossolvência devido à presença de etanol, que é totalmente solúvel em água e também nos NAPLS, em derivados de petróleo como, por exemplo, na gasolina comercial brasileira que tem até 20% de etanol em sua composição ou quando existe o vazamento concomitante de etanol puro e derivados de petróleo. (DONAIRE, 2007; KAIPPER, 2003)

2.1.5 Toxicidade e exposição humana aos HPAs

A exposição humana aos HPAs pode ocorrer por meio ambiental e ocupacional por várias rotas (inalação, ingestão e contato com a pele). Algumas exposições podem incluir várias rotas simultaneamente, afetando a dose total absorvida. (ATSDR, 2012)

A exposição aos HPAs por inalação pode se dar pelas emissões decorrentes da queima de combustíveis fósseis, da fumaça de incêndios florestais, e da fumaça de cigarros. Por ingestão, a exposição ocorre devido ao consumo de alimentos defumados, fritos ou grelhados, ou contaminados ambientalmente e a exposição dermal pelo contato com o alcatrão, fuligem e solventes orgânicos. Uma vez no organismo humano os HPAs são distribuídos por todo o corpo sendo encontrado em qualquer órgão ou tecido interno, particularmente, em tecidos ricos em lipídios e no trato gastrointestinal. (BURCHIEL; LUSTER, 2001; BOSTROM *et al.*, 2002)

Os HPAs têm propriedades carcinogênicas e mutagênicas. Isso já foi demonstrado pela existência de vários estudos epidemiológicos com evidências de inúmeros casos de câncer no pulmão, intestino, fígado, pâncreas e na pele, devido à presença desses compostos. Em exposições ocupacionais há evidências de associação dos HPAs com o risco de câncer de pulmão, pele e bexiga. Como efeitos sistêmicos foram relatadas anemias agudas, náuseas, vômitos, convulsões, distúrbios de consciência, letargia e dermatites. (JACOB; SEIDEL, 2002; CHAKRADEO *et al.*, 1993; BOFFETA *et al.*, 1997; WHO, 2003)

O benzo (a) pireno, um dos HPAs mais carcinogênicos, é geralmente usado como indicador na avaliação da exposição aos HPAs e o metabolito do pireno, o 1-

hidroxi pireno (1-HP), é usualmente reconhecido como o marcador biológico para a da exposição. Os HPAs ao serem absorvidos diretamente da fase gasosa, são rapidamente metabolizados e eliminados. No entanto, quando estão associados às partículas inaláveis, a eliminação é mais demorada. Para esses compostos não é observada a bioacumulação devido à rápida metabolização nos tecidos, sendo principalmente eliminados pelas urinas e fezes. (ATSDR, 2012; BRAND; WATSON, 2003; HU, 2012, ATSDR, 2012; PEREIRA NETTO, 2000)

A avaliação de carcinogenicidade de vários HPAs é dada no quadro 2 abaixo:

Quadro 2 – Avaliação de HPAs individuais para a carcinogenicidade em humanos e animais.

HPA	WHO ^a	IARC ^b	EPA
Benz [a] antraceno	Positivo	2A	
Benzo [b] fluoranteno	Positivo	2B	B2
Benzo [j] fluoranteno	Positivo	2B	
Benzo [k] fluoranteno	Positivo	2B	B2
Benzo [ghi] pireno	Negativo	3	D
Benz [a] pireno	Positivo	2A	B2
Dibenz[a,h]anthracene	Positivo		
Fluoranteno	Positivo	3	
Indeno[1,2,3-cd]pireno	Positivo		
Pireno	Questionável		

a Baseado somente em estudos de carcinogenicidade em animais

b 2A — Provável carcinogênico para humanos; 2B — Possível carcinogênico para humanos; 3 — Não classificado como carcinogênico humano

B2 — Evidência como carcinogênico em animais e não evidência em humanos

D — Não classificado como carcinogênico em humanos

IARC - Agência internacional para a pesquisa sobre câncer

Fonte: WHO, 2003; EPA, 2012.

2.1.6 Alguns estudos anteriores de contaminação da água por HPA

Segundo a WHO (2011), em água de consumo humano, os HPAs detectados em maior concentração são o fluoranteno, o fenantreno, o pireno e o antraceno. Dos HPAs usualmente medidos na água o fluoranteno, é o único HPA detectado em qualquer extensão significativa sendo que muitos HPAs não foram medidos em água

potável ou foram encontrados em concentrações relativamente baixas como, por exemplo, o dibenzo (a, e) pireno, o dibenzo (a, h) pireno e o criseno.

Abaixo serão apresentados artigos publicados no Brasil encontrados na base na Scielo com a utilização das palavras chaves hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, HPA e água nos idiomas português e em inglês, sendo selecionados aqueles artigos cujos objetivos e metodologias utilizadas mais se aproximavam do foco deste trabalho.

Azevedo *et al.* (2004) analisou as concentrações HPAs e pesticidas nas águas do Rio Paraíba do Sul. As amostras foram coletadas em seis locais das cidades de Resende e Campos dos Goytacazes em três datas distintas. O método envolveu a extração de 200 mL de amostra por extração em fase sólida utilizando cartucho polimérico OASIS, seguido pela análise por cromatografia gasosa acoplada espectrometria de massas (CG/MS). Benzo (a) pireno foi detectado em Resende a uma concentração de $0,255 \mu\text{g L}^{-1}$, próximo à rodovia Presidente Dutra. HPAs não foram detectados nas amostras de água de Campos dos Goytacazes.

Silva (2007) identificou e quantificou HPAs em doze amostras de água e sedimentos em doze pontos da Baía de Guanabara. As amostras de água foram extraídas usando extração em fase sólida e analisadas por cromatografia e espectrometria de massas para verificar o grau de contaminação através do monitoramento do ecossistema afetado após o derramamento de óleo que ocorreu no dia dezoito de janeiro de 2000. HPAs de alta massa molecular como fluoranteno, benzo [k] fluoranteno, benzo [a] pireno, indeno [g,h,i], pireno e dibenzo [a,h] antraceno não foram detectados nas amostras de água. Antraceno e benzo [a] antraceno apresentaram as maiores concentrações nas amostras de água, respectivamente [7- 1002] ng/L e [7- 1547] ng/L. As concentrações de HPAs nas águas da Baía de Guanabara quando comparadas com outras regiões costeiras estavam relativamente altas.

Cavalcante *et al.* (2007) determinou a concentração de HPAs em matrizes aquosas ambientais por extração em fase sólida (SPE). Os HPAs foram também extraídos por extração líquido-líquido para efeito de comparação. As matrizes aquosas estudadas foram água de chuva, água de rio e água do mar fortificadas com os dezesseis HPAs prioritários da USA. As amostras foram analisadas por cromatogra-

fia gasosa. A técnica de SPE apresentou satisfatória eficiência na recuperação e reprodutibilidade frente à comparação com a extração líquido-líquido, além de reduzido consumo de solvente e facilidade na etapa do preparo da amostra.

Celino *et al.* (2009) analisou 14 dos HPAs incluídos na lista de poluentes prioritários da EPA através de extração com cartucho e identificação e quantificação dos HPAs por CG-MS nas águas superficiais do Rio Paraguaçu e do Rio Jaguaripe na Bahia. As concentrações totais de HPAs variaram de 0,0029 a 0,1079 ng/L em águas superficiais (rios principais, afluentes), com valor médio de 0,0344 ng/L.

Hamacher *et al.* (2000) determinaram a concentração de HPAs em águas da Baía de Guanabara. A amostragem foi realizada a profundidade de um metro abaixo da superfície em oito pontos da Baía. As amostras foram extraídas com filtração sob vácuo utilizando filtro e separação em funil com n-hexano e analisadas por espectroscopia de fluorescência-UV para HPAs totais. Apenas uma amostra coletada foi considerada contaminada por apresentar concentração acima de 2,5 µg/L de acordo com o estabelecido pela Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO).

Guebara *et al.* (2013) usando dois métodos de extração de micro-extração em fase sólida com fibras de DVB/CAR/PDMS e PDMS/DVB e CG-MS determinou HPA e benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX) em quarenta e cinco amostras de água subterrânea de postos de revenda de combustíveis em Mato Grosso do Sul. Somente o nível de benzeno excedeu os limites estabelecidos pelas legislações brasileiras. Dentre os 16 HPAs analisados o naftaleno foi encontrado em níveis superiores aos demais, sua concentração variou de $1,0 \times 10^{-1}$ mg L⁻¹ a 8,5 mg L⁻¹ e a soma das concentrações dos HPA ficou entre 0,1 e 8,7 mg L⁻¹.

2.1.7 Métodos usuais de extração e análise de HPAs em água

Na grande maioria das vezes as amostras que são coletadas para a investigação de contaminações ambientais são constituídas de componentes diversos ou os componentes de interesse estão em concentrações muito baixas, o que exige uma etapa de separação ou concentração da amostra antes da realização da análise.

se. Neste tópico se fará uma descrição dos principais métodos utilizados na extração e análise dos HPAs em água.

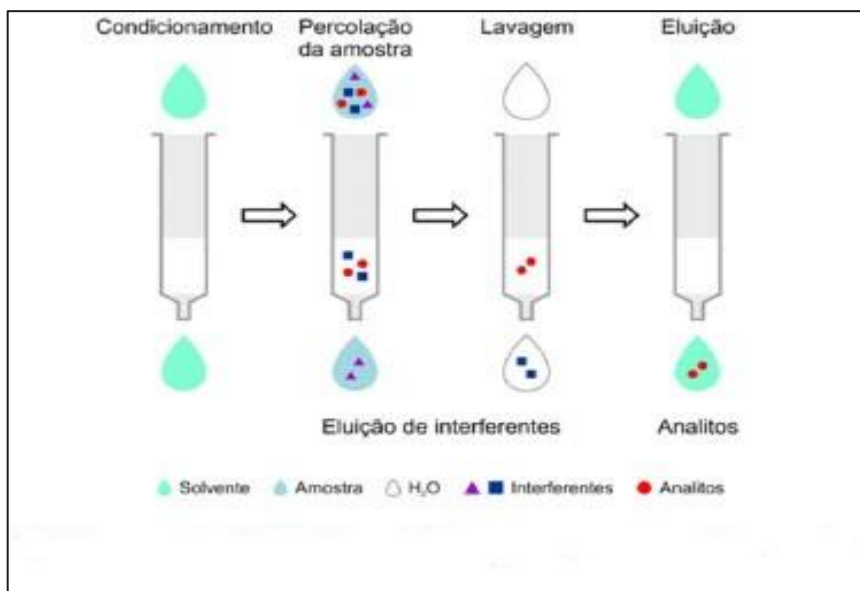
A detecção de HPAs em amostras ambientais compreende basicamente três etapas: (1) extração e isolamento do HPA da matriz; (2) separação/purificação em coluna cromatográfica da mistura de HPAs em subgrupos e componentes individuais; e (3) identificação e determinação quantitativa desses subgrupos ou compostos. (ATSDR, 1995)

A extração líquido-líquido (ELL) é uma técnica muito antiga e que serve de base para diversas outras técnicas de extração. Por essa técnica os compostos orgânicos dissolvidos em uma fase são transferidos para outra fase onde possam ser posteriormente separados e analisados. Faz-se necessário que as duas fases sejam imiscíveis e apresentem densidades bem diferentes para que a separação das duas fases por meio de um funil seja facilitada. (VOGEL, 2002)

Para análises de amostras ambientais, onde a concentração dos compostos orgânicos em água são da ordem de ppm, atenção especial tem que ser dada à pureza do solvente para evitar contaminação da amostra. (VOGEL, 2002)

A extração em fase sólida (SPE) é uma técnica que atualmente vem sendo comumente utilizada nos laboratórios para extração de compostos orgânicos em água em concentrações muito baixas, principalmente após o desenvolvimento de cartuchos. Esta técnica contém um leito com material adsorvente específico que permite a posterior sucção da fase aquosa e retenção dos compostos orgânicos no cartucho. Esta técnica tem como vantagem em relação à ELL ser de aplicação mais prática e utilizar menores quantidades de solventes orgânicos. As etapas envolvidas na extração em fase sólida é mostrada na figura 6 abaixo. (VOGEL, 2002)

Figura 6 – Etapas envolvidas na SPE: condicionamento do sorvente, adição da amostra, remoção dos interferentes, eluição dos analitos.



Fonte: CALDAS ET AL, 2011, adaptada.

A microextração em fase sólida (SPME-Solid Phase Microextraction) é uma inovação à técnica de extração em fase sólida onde um capilar fino de sílica, recoberto com uma fase estacionária, é ligado a uma seringa. Nesta técnica não existe a utilização de solventes orgânicos o que diminui a possibilidade de contaminação da amostra e melhora os resultados da identificação dos compostos orgânicos. (VOGEL, 2002)

Para análise de HPAs em nível de traços em amostras ambientais podem ser usados diversos métodos de análises como: Cromatografia gasosa (CG), cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) com detecção por fluorescência ou detecção com radiação ultravioleta, cromatografia em camada líquida (CCF) e outros. Entre os detectores usados para quantificação por (CG) incluem-se: detector por ionização de chama (DIC), por espectrometria de massas (EM), espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (EIV-TF), por fluorescência molecular induzi-

da a laser (FMIL) entre outros, estando os limites de detecção geralmente entre 0,01 e 200 ng / litro. (ATSDR, 1995, WHO, 2003)

A CG fundamenta-se na diferença de distribuição dos componentes da amostra entre uma fase estacionária (sólida ou líquida) e uma fase móvel gasosa. Por essa técnica a amostra é injetada no cromatógrafo, passa por processo de vaporização e é arrastada por uma corrente de gás através de uma coluna. Com a utilização de diferentes temperaturas na coluna que contém a fase estacionária, as substâncias presentes nas amostras ficam retidas na coluna por intervalos de tempos específicos e saem da coluna em tempos diferentes, possibilitando a identificação e quantificação por um detector. Esta técnica é muito utilizada por permitir análise de diversas substâncias em uma mesma amostra com sensibilidade variando de picogramas a miligramas. (VOGEL, 2002; COLLINS, 1992)

É muito comum a utilização de CG-MS para a detecção e quantificação das amostras. Na EM as moléculas presentes na amostra são fragmentadas e ionizadas sendo depois separadas da fase gasosa obtendo-se então espectro de acordo com a razão massa/carga apresentadas. A identificação qualitativa pode ser feita comparando-se o tempo de retenção do padrão com o da amostra e a quantitativa faz-se pela integração dos sinais. (COLLINS, 1992, 2006)

Para o desenvolvimento deste trabalho no Laboratório de Química Analítica Ambiental do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia (LAQUAM) foi adotado o método que já se encontrava em desenvolvimento para projetos de pesquisa anteriores, o método EPA-525.3 – Determinação de compostos orgânicos semi-voláteis em água potável por extração em fase sólida (SPE) e análise por Cromatografia Gasosa acoplado a Espectrômetro de Massa (GC-MS). O Método EPA-525.3 versão 1, publicado em fevereiro de 2012, é utilizado pelo departamento de água potável e água subterrânea da Agência da EPA para medir compostos orgânicos semi-voláteis em água potável e monitoramento de água subterrânea.

Utilizou-se também nesse trabalho o método 3510C (Extração líquido-líquido separação por funil) da EPA, que é o método adotado pelo Laboratório do SENAI CETIND que realizou a maioria das análises das amostras de água coletadas. O método 3510C é aplicável para o isolamento e concentração das substâncias orgânicas

levemente solúveis ou insolúveis em água em preparação para uma variedade de procedimentos cromatográficos. (EPA, 1996)

Foi também utilizado pelo laboratório o método 8270D (Compostos orgânicos semi-voláteis por cromatografia gasoso/espectrometria de massas) para identificar e quantificar a concentração de compostos de HPAs nas amostras de água utilizando-se a técnica de CG-MS para as análises realizadas no LAQUAM e no SENAI. O método 8270D é utilizado para determinar a concentração de compostos orgânicos semi-voláteis em extratos preparados em matrizes como resíduos sólidos, solo e água subterrânea.(EPA, 2007)

2.1.8 Valores de referência para contaminação por HPAs

É de competência do Ministério da Saúde (MS), por meio da Secretária de Vigilância em Saúde, promover e acompanhar a vigilância da qualidade da água para consumo humano em articulação com as Secretarias de Saúde dos Estados, do Distrito Federal e dos Municípios, cabendo aos Municípios exercer a vigilância da qualidade da água em sua área de competência.

Na Portaria nº 2.914 de 12 de dezembro 2011 do MS estão estabelecidos os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade e se aplica à água destinada ao consumo humano proveniente de sistema e solução alternativa de abastecimento, ou seja, a água potável com captação subterrânea ou superficial, com ou sem canalização e sem rede de distribuição. Apenas o benzo(a) pireno é estabelecido como composto de referência para HPA na água por esta portaria com valor máximo de 0,7 µg/L.

É de competência do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), órgão consultivo e deliberativo do Sistema Nacional de Meio Ambiente, estabelecer normas, critérios e padrões relativos ao controle e à manutenção da qualidade do meio ambiente com vistas ao uso racional dos recursos ambientais, principalmente, os hídricos. Por este conselho duas normas estão diretamente relacionadas à quali-

dade da água subterrânea e apresentam valores de referências para os HPAs que são as Resoluções CONAMA 420/2009 e 396/2008.

A Resolução CONAMA 420/2009 dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Esta norma estabelece os Valores de Investigação (VI) para águas subterrâneas, que são aqueles acima dos quais existem riscos potenciais diretos ou indiretos à saúde humana. Os VI para HPAs em água estão no quadro 3 abaixo.

A Resolução CONAMA 396/2008 dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. Esta Resolução estabelece os Valores Máximos Permitidos (VMP) de parâmetros de maior probabilidade de ocorrência na água subterrânea para cada uso específico. Os VMP estão no quadro 3 abaixo.

Um padrão internacional muito utilizado é o estabelecido pelo Ministério de Planejamento Territorial e Meio Ambiente da Holanda (MMA-Holanda). Os padrões para intervenção e remediação de solos, conhecidos como Lista Holandesa, estabelecem valores de referência e de intervenção para diversos parâmetros incluindo HPAs em solo/sedimento e água subterrânea para dois tipos específicos de solos. Os padrões de intervenção para HPAs estão no quadro 3 abaixo.

A EPA padronizou a máxima concentração para HPA na água pela máxima concentração de benzo(a)pireno, ou seja, 0,2 ppb (0,2 µg/L). (EPA, 1990). O valor de referência estabelecido pela Organização Mundial de Saúde (WHO) para o benzo (a) pireno é 0,7 µg/L.(WHO, 2003)

Segundo a WHO (2003), os níveis de HPA em água não contaminadas são usualmente na faixa de 0-5 ng/L, concentrações em água subterrânea contaminada podem exceder 10 µg/L. O valor de referência para o benzo(a)pireno, um dos HPAs mais cancerígenos, em água potável que corresponde a um excesso de risco de câncer de 10^{-5} foi estimada como 0,0007 mg/L (0,7 µg / L). A determinação do valor de referência citado foi baseado em estudo de carcinogenicidade oral em camundongos. (WHO, 2003, 2011)

Quadro 3- Valores de Referência para HPAs em água por diferentes instituições:

Concentrações de referência HPAs (µg/L) em água						
Compostos	MS 2914/2011	EPA (1990)	WHO (2003)	Conama 420(2009) VI	Conama 396(2008) VMP	MMA – Holanda (2000)
Antraceno	-	-	-	-	-	5
Benzo antraceno	-	-	-	-	0,05	-
Benzo (a) antraceno	-	-	-	1,75	-	0,5
Benzo fluoranteno	-	-	-	-	0,05	-
Benzo(k) fluoranteno	-	-	-	-	0,05	0,05
Benzo(g,h, i)perileno	-	-	-	-	-	0,05
Benzopireno	-	-	-	-	0,05	-
Benzo(a)pireno	0,7	0,2	0,7	0,7	-	0,05
Criseno	-	-	-	-	-	0,2
Dibenzo antraceno	-	-	-	-	0,05	-
Dibenzo (a,h)antraceno	-	-	-	0,18	-	-
Fenantreno	-	-	-	140	-	5
Indeno (1,2,3)pireno	-	-	-	-	0,05	-
Indeno (1,2,3-c, d)pireno	-	-	-	0,7	-	0,05
Naftaleno	-	-	-	140	-	70
Fluoranteno	-	-	-	-	-	1

*Valores padrões para remediação do solo com para solo com 10% de matéria orgânica e 25% de argila.

Fonte: Ministério da Saúde, 2011, Ministério do Meio Ambiente, 2008, 2009, WHO, 2003, MMA-Holanda, 2000.

2.2 Metais, não metais e semimetais.

Os elementos químicos podem ser classificados como metais, não metais e semimetais. Os metais podem ser definidos pelas propriedades físicas do estado elementar, como elementos com brilho metálico, por sua capacidade de perder elétrons para formar íons positivos e por conduzir calor e energia elétrica, mas eles são melhor identificados por consideração das suas propriedades químicas. (IUPAC, 2002). Os não metais ou ametais são os elementos que não apresentam características metálicas e os semimetais ou metalóides são os elementos que possuem tanto propriedades físicas e/ou químicas de metais quanto de não metais.

Os metais, não metais e semi metais estão presentes em todos os lugares e a contaminação pode ocorrer por meio de atividades antrópicas ou de fontes naturais. Alguns desses elementos são até essenciais à saúde em concentrações muito baixas como o magnésio, ferro, zinco, cobre quando, no entanto, a exposição acontece acima concentrações consideradas limites estes podem acarretar risco à saúde humana. Para alguns elementos, como o chumbo e o arsênio, a exposição a qualquer concentração pode trazer risco à saúde humana.

A definição “metais pesados” pode ser dada para elementos que possuem densidade variando de 3,5 a 7 g/m⁻³ e valores superiores, peso atômico maior que o do elemento sódio, ou seja, 23 ou número atômico maior do que 20. No entanto, elementos associados a risco à saúde humana ou à ecotoxicidade são comumente chamados de metais pesados em diversas publicações e legislações relacionadas a riscos químicos. Os metais pesados são bioacumuláveis e geralmente muito reativos e como o grau de toxicidade varia de elemento para elemento as normas legais, muitas vezes especificam uma lista de metais pesados a que se aplicam. (IUPAC, 2002)

Em 1997, a Agência de Substâncias Tóxicas e Registros de Doenças dos Estados Unidos da América (ATSDR) e a EPA estabeleceram uma lista priorizando substâncias perigosas para o ser humano, esta denominada *Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act (CERCLA)* e conhecida como a lista de substâncias perigosas. No topo desta lista está a substância mais tóxica, sendo esta prioridade estabelecida com base em uma combinação de sua frequência, toxicidade e potencial de exposição humana. As substâncias no topo da lista do ano de 2013 foram arsênio, chumbo e mercúrio.

Com base nos Regulamentos Nacionais Primários de Água Potável dos Estados Unidos da América (ou padrões primários) que se aplicam aos sistemas públicos de abastecimento, com objetivo de proteger a saúde pública, limitando os níveis de contaminantes na água potável, foi desenvolvida pela EPA a lista de contaminantes e o nível máximo de contaminantes (*Maximum Contaminant Levels – MCLs*). Nesta lista, para as substâncias inorgânicas, os elementos incluídos são: antimônio, arsênio, bário, berílio, cádmio, cromo, cobre, cianeto, flúor, chumbo, mercúrio, nitrito, nitrato, selênio e tálio.

2.2.1 Características e efeitos a saúde de alguns metais, não metais e semimetais tóxicos.

As características gerais dos principais metais, não metais e semimetais são apresentadas no quadro 4 abaixo.

Quadro 4- Ocorrência e efeitos a saúde dos metais, não metais e semimetais

Elemento	Classificação	Ocorrência	Efeitos a saúde
Antimônio	Semimetal	Encontrado em depósitos naturais, como os minérios que contêm outros elementos. (EPA, 2014) Também é encontrada em baterias, pigmentos, cerâmica, vidro e descargas de indústrias petroquímicas. (EPA, 2014)	Aumento do colesterol no diminuição do açúcar no sangue devido a ingestão de água contaminada. (EPA, 2014)

Arsênio	Semimetal	Depósitos naturais na terra ou das práticas agrícolas e industriais. Utilizado como conservante de madeira, mas o arsênio também é usado em tintas, corantes, metais, medicamentos, sabonetes e semicondutores. (EPA, 2014)	As lesões e câncer de pele são os efeitos mais característicos. Água contaminada com arsênio pode levar ao envenenamento. (WHO, 2015)
Bário	Metal	Presente como um elemento traço nas rochas ígneas e sedimentares. (WHO, 2004) Usado em operações de perfuração de poços em que é libertado diretamente no solo.(EPA, 2014)	Causa vasoconstrição pela sua estimulação direta do músculo arterial, peristaltismo, convulsões e paralisia. (WHO, 2004)
Cádmio	Metal	Encontrado em depósitos naturais, associados com outros minérios que contêm outros elementos e usado principalmente para operações de galvanização e revestimento de metal. (EPA, 2014)	Pessoas que bebem água contendo cádmio bem acima do (MCL) por muitos anos podem experimentar danos aos rins. (EPA, 2014)
Chumbo	Metal	Ocorre naturalmente na crosta da Terra. Fontes de contaminação ambiental incluem mineração, fundição, atividades de fabricação e reciclagem, e, em alguns países, o uso contínuo de tinta e gasolina com chumbo. (WHO, 2015)	Afeta o desenvolvimento do cérebro e sistema nervoso em crianças e aumenta o risco de pressão alta e danos nos rins em adultos. Provável carcinogênico humano. (WHO, 2015;ATSDR. 2005)
Mercúrio	Metal	É liberado para o meio ambiente a partir de atividade vulcânica, intemperismo das rochas e como resultado de atividades humanas como queima de carvão e atividades de mineração. (WHO, 2015)	Ameaça o desenvolvimento da criança no útero e no início da vida. Pode ter efeitos tóxicos sobre os sistemas nervoso, digestivo e imune, pulmões, rins, pele e olhos. WHO, 2015)

Níquel	Metal	Utilizado, principalmente na sua forma metálica combinada com outros metais e não metais como ligas, em galvanoplastia, como catalisadores, em baterias de níquel-cádmio e também incorporado em alguns suplementos alimentares. (WHO, 2007)	Efeitos do consumo de água a longo prazo acima do MCL são diminuição do peso corporal, danos ao coração e fígado e dermatites. (EPA, 2015)
Selênio	Não metal	Encontrado em depósitos naturais como minérios que contêm outros elementos. Utilizado em componentes eletrônicos e fotocopiadoras, em vidro, pigmentos, borracha, ligas de metais, produtos têxteis e de petróleo, agentes médicos terapêuticos. (EPA, 2015)	Nutriente essencial em níveis baixos. Os efeitos encontrados a longo prazo quando se é exposto acima do MCL são perda de cabelos e unhas, danos ao tecido dos rins e fígado e aos sistemas nervoso e circulatório. (EPA, 2015)
Manganês	Metal	Ocorre naturalmente e pode ser encontrado no ar, solo e água. (EPA, 2004)	Nutriente essencial em doses baixas. Em doses altas pode causar efeitos neurológicos se inalado, no entanto, existem poucos dados para a associação entre a exposição oral e efeitos tóxicos. (EPA, 2004)
Estrôncio	Metal	De ocorrência natural é encontrado quatro isótopos estáveis. Os doze outros isótopos são radioativos. Na água, a maioria das formas de estrôncio radioativo estável são dissolvidos. (EPA, 2015)	A EPA recomenda que os níveis de água potável de estrôncio estável não deve ser superior a 4 miligramas por litro de água (4 mg / L). (ATSDR, 2004)

Fonte: EPA, 2004, 2014, 2015; WHO 2004, 2007, 2015; ATSDR, 2004, 2005.

2.2.2 Metais, não metais e semimetas em água.

A contaminação da água superficial e subterrânea por elementos inorgânicos pode ocorrer devido ao lançamento de efluentes industriais ou por contato com solo contaminado. Os elementos tóxicos mais comumente encontrados em água subterrânea são o chumbo, cromo, zinco, arsênio, manganês, cobre, bário e níquel. A distribuição desses elementos na água subterrânea vai depender do tipo de elemento e da forma como esses se apresentam, ou seja, da sua composição isotópica, estado de oxidação e estrutura molecular. Os processos físicos, químicos e biológicos que ocorrem no meio aquático vão definir se estes elementos vão permanecer na forma de íons, dissolvidos em compostos orgânicos, sorvidos em partículas sólidas ou vão precipitar. (EVANKO & DZOMBAK, 1997; NRC, 1994; PIVELLE, 2012; MELO et al 2012)

Para o elemento chumbo processos que ocorrem no solo como adsorção, troca iônica, precipitação, formação de complexos com compostos orgânicos e minerais solúveis fazem com que grande parte do chumbo fique retido no solo e não se transferido para as águas superficiais e subterrâneas. Fatores como o pH e a concentração dos sais dissolvidos na água podem fazer com que grande parte do chumbo não fique dissolvido na água e apresente-se na forma de precipitados ou como matéria orgânica suspensa. (EVANKO & DZOMBAK, 1997; EPA, 1995)

A maior parte do arsênio proveniente de descarte ou derramamentos industriais no solo fica retido no próprio solo ou sedimentos e a sua mobilidade em água depende de fatores como estado de oxidação e interações com outros materiais presentes na água fazendo com que esse contaminante se concentre próximo a sua fonte de contaminação, já o cádmio, apesar de apresentar maior preferência por sedimentos, apresenta alta mobilidade nas águas superficiais e subterrâneas. (EPA, 1995)

2. 2.3 Alguns estudos anteriores referentes a contaminantes inorgânicos em água subterrânea.

No estado da Bahia vários estudos já foram realizados para a investigação da contaminação de suas águas subterrâneas e fontes por elementos inorgânicos. Alguns desses estudos foram citados nesse tópico.

Tourinho e Beretta (2010) investigaram a qualidade das águas das fontes naturais da cidade de Salvador, Bahia em relação aos parâmetros físico-químicos, bacteriológicos, compostos orgânicos voláteis e elementos inorgânicos. A amostragem para os elementos inorgânicos foi realizada em cinco fontes para os elementos (na forma total): cádmio, mercúrio, chumbo, arsênio, níquel e cromo. Os resultados mostraram que, com exceção do mercúrio em duas fontes, todas as outras apresentaram valores abaixo do limite de detecção.

Nascimento e Barbosa (2005) realizaram estudo com objetivo de avaliar o nível de contaminação do aquífero freático na Bacia do Rio Lucaia em Salvador, Bahia quanto aos parâmetros físico-químicos, elementos inorgânicos e existência de bactérias coliformes e heterotróficas. A coleta foi realizada em 24 poços tubulares, 13 cisternas e 3 fontes naturais. Os elementos inorgânicos foram analisados por espectrometria de chama ou forno de grafite. Os metais com maior incidência de valores acima do que permite a legislação foram o manganês, o ferro, o chumbo e o semi-metal arsênio. O chumbo apresentou concentrações variando entre 0,7 e 257,0 mg/L e o arsênio concentrações entre 0,2 e 15,3 mg/L.

Lima et al (2010) realizou estudo com objetivo avaliar o nível de concentração dos metais bário e chumbo e as possíveis fontes de contaminações nas águas provenientes dos poços escavados, poços tubulares rasos e nascentes na área do entorno do Centro Industrial do Subaé em Feira de Santana-BA. As análises foram realizadas utilizando-se um espectrofotômetro de absorção atômica. As concentrações de chumbo na água variaram entorno de 0,02 a 0,05 mg/L. Em 11 pontos de coleta as concentrações de arsênio na água apresentaram-se acima do estabelecido pela legislação vigente variando de 0,7 à 20 mg/L.

Silva (2002) realizou estudo em 2000 para avaliar o nível de contaminação da água subterrânea usada para consumo humano por elementos inorgânicos em

duas áreas urbanas da cidade de Feira de Santana-Bahia. Analisou-se arsênio, bário, cádmio, chumbo, cobre, cromo total, manganês, mercúrio, prata, selênio e zinco em 120 amostras em dois bairros. Em 9,3% das amostras do Campo Limpo e 4,5% do Santa Mônica, a concentração de bário foi maior que o recomendado. Em 6,7% das amostras a concentração de chumbo foi acima do permitido legalmente (Campo Limpo, 7,2% e Santa Mônica, 4,5%). Em 1% das amostras do Campo Limpo e 4,5% do Santa Mônica a concentração de manganês não atendeu ao estabelecido. Avaliando-se selênio, 4,2% das amostras apresentaram concentração acima do recomendado e todas foram coletadas em poços do Campo Limpo.

2.2.4 Metodologias para detecção de composição elementar em matrizes ambientais

Várias técnicas são utilizadas para a análise química de compostos inorgânicos em matrizes ambientais como a Espectrometria de Absorção Atômica (AAS), Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES), Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS) e Fluorescência de Raio X (XRF). A escolha da técnica a ser utilizada depende de diversos fatores como seletividade, sensibilidade, tipo de matriz, custos, tempo para a realização da análise, disponibilidade do equipamento no laboratório e etc.

As técnicas analíticas citadas acima apresentam o mesmo princípio básico que é a excitação dos átomos constituintes da amostra e posterior determinação do comprimento de onda da radiação absorvida ou liberada pelos elétrons ao se fazer a transição para diferentes níveis de energia.

Análises multielementar em nível de traço em água contaminada têm sido realizadas por ICP-AES e ICP-MS devido a sua alta sensibilidade, no entanto, os equipamentos são de alto custo e exigem muito treinamento para sua operação. A AAS é um dos métodos atômicos mais utilizados por ser uma técnica de fácil operação e de grande sensibilidade, no entanto, apresenta uma faixa de trabalho muito pequena, permitindo comumente a análise de um único elemento por vez. (SKOOB et al,2006)

A XRF permite analisar qualitativa e quantitativamente quase todos os elementos da tabela periódica na mesma análise de forma rápida apresentando ainda ampla faixa de sensibilidade. A XRF possui duas variantes: a dispersão de comprimento de onda (WDXRF) e a dispersão de energia (EDXRF). A Fluorescência de Raio X por Reflexão Total (TXRF) é uma subvariante da técnica EDXRF que possui como vantagens ser uma técnica que utiliza menores quantidade de amostras e possui menores valores de limites de detecção. (SILVA et al., 2004)

Na técnica de TXRF os limites de detecção estão em torno de ng.mL⁻¹ facilitando a identificação de contaminações no meio ambiente a partir análise de amostras ambientais. Outras vantagens dessa técnica são a rapidez e facilidade na preparação das amostras, facilidade na operação do equipamento, análise de muitos elementos ao mesmo tempo e tratamento matemático simples para a análise quantitativa. (FICARES, 2004b; NASCIMENTO FILHO, 1999; BRUKER, 2007)

Pelas vantagens citadas e pela disponibilidade do equipamento de TXRF no LAQUAM esta foi a técnica escolhida para detecção e quantificação dos elementos inorgânicos nas amostras de água em análise nesse trabalho.

A técnica de TXRF é basicamente composta por três fases que são a excitação dos elementos que constituem a amostra, a dispersão dos raios X característicos emitidos pelos elementos que compõem a amostra e a detecção desses raios X. Na análise quantitativa um padrão interno, em baixa concentração, é adicionado às amostras e os resultados obtidos serão em relação a esse padrão. Para análise de amostras de água geralmente é utilizado Germânio (Ge) ou Gálio (Ga) como padrões. (NASCIMENTO FILHO, 1999; FICARES, 2004b)

2.2.5 Valores de referência para metais, não metais e semimetais em água.

A legislação brasileira relacionada à saúde e ao meio ambiente apresenta valores de referência para a qualidade da água que se destinada ao consumo humano. Aqui mostraremos também os padrões da EPA e da WHO.

A Portaria nº 2.914 de 12 de dezembro de 2011 do MS que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo hu-

mano apresentam os VMP para as substâncias químicas que apresentam riscos à saúde. Os valores de VMP para substâncias inorgânicas desta Portaria encontram-se no quadro 5 abaixo.

A citada Portaria não enquadra o elemento manganês como substância de risco à saúde mas como um padrão organoléptico, ou seja, parâmetro caracterizado por provocar estímulos sensoriais que afetam a aceitação para consumo humano. O padrão de qualidade estabelecido para o manganês por essa Portaria é 0,1 mg/L. Esta Portaria também não apresenta VMP para os elementos que podem apresentar isótopos radioativos estudados nesse trabalho.

A Resolução Conama 396 de 03 de abril de 2008 do Ministério do Meio Ambiente (MMA) dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. Os VMP para parâmetros inorgânicos na água destinada a consumo humano que devem ser observados quando da utilização da água, com ou sem tratamento, independentemente da classe de enquadramento são apresentados no quadro 5 abaixo.

A EPA estabeleceu os padrões primários de água potável (NPDWRs) que se destinam aos sistemas públicos de abastecimento de água. A relação de contaminantes regulamentados encontra-se na lista de contaminantes e seus valores máximos (MCL). O MCL é o nível mais alto de um contaminante que é permitido na água potável e são normas legalmente aplicáveis. Já o máximo nível de contaminantes de referência (MCLG) é o nível de contaminantes na água abaixo do qual não há risco conhecido ou esperado para a saúde. MCLG são metas de saúde pública e não são normas legalmente aplicáveis. O padrão secundário de água potável dos Estados Unidos da América estabelece a concentração 50 µg/L para o manganês. (EPA, 2009). Os MCL e MCLG para os elementos inorgânicos são apresentados no quadro 5 abaixo.

Os valores guia de qualidade da água estabelecidas pela WHO para algumas substâncias inorgânicas na água destinada a consumo humano encontram-se no quadro 5 abaixo.

Quadro 5- Valores de referências para contaminantes inorgânicos na água

Parâmetro	Concentração (µg/L)				
	VMP Portaria MS 2914/2011	VMP CONAMA 396/2008	EPA MCL/2009	EPA MCLG/2009	WHO 2011
Antimônio	5	5	6	6	20
Arsênio	10	10	10	0	10
Bário	700	700	2000	2000	700
Cádmio	5	5	5	5	3
Chumbo	10	10	15	0	10
Cianeto	70	70	200	200	70
Cobre	2000	2000	1300	1300	2000
Cromo	50	50	100	100	50
Fluoreto	1500	1500	4000	4000	1500
Mercúrio	1	1	2	2	6
Níquel	70	20	-	-	70
Nitrato (co-mo N)	10000	10000	10000	10000	50000
Nitrito (co-mo N)	1000	1000	1000	1000	200
Selênio	10	10	50	55	40
Urânio	30	15	30	0	-

Fonte: MS 2011; EPA, 2014; WHO, 2011.

3 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

O presente trabalho delimita-se na parte norte do Recôncavo Baiano especificamente nos municípios de São Francisco do Conde e Candeias. O Recôncavo Baiano pode ser entendido como as terras localizadas no entorno da Baía de Todos os Santos e segundo a divisão por territórios de identidade do Estado da Bahia é composto por vinte municípios. Essa região possui grande riqueza ambiental, cultural e histórica. No entanto, vem sendo impactada pela contaminação por compostos orgânicos e metais decorrentes das atividades industriais já relatadas em trabalhos anteriores. (TAVARES *et al.*, 1988; SILVANY NETO *et al.*, 1989; TAVARES, 1991; TAVARES; CARVALHO, 1992; OLIVEIRA, 1997; TAVARES *et al.*, 1999; SILVA, 2002; SILVA, 2009; HATJE & ANDRADE, 2009, SANT'ANNA JR *et al.*, 2010; PLETSCHE *et al.*, 2010; SEI, 2013)

A história da industrialização nessa região tem como marcos importantes a instalação em Mataripe, distrito de São Francisco do Conde, em 1950, da primeira Refinaria do País, a Refinaria Landolfo Alves, que é a nossa segunda maior refinaria em capacidade instalada e complexidade, a criação do Centro Industrial de Aratu (CIA), já no final da década de 60, a formação do Complexo Petroquímico de Camaçari em 1978, e também os portos de Aratu e Salvador e o Terminal Marítimo de Madre de Deus. Nos locais onde estas atividades encontram-se instaladas estudos evidenciaram a contaminação por hidrocarbonetos, metais e outros produtos que são manipulados e transportados por essas atividades. (PETROBRAS, 2015; HATJE & ANDRADE, 2009)

No município de Candeias, indústrias com atividades de produção de asfalto (Betumat Química LTDA), fertilizantes (Bunge fertilizantes S/A), cloro-soda (Dow Química), plastificantes e resinas (Proquigel Química S/A.), eletrodos de grafita (U-Car) apresentam potencial poluidor em relação a HPAs. No município de Madre de

Deus, a Fábrica de Asfalto da Petrobras também se destaca como uma possível fonte de contaminação da região por HPA. (IMA, 2009)

As atividades citadas, assim como, outras existentes nesses municípios ou localidades vizinhas podem contaminar o solo e água subterrânea da região, no entanto, isso não impede que parte dessa população faça uso da água de poços e nascentes para diminuir os custos ou quando da interrupção do fornecimento da água canalizada tendo como agravante que essa a água é consumida sem a realização de monitoramento quanto à presença de substâncias químicas prejudiciais à saúde.

Nessa região os estudos que utilizam a matriz ambiental água é muito reduzida, segundo Hatje & Andrade (2009), principalmente, pela complexidade inerente ao trabalho com essa matriz, o faz com que grande parte dos estudos de contaminação ambiental da região tenham sido realizados em sedimentos.

Diante de todo o exposto e ainda incluindo a viabilidade de localização dos poços freáticos é que foram escolhidos os municípios de São Francisco do Conde e Candeias para a realização do presente estudo.

4. DESENVOLVIMENTO DA PESQUISA

4.1 Parte documental

4.1.1 Levantamento do universo amostral: poços localizados ao norte Recôncavo da Bahia.

Foi feito levantamento dos poços nos municípios de São Francisco do Conde, Madre de Deus e Candeias, por consulta a Prefeituras, Órgãos Municipais de Vigilância Sanitária, organizações da sociedade civil, visita aos povoados e inquéritos junto à população local.

Em visita realizada aos poços identificados em São Francisco do Conde com base nos inquéritos verificaram-se seis poços freáticos nos distritos de Muribeca, Muribeca de Dentro e Caípe conforme mostra o quadro 6 abaixo .

Quadro 6- Poços freáticos localizados em São Francisco do Conde por inquérito, 2013.

Local (Distrito/Bairro)	Tipo de poço (Uso)	Coordenada Geográfica (Décimo de Grau)	
		Latitude	Longitude
Muribeca	Poço coletivo	-12.6925249	-38.5948716
Muribeca de Dentro	Poço individual	-12.7036983	-38.6022782
Muribeca de Dentro	Poço individual	-12.7029532	-38.6041132
Muribeca de Dentro	Poço individual	-12.695533	-38.600643
Muribeca de Dentro	Poço individual	-12.695533	-38.6006433
Caípe de Baixo (Praça)	Poço coletivo	-12.7209449	-38.5934982

Com base ainda nos inquéritos obteve-se a localização de 12 poços freáticos no município de Candeias. Os poços freáticos de uso coletivo são bem conhecidos na região e são batizadas com os nomes de Fonte do Mato, Fonte Tamandaré, Fonte Cajá, Fonte Chafariz, Fonte do Clarindo e Fonte dos Milagres. Apenas a Fonte do Clarindo e a Fonte dos Milagres não foram visitadas. A localização dos poços identificados neste município encontra-se no quadro 7 abaixo.

Quadro 7 – Poços freáticos localizados em Candeias por inquérito, 2014.

Local (Distrito/Bairro)	Tipo de poço (Uso)	Coordenada Geográfica (Décimo de Grau)	
		Latitude	Longitude
Sarandi (Fonte do Mato)	Poço coletivo	-12.670532	-38.52939
Santo Antônio (Fonte Tamandaré)	Poço coletivo	-12.67564	-38.53801
Santo Antônio	Poço individual	-12.67549	-38.53642
Santo Antônio	Poço individual	-12.67356	-38.54109
Santo Antônio (Fonte Chafariz)	Poço coletivo	-12.67413	-38.54214
Santo Antônio	Poço individual	-12.67409	-38.54225
Santo Antônio	Poço individual	-12.67425	-38.54058
Santo Antônio	Poço individual	-12.67795	-38.52909
Santo Antônio (Fonte Cajá)	Poço coletivo	-	-
Santo Antônio	Poço individual	-	-
Santa Clara (Fonte do Clarindo)	Poço coletivo	-	-
Centro (Fonte dos Milagres)	Poço coletivo	-	-

A Prefeitura Municipal de São Francisco do Conde por meio da Secretaria Municipal de Meio Ambiente disponibilizou no mês de dezembro do ano de 2014 o levantamento parcial das fontes e nascentes utilizadas pela comunidade de São Francisco do Conde para abastecimento individual e coletivo contendo 62 poços freáticos e fontes de uso individual e coletivo. A distribuição por bairros desses poços e fontes encontra-se no quadro 4 abaixo. Os poços das localizados na Ilha das Fontes não foram visitados.

Quadro 8 – Poços freáticos e fontes cadastradas em São Francisco do Conde por Bairro, 2014.

Bairro	Quantidade de poços	
	Individual	Coletivo
Centro	1	6
Campinas	22	2
Macaco	3	
São Bento	3	1
Apicum de São Bento		1
Socorro		3
Pitangueira		1
Roseira		1
Monte Recôncavo		1
Santo Estevão		2
Muribeca	1	1
Ilha das Fontes		13

Fonte: Secretaria Municipal Meio Ambiente de São Francisco do Conde-Bahia, 2014.

Para a localização de poços freáticos também foi acessado o Sistema de Informações de Águas Subterrâneas (SIAGAS) no site do Serviço Geológico do Brasil (CPRM) em 15 de abril de 2014 cuja última atualização tinha sido realizada em 10 de abril de 2014. Foram identificados 36 poços para os municípios estudados nesse sistema sendo 8 para o município de São Francisco do Conde, 26 para o município de Candeias e 2 para o município de Madre de Deus. Os poços que tinham identificação quanto a sua natureza tratavam-se de poços tubulares conhecidos como poços artesianos e devido ao presente trabalho ter por foco os poços freáticos e pela maior dificuldade que se teria em localizar esses poços, os mesmos não foram visitados.

4.1.2 Seleção e geolocalização das estações de amostragem.

Dos seis poços identificados por inquérito aos moradores de São Francisco do Conde no ano de 2013 dois não puderam ser incluídos no processo de amostra-

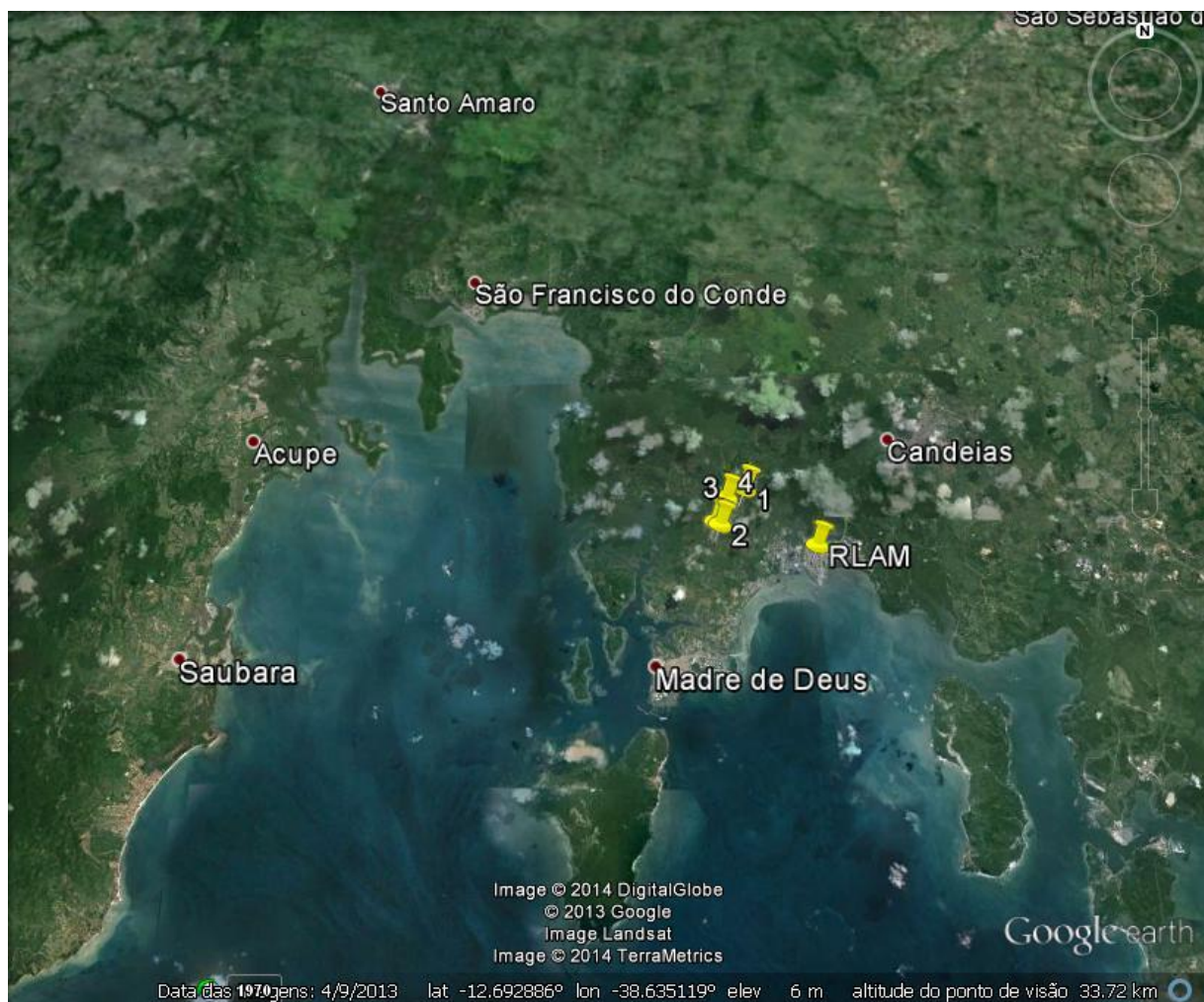
gem, pois um deles encontrava-se em local de difícil acesso para coleta e o outro, localizado na praça de Caípe de Baixo, encontrava-se lacrado.

Os quatro poços freáticos restantes encontravam-se em bairros próximos a Refinaria Landulfo Alves e os proprietários utilizavam a água dos poços para consumo. Amostras desses quatro poços freáticos foram coletadas para identificação e quantificação de HPAs. A localização dos poços selecionados em São Francisco do Conde no ano de 2013 e a identificação dos locais selecionados para a amostragem encontram-se no quadro 9 e no mapa 1 abaixo.

Quadro 9 – Poços freáticos selecionados para análise em São Francisco do Conde em 2013.

Amostra	Tipo de poço	Coordenadas Geográficas Décimo de Grau	
		Latitude	Longitude
1	Coletivo	-12.69252	-38.59487
2	Individual	-12.70369	-38.60227
3	Individual	-12.70295	-38.60411
4	Individual	-12.69553	-38.60064

Mapa 1- Locais selecionados para amostragem de água em São Francisco do Conde, 2013



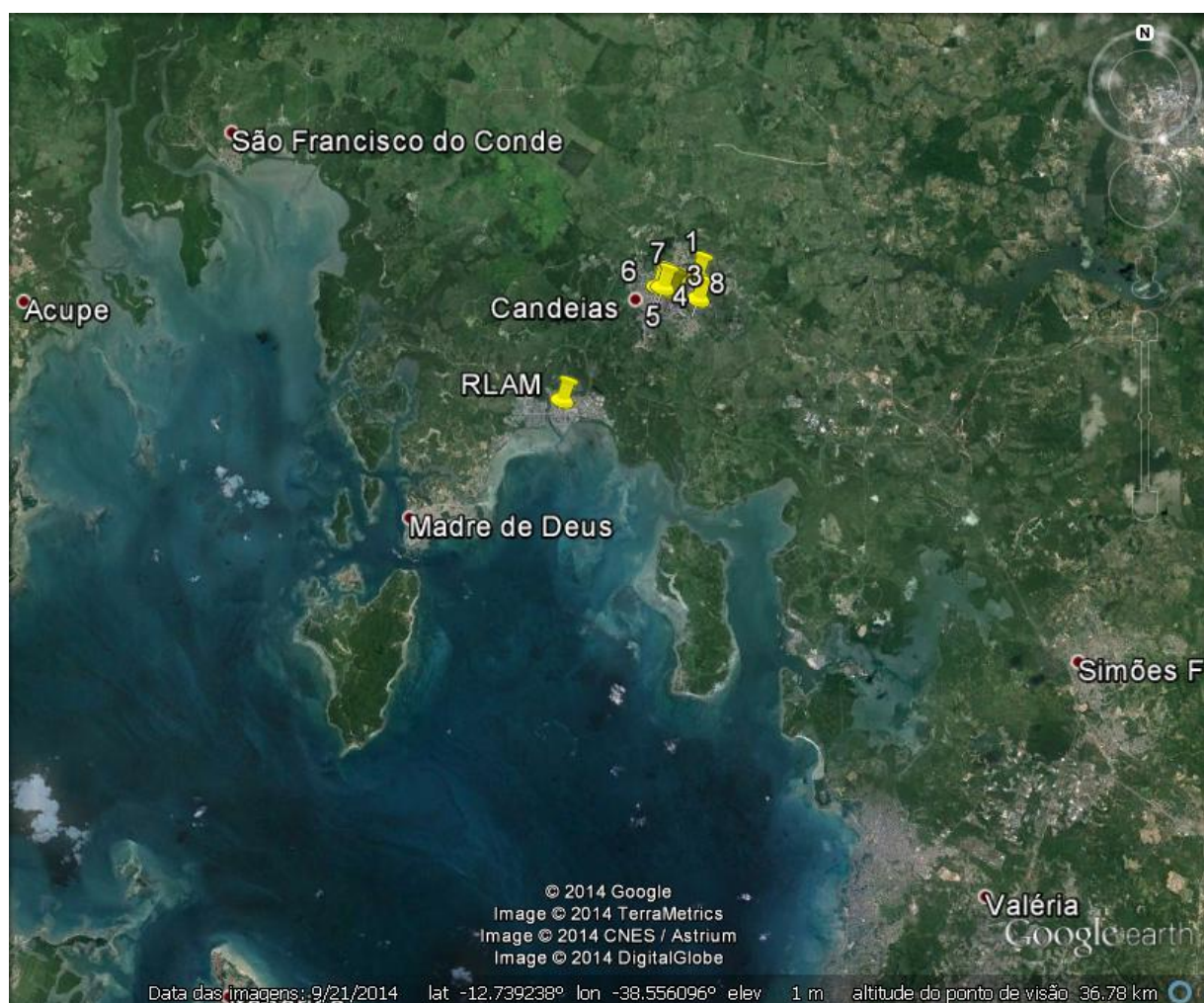
Fonte: Imagem Google eart, 2013, adaptada

Dos doze poços identificados no município de Candeias foram selecionados para amostragem apenas oito poços freáticos individuais e coletivos, pois esses eram utilizados para consumo humano por meio da ingestão, banho, lavagem de roupas e etc. A localização geográfica dos oito poços freáticos selecionados para amostragem encontram-se no quadro 10 e no mapa 2 abaixo.

Quadros 10 – Locais selecionados para amostragem em Candeias, 2014.

Amostra	Tipo de poço	Coordenadas Geográficas Décimo de Grau	
		Latitude	Longitude
1	Coletivo	-12.67053	-38.52939
2	Coletivo	-12.67564	-38.53801
3	Individual	-12.67549	-38.53642
4	Individual	-12.67356	-38.54109
5	Coletivo	-12.67409	-38.54214
6	Individual	-12.67409	-38.54225
7	Individual	-12.67425	-38.54058
8	Individual	-12.67795	-38.52909

Mapa 2 – Locais de coleta de amostras de água em Candeias, 2014.



Fonte: Imagem Google earth, 2014, adaptada

Todas as oito amostras selecionadas no município de Candeias passaram por análise para identificação e quantificação dos compostos inorgânicos na água, no entanto, por restrições financeiras, escolheram-se cinco dentre as oito amostras selecionadas em Candeias para a análise de HPAs no laboratório do SENAI CETIND adotando-se como critério selecionar os poços mais distantes uns dos outros. Foram analisadas então para HPA as amostras nº 1, nº 3, nº 4, nº 6, nº 8 citadas no quadro 10.

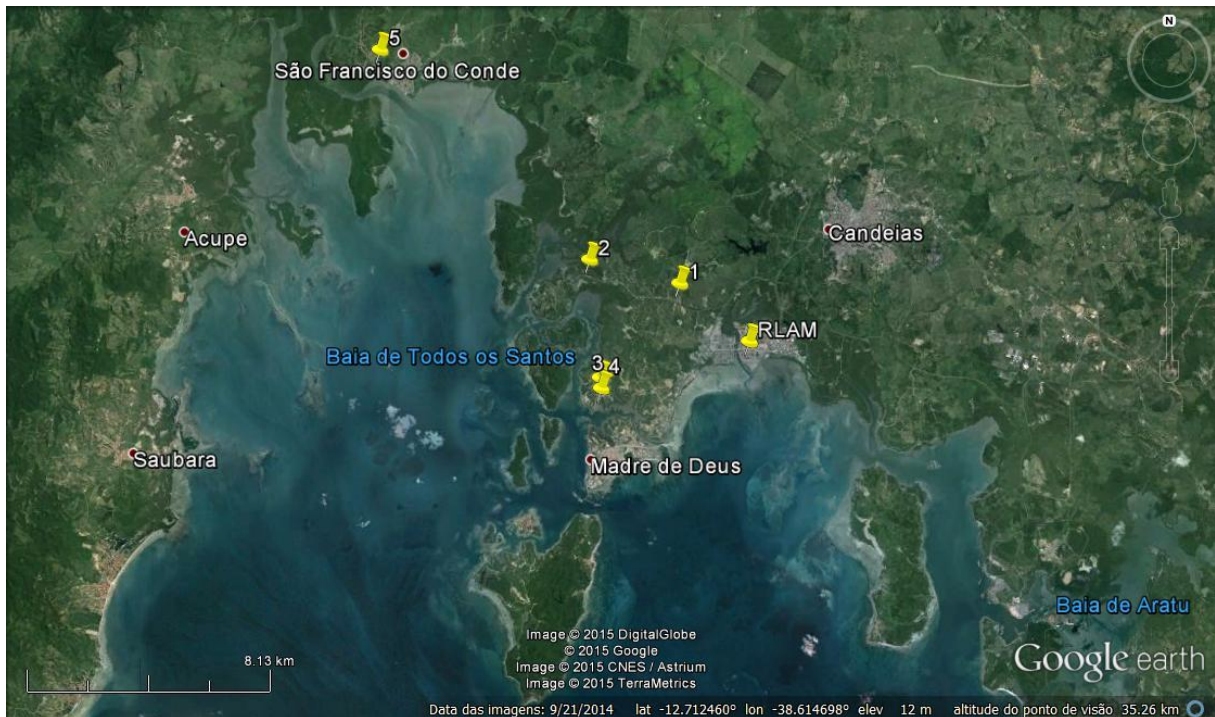
Do cadastramento contendo 62 poços e fontes disponibilizado pela Prefeitura Municipal de São Francisco do Conde, por restrições financeiras, foram escolhidos quatro poços freáticos e uma fonte para amostragem em 27 de janeiro de 2015 e realização de análises para HPAs e compostos inorgânicos. Estas cinco amostras foram escolhidas usando como critério a proximidade com a RLAM, o estado de conservação do poço ou fonte, a aparente qualidade e o uso dado à mesma pela população. A localização dos poços selecionados para amostragem, assim como, da fonte são apresentados no quadro 11 e no mapa 3 abaixo.

A amostra 1 coletada no ano de 2013 em São Francisco do Conde e citada no quadro 9 foi também recoletada em 2015 e correspondendo à amostra 1 coletada em 2015 em São Francisco do Conde e citada no quadro 11 abaixo. A fonte escolhida, conhecida como Fonte da Gameleira, e identificada como a amostra 2 no quadro 11 abaixo é muito conhecida na região e é utilizada para ingestão e banho pela população local.

Quadro 11-Locais selecionados para amostragem em São Francisco do Conde em 2015

Amostra	Tipo de poço	Coordenadas Geográficas Décimo de Grau	
		Latitude	Longitude
1	Coletivo	-12.69252	-38.59487
2	Coletivo (fonte)	-12.68525	-38.62270
3	Coletivo	-12.72405	-38.61919
4	Coletivo	-12.72088	-38.61956
5	Coletivo	-12.62185	-38.68741

Mapa 3 – Locais de coleta de amostras de água em São Francisco do Conde em 2015



Fonte: imagem Google earth, 2015, adaptada

Durante a coleta obteve-se a informação que a água era utilizada sem a realização de análise microbiológica anterior. Muitos poços freáticos de uso coletivo que foram localizados na área urbana de São Francisco do Conde encontravam-se degradados pela própria população com a existência de lixo no seu interior e utilizados para a atividade de lavagem de carro fazendo-se necessárias campanhas para conscientização dessa população.

4.1.3 Aprovação com comitê de ética

Os poços de abastecimento individual encontravam-se localizados no interior de residências e para a realização da coleta de amostras de água para as análises de HPA e compostos inorgânicos foi solicitado o consentimento dos responsáveis pelos domicílios.

O projeto de pesquisa para avaliação da exposição à HPA por água foi aprovado no Complexo Hospitalar Universitário Professor Edgar Santos da Universidade Federal da Bahia, Protocolo nº 69.2013. Não foi aplicado o questionário previsto no projeto inicial, mesmo assim, foi solicitado o consentimento formal para a participação na pesquisa para análise de HPA em água por meio de Termo de Consentimento Livre e Esclarecido.

4.2 Parte experimental: HPA em água.

4.2.1 Preparação das vidrarias e materiais para coleta de água para análise de HPAs.

Fracos de vidro âmbar com capacidade de 1 litro com tampa de rosca revestida de PTFE (Politerafluoretileno) foram utilizados na coleta das amostras de água. Tanto esses, quanto as vidrarias utilizadas no processo de amostragem e preservação das amostras foram lavadas com Extran[®] (detergente não fosfatado) a 2%, e em seguida enxaguadas com grande quantidade de água deionizada; seguindo-se a um processo de lavagem com Metanol e Acetona. Os fracos e as vidrarias foram secos em estufa e os demais utensílios foram colocados em bandejas e deixados secar naturalmente.

4.2.2 Coleta, preservação e armazenamento das amostras para análise de HPAs.

Os recipientes utilizados para preencher os fracos de 1 litro da coleta de água foram os mesmos utilizados normalmente pelos moradores das casas onde as coletas foram realizadas. Após o enchimento dos frascos foi medida a temperatura da água; os fracos foram tampados, devidamente identificados, cobertos por papel alumínio e transportados refrigerados até os Laboratórios onde as análises foram realizadas.

A coleta das quatro amostras de água de poços freáticos individuais no município de São Francisco de Conde na data de 26 de setembro de 2013 foi realizada nos distritos de Muribeca e Muribeca de Dentro. Após coletadas, as amostras foram encaminhadas para o LAQUAM onde passaram pelo processo de extração em fase

sólida pelo Método 525-3 da EPA (Determinação de compostos orgânicos semi-voláteis em água potável por extração em fase sólida (SPE) e análise por GC-MS) no dia 27 de setembro de 2013. Por diversos problemas apresentados pelo CG-MS essas amostras que passaram por processo de extração ficaram armazenadas em geladeira até serem encaminhadas para o Laboratório do SENAI CETIND, em Lauro de Freitas, Bahia, no dia 27 de setembro de 2014.

Apenas duas das quatro amostras coletadas, as amostras 3 e 4, citadas no quadro 9 foram analisadas em CG-MS utilizando o Método 8270 da EPA. As amostras 1 e 2, citadas no quadro 9, que já tinham passado por processo de extração se volatilizaram e não puderam ser analisadas.

A coleta de oito amostras de água, sendo três de poços freáticos individuais e cinco de poços freáticos coletivos no município de Candeias foi realizada em 20 de novembro de 2014. Das oito amostras, cinco foram escolhidas por critérios já citados anteriormente para passarem pelo processo de extração e análise de HPA no Laboratório SENAI CETIND. As amostras foram encaminhadas para o Laboratório no mesmo dia da coleta e foram extraídas de acordo com o Método 3510C (Extração líquido-líquido separação em funil) da EPA e analisadas em CG-MS utilizando o Método 8270D da EPA.

A coleta de mais cinco amostras de água para análise de HPA em água no município de São Francisco do Conde foi realizada em 27 de janeiro de 2015. Todos os quatro poços freáticos coletados e a fonte eram de uso coletivo. Essas amostras foram escolhidas de acordo com a proximidade da Refinaria Landuldo Alves e encaminhadas para o Laboratório do SENAI CETIND no mesmo dia da coleta. Neste laboratório as amostras passaram por extração de acordo com o Método 3510C (Extração líquido-líquido separação em funil) da EPA e foram analisadas em CG-MS utilizando o Método 8270 da EPA.

4.2.3 Extração e análise das amostras de água para HPA.

- Extração em fase sólida (SPE)

Esta etapa foi realizada no LAQUAM com base no Método 525-3 da EPA nas quatro amostras de água coletadas em São Francisco do Conde em 2013 e foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Cartucho SPE Universal Extraction Cartridge 525 da ENVIRO-CLEAN®
- Bomba de vácuo

A um litro de amostra de água potável adicionou-se 2 µL de benzo(a)pireno d12 (analito surrogate) na concentração de 500 µg/mL (em acetona) de modo que o extrato final apresentasse concentração do surrogate igual a 1 µg/L. Os analitos surrogates foram adicionados a cada amostra para monitorar o desempenho de cada extração e o global do método. A amostra de água foi passada através de um dispositivo de extração em fase sólida (SPE), acoplada a uma bomba de vácuo controlando o fluxo para 10 mL/min, para extração dos HPAs.

Os HPAs foram eluídos da fase sólida com a adição de diclorometano e acetato de etila. O extrato foi seco por passagem através de uma coluna de sulfato de sódio anidro, concentrado por evaporação com gás nitrogênio ultra puro e armazenado em geladeira envolto em papel alumínio. A foto do equipamento de extração em fase sólida e o fluxograma do procedimento de extração encontram-se abaixo.

Fluxograma 1- Extração em fase sólida – HPA em água

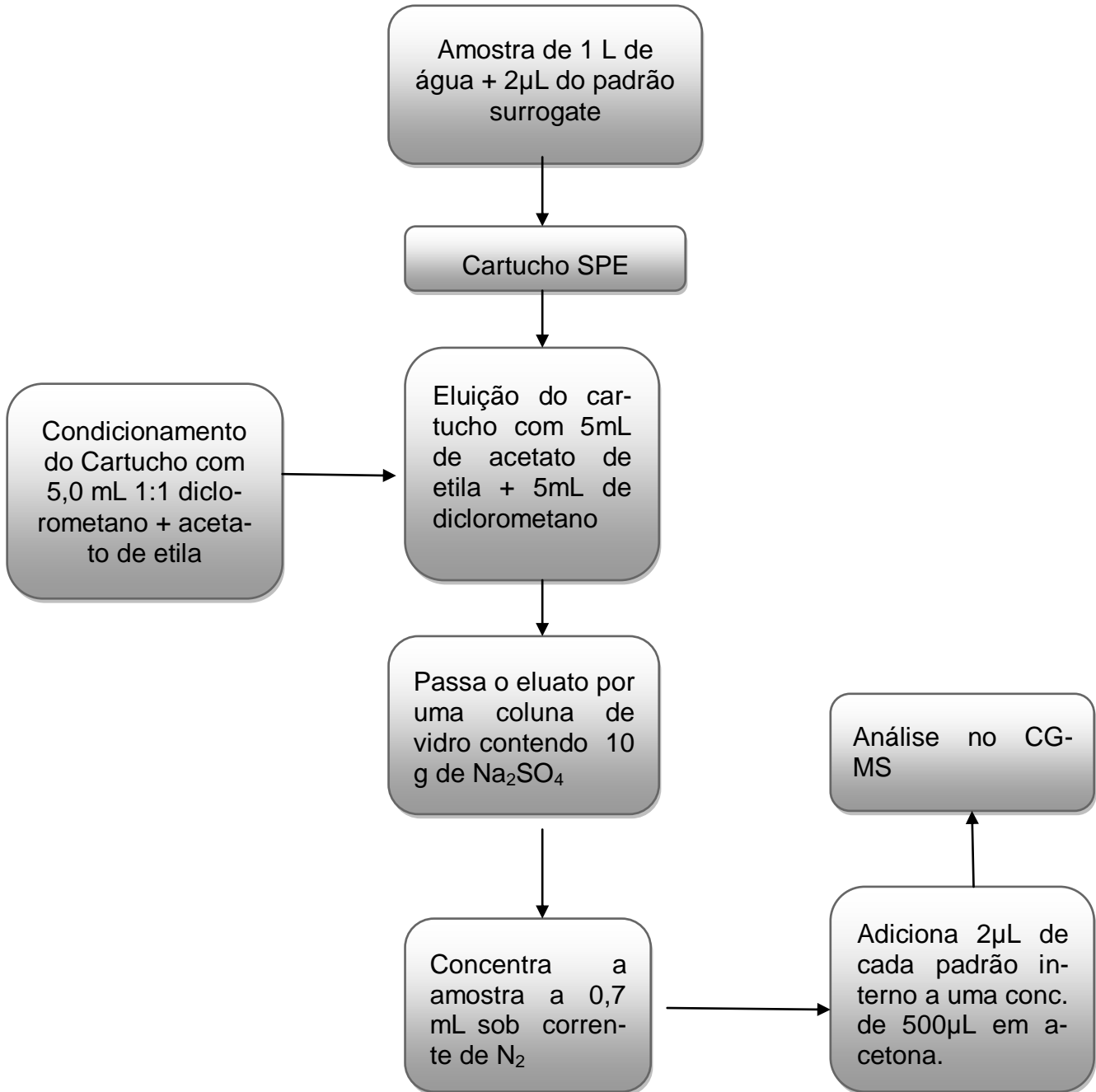


Foto 1-Equipamento de extração em fase sólida



- Extração Líquido-Líquido

Das oito amostras coletadas no município de Candeias, cinco passaram pela etapa de extração líquido-líquido com base no método 3510 da EPA no Laboratório do SENAI-CETIND. As amostras coletadas em São Francisco do Conde no ano de 2015 também passaram por esse procedimento.

Segundo recomendação do Método da EPA verificou-se o pH da amostra com papel de pH amplo espectro e ajustou-se o pH, se necessário para menor que 2, utilizando solução 1:1 (v / v) de ácido sulfúrico ou hidróxido de sódio tomando-se o cuidado em não se alterar significativamente o volume da amostra a ser extraída.

O conteúdo do frasco utilizado para coleta foi então transferido para o funil de separação e o frasco posteriormente lavado com 60 mL de diclorometano e esta lavagem com solvente transferida para o funil de separação.

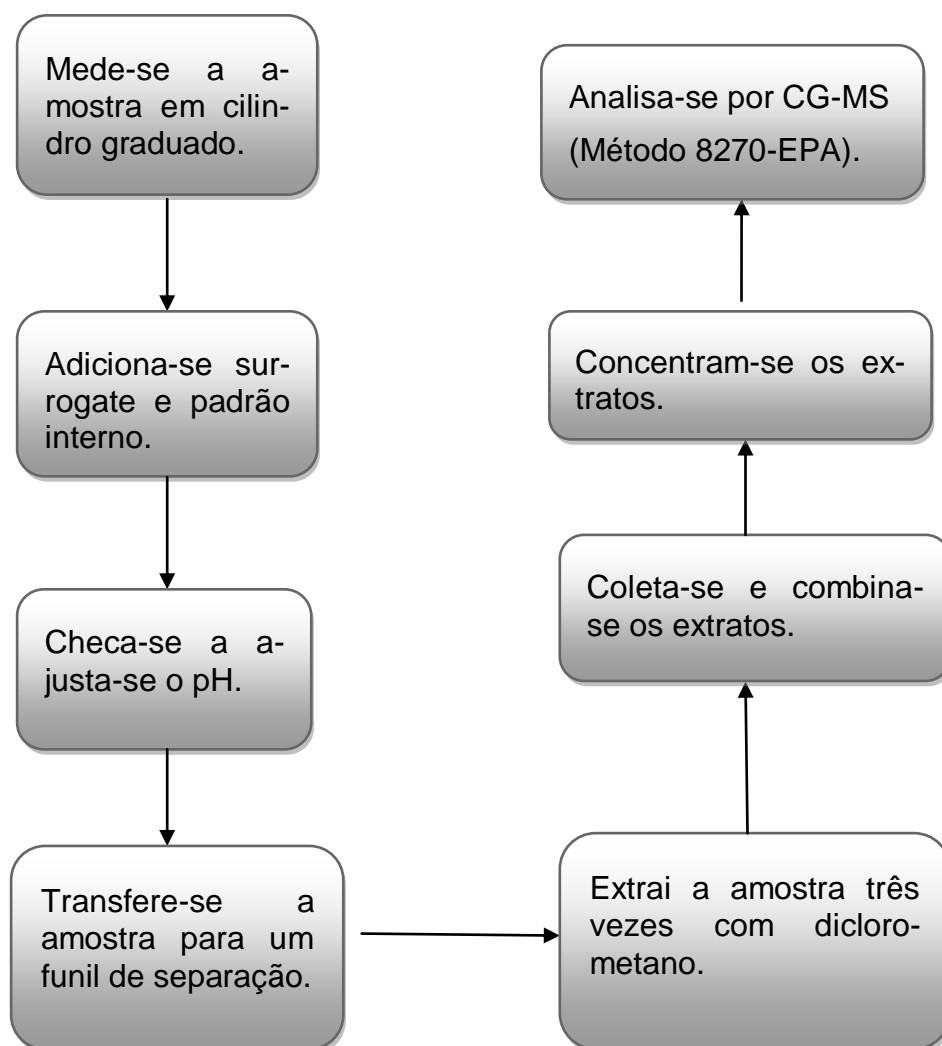
Selou-se e agitou-se a ampola de decantação vigorosamente durante 1-2 minutos com ventilação periódica para liberar o excesso de pressão. Permitiu-se então que a camada orgânica se separe da fase aquosa por um mínimo de 10 minutos. Recolheu-se o extrato de solvente em uma garrafa de Erlenmeyer. A extração foi

repetida mais duas vezes usando porções frescas de solvente e os três extratos de solventes foram reunidos.

Uma coluna cromatográfica com 10 cm de sulfato de sódio anidro foi preparada, passou-se o extrato na coluna e recolheu-se em um Erlenmeyer e cerca 20 a 30 ml de diclorometano foi adicionado à coluna para completar a transferência do extrato. Após a amostra ser recolhida foi concentrada até volume adequado, ou seja, não menor que 1 mL.

A amostra foi então transferida para um vial de vidro com tampa de PTFE (Politerefluoretileno), armazenado. Refrigerado e envolto em papel alumínio para posterior análise no CG/MS. O fluxograma do procedimento encontra-se abaixo.

Fluxograma 2-Extração líquido-líquido-HPA em água



4.2.4 Identificação e quantificação dos HPAs em água.

A identificação e quantificação dos 16 HPAs por CG-MS foi realizada no Laboratório do SENAI CETIND que foi adotou um método interno baseado no Método 8270 da EPA .

A identificação qualitativa dos compostos por este método é baseado no tempo de retenção e na comparação do espectro de massa da amostra com íons característicos de um espectro de massa de referência. O espectro de massa de referência foi gerado pelo Laboratório usando as condições deste método.

A quantificação foi baseada na integração dos sinais, ou seja, na transformação do sinal emitido pelo detector em uma medida relacionada com a quantidade da substância analisada na amostra. O método utilizado para relacionar os resultados obtidos pela integração foi o da padronização interna e o padrão interno utilizado foi o acenafteno d-10.

4.3 Parte experimental: Metais, não metais e semimetais em água

4.3.1 Preparação das vidrarias e materiais para coleta de água para análise de metais, não metais e semimetais.

Os frascos de polietileno de alta densidade e resistência de 30 mL de volume, assim como, as vidrarias utilizadas na coleta e preservação das amostras foram lavadas com extran a 2% (detergente não fosfatado) para retirar as gorduras e enxaguadas com água deionizada. Após colocou-se os fracos e vidrarias de molho em HNO₃ a 10% por 48 horas sendo estes enxaguados com água deionizada e depois postos para escorrer.

4.3.2 Coleta, preservação e armazenamento das amostras para análise de metais, não metais e semimetais em água.

A metodologia utilizada para a coleta das amostras de água foi a do manual de coleta de água para análise metais dissolvidos da EPA. De acordo com essa metodologia, 3 mL de ácido nítrico (HNO_3) ultrapuro foi adicionado para cada litro de amostra coletada para a sua preservação. As amostras foram coletadas em recipientes de 30 mL e por isso foram adicionadas 0,09 mL de HNO_3 em cada recipiente de coleta antes da água de poço ser adicionada em cada frasco. Este procedimento foi realizado no LAQUAM horas antes da coleta.

Os recipientes utilizados para preencher os fracos de 30 mL foram os mesmos utilizados normalmente pelos moradores das casas ou localidades onde as coletas foram realizadas. Os fracos foram completamente preenchidos com água a ser amostrada de forma a não deixar qualquer quantidade de ar no seu interior e preservadas com (HNO_3) ($\text{pH} < 2$) conforme determina o Manual de Amostragem e Monitoramento da CETESB.

Após o enchimento dos fracos os mesmos foram tampados, devidamente identificados e transportados refrigerados em caixa com gelo ao LAQUAM onde as análises foram realizadas.

Para estabelecimento da especificidade do método, um frasco descontaminado foi aberto e fechado nos locais das coletas de água para preenchimento posterior com água deionizada para ser utilizado como amostra branco.

Foram coletadas oito amostras de água no município de Candeias em 20 de novembro de 2014 e cinco amostras em São Francisco do Conde em 27 de Janeiro de 2015 água para análise de metais, não metais e semimetais. A amostra identificada como de número 3 do município de São Francisco do Conde foi perdida durante o transporte para o Laboratório devido à quebra do frasco que continha a amostra.

4.3.3 Determinação dos metais, não metais e semimetais em água.

As análises para determinação de metais, não metais e semimetais em água foram realizadas no LAQUAM utilizando-se um Espectrômetro TXRF S2 PICOFOX equipado com um refrigerador de baixa potência, tubo de raio x (MO target), um Ni/C monocromador com 80% de reflectância e um detector derivado de sílica (DDS) com uma energia de resolução menor que 159 eV{Mn K α } da marca BRUKER.

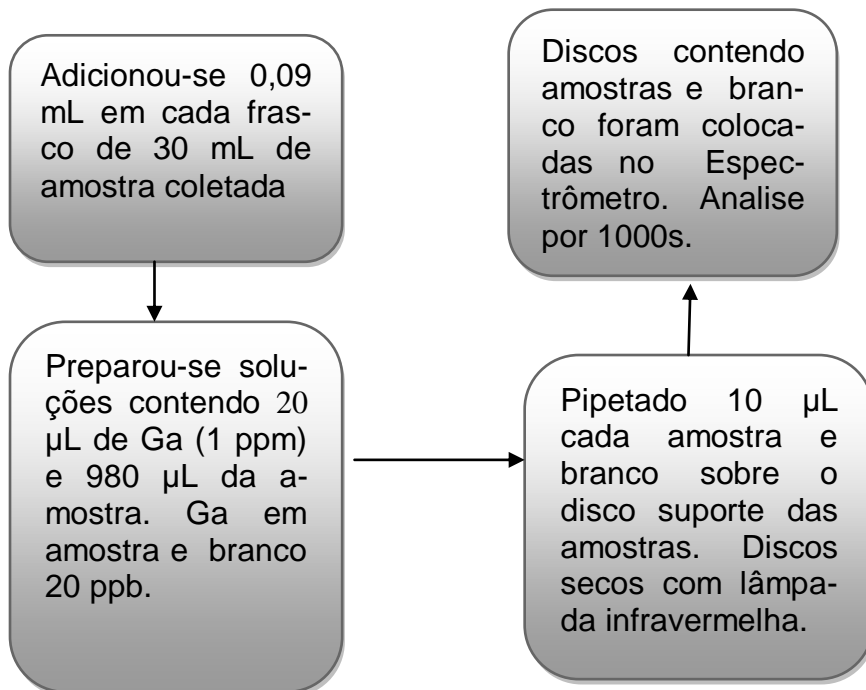
Para o sistema de calibração preparou-se solução padrão de 1 ppm do elemento gálio (Ga) partindo-se da solução padrão 1000 mg/L do elemento Ga da marca QUEMIS HIGH PURITY.

Para a análise das amostras e da amostra branco por TXRF foram preparadas soluções contendo 20 μ L da solução padrão do elemento Ga na concentração de 1 ppm e 980 μ L da amostra fazendo com que a concentração do padrão interno Ga em cada amostra e amostra branco fosse 20 ppb.

Foi pipetado 10 μ L da solução correspondente a cada amostra e amostra branco sobre o disco suporte das amostras. Os discos foram secos com lâmpada infravermelha e depois colocados no espectrômetro onde cada amostra foi analisada por um período de 1000 segundos.

Para o estabelecimento da variabilidade no processamento e análise das amostras, cada amostra foi analisada em duplicata e para o estabelecimento da precisão do método cada amostra passou por posterior reanálise.

Fluxograma 3- Determinação de metais, não metais e semimetais em água por TXRF.



5 RESULTADOS

Os resultados das análises dos HPAs, metais, não metais e semimetais cujas amostragens foram realizadas nos municípios de São Francisco do Conde nos anos de 2013 e 2015 e Candeias no ano de 2014, assim como, os respectivos Limites de Quantificação do Método (LQM) encontram-se nas tabelas 1, 2, 3, 4 abaixo.

Tabela 1- Resultado da análise de HPA em água de poços freáticos em São Francisco do Conde, amostragem de 26 de setembro de 2013 e 27 de janeiro de 2015.

HPA	LQM (µg/L)	Resultados (µg/L) amostragem em 26/09/2013		Resultados (µg/L) amostragem em 27/01/2015				
		Amostra 3	Amostra 4	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5
Acenafteno	0,009	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009
Acenaftileno	0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015
Benzo(a)pireno	0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07
Fenantreno	0,012	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012
Antraceno	0,018	<0,018	<0,018	<0,018	<0,018	<0,018	<0,018	<0,018
Fluoranteno	0,019	<0,019	<0,019	<0,019	<0,019	<0,019	<0,019	<0,019
Fluoreno	0,016	<0,016	<0,016	<0,016	<0,016	<0,016	<0,016	<0,016
Naftaleno	0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Pireno	0,018	<0,018	<0,018	<0,018	<0,018	<0,018	<0,018	<0,018
Benzo (a) Antraceno	0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07
Criseno	0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Benzo (g,h,i) Perileno	0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08
Benzo (b) Fluoranteno	0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
Indeno (1,2,3)Pireno	0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04
Benzo (k) Fluoranteno	0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07
Dibenzo (a,h)Antraceno	0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07
2-metilnaftaleno	0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2

Os resultados apresentados na tabela 1 mostram que as concentrações de HPAs das amostras coletadas em São Francisco do Conde encontram-se abaixo do LQM adotado pelo Laboratório do SENAI. O LQM, segundo a Resolução Conama 396/2008, pode ser definido como a menor concentração de uma substância que pode ser determinada quantitativamente com precisão e exatidão pelo método utilizado.

Tabela 2- Resultado da análise de HPA em água de poços freáticos em Candeias, amostragem em 20 de novembro de 2014.

HPA	LQM (µg/L)	Resultados (µg/L) amostragem 20/11/ 2014				
		Amostra 1	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 6	Amostra 8
Acenafteno	0,009	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009
Acenaftileno	0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015
Benzo(a)pireno	0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	0,14
Fenantreno	0,012	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012
Antraceno	0,018	<0,018	<0,018	<0,018	<0,018	<0,018
Fluoranteno	0,019	<0,019	<0,019	<0,019	<0,019	<0,019
Fluoreno	0,016	<0,016	<0,016	<0,016	<0,016	<0,016
Naftaleno	0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Pireno	0,018	<0,018	<0,018	<0,018	<0,018	<0,018
Benzo(a)antraceno	0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07
Criseno	0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Benzo(g,h,i)perileno	0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	0,13
Benzo(b)fluoranteno	0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	0,15
Indeno (1,2,3)pireno	0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	0,13
Benzo(k)fluoranteno	0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	0,17
Dibenzo (a,h)antraceno	0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	0,08
2-metilnaftaleno	0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2

Ultrapassagem do padrão de qualidade e/ou valor guia mais exigente

... MS (2011)

... Conama 396/2008

... Conama 420/209

... LQM > valor do padrão de qualidade e/ou valor guia mais exigente

Os resultados da tabela 2 mostram que as concentrações dos compostos benzo(a)pireno de 0,14 µg/L, benzo(b)fluoranteno de 0,15 µg/L, benzo(k) fluoranteno de 0,17 µg/L e indeno (1,2,3) pireno de 0,13 µg/L na amostra 8 ultrapassaram os valores máximos permitidos (VMP) segundo a Resolução Conama 396/2008 que são de 0,05 µg/L em água subterrânea usada para consumo humano. Nas tabelas 1 e 2 verifica-se também que nenhuma amostra apresentou concentrações de com-

postos de HPAs com valores acima dos estabelecidos pela Resolução Conama 420/2009 para a qualidade da água subterrânea requerendo investigação.

Examinando-se os valores dos limites de quantificação (LQM) do método 8270 utilizado pelo Laboratório do SENAI-CETIND verifica-se que o mesmo é insatisfatório para medição de concentrações baixas, para quatro dos 16 HPAs, benzo(a)pireno, benzo(a)antraceno, benzo(k) fluoranteno e dibenzo (a,h)antraceno, uma vez que ultrapassam os respectivos valores limites de 0,05 µg/L.

As tabelas 3 e 4 apresentam as concentrações dos diferentes elementos determinados nos diferentes poços amostrados em Candeias e em SFC, respectivamente.

Tabela 3- Concentrações dos contaminantes inorgânicos e avaliação segundo os padrões de qualidade nacionais e internacionais, Candeias, Bahia, 2014.

Concentração do contaminante inorgânico, µg/L								
Metais	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5	Amostra 6	Amostra 7	Amostra 8
Arsênio, As	< 0,01	0,65	0,90	0,79	0,10	0,95	0,77	1,32
Bário, Ba	< 9,0	62,0	115	130	128	654	192	52,7
Chumbo, Pb	5,40	< 0,80	15,6	1,78	0,99	0,18	< 0,05	4,34
Cobre, Cu	< 0,39	< 0,47	10,3	< 2,29	< 0,15	nd	2,25	nd
Níquel, Ni	0,33	4,37	1,05	0,54	0,27	1,95	2,61	1,19
Selênio, Se	nd	9,91	37,9	nd	0,35	nd	nd	nd
Enxofre, S	1456	13797	6507	11163	1474	805	1371	4109
Titânio, Ti	14,2	4,81	4,13	45,7	2,06	nd	nd	20,0
Manganês, Mn	13,0	4,58	27,0	23,7	15,5	64,9	57,0	16,7
Rubídio, Rb	< 0,53	7,04	4,93	2,44	173	2,97	3,05	1,65
Estrôncio, Sr	48,6	488	190	143	68,7	171	324	131
Cério, Ce	12,5	nd	88,6	42,6	27,9	nd	7,40	26,2

nd - não detectado

Ultrapassagem do padrão de qualidade e/ou valor guia mais exigente:

- Padrão de qualidade da EPA (MCL)
- Padrão de qualidade alvo da EPA MCLG
- Padrão de qualidade do Ministério da Saúde (MS)
- Valor guia da WHO
- Resolução Conama 396/2008

O limite de detecção, LD, segundo a Resolução Conama 396/2008 é a menor concentração de uma substância que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, pelo método utilizado. Os LD foram calculados automaticamente para cada elemento em cada amostra analisada.

Tabela 4- Concentrações dos contaminantes inorgânicos e avaliação segundo os padrões de qualidade nacionais e internacionais, São Francisco do Conde, Bahia, 2015.

Concentração do contaminante inorgânico, µg/L				
Metais	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 4	Amostra 5
Arsênio, As	1,24	0,58	0,80	1,87
Bário, Ba	651	29,8	75,1	156
Chumbo, Pb	0,70	0,46	< 0,80	2,57
Cobre, Cu	< 0,90	< 0,58	< 0,93	14,2
Níquel, Ni	25,7	0,24	0,90	2,95
Enxofre, S	1411	785	7035	8919
Manganês, Mn	< 1,90	18,9	162	< 2,65
Rubídio, Rb	2,31	< 0,39	4,52	2,30
Estrôncio, Sr	112	15,5	< 1,00	210

Ultrapassagem do padrão de qualidade e/ou valor guia mais exigente:

- Padrão de qualidade da EPA (MCL)
- Padrão de qualidade da EPA MCLG
- Padrão de qualidade do Min. Da Saúde
- Valor guia da WHO
- Resolução Conama 396/2008

Na tabela 3 verifica-se que na amostra 3 do município de Candeias o chumbo apresentou concentração de 15,55 µg/L e o não metal selênio de 37,9 µg/L concentrações essas acima do estabelecido pela Portaria 2914/ 2011 e pela Resolução Conama 396/2008 que é de 10 µg/L. Para essa amostra a concentração de chumbo ainda se apresentou acima do estabelecido pelo padrão MCL da EPA que é de 15

$\mu\text{g/L}$ e do valor guia da WHO que é de $10 \mu\text{g/L}$. A concentração de manganês nas amostras 6 e 7 ultrapassaram o padrão secundário de qualidade da água da EPA de $50 \mu\text{g/L}$.

Na tabela 4 pode-se verificar que na amostra 1 referente ao município de São Francisco de Conde a concentração do elemento níquel foi de $25,66 \mu\text{g/L}$ apresentando-se então acima do VMP estabelecido pela Resolução Conama 396/2008 que é de $20 \mu\text{g/L}$ para água subterrânea com uso preponderante para consumo humano. A amostra 4 desse mesmo município apresentou concentração de $162 \mu\text{g/L}$ para o elemento manganês ultrapassando o padrão organoléptico de qualidade da água da Portaria 2914/ 2011 que é $100 \mu\text{g/L}$ e o padrão secundário de qualidade da água da EPA que é de $50 \mu\text{g/L}$.

Todas as amostras analisadas nos municípios de Candeias e São Francisco do Conde apresentaram concentração de arsênio e chumbo acima da meta de saúde pública da EPA, padrão MCLG, que é valor zero de concentração.

6 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os poços estudados no município de São Francisco do Conde não apresentam contaminação de HPAs, mas apresentam contaminação química inorgânica. A análise das águas dos poços apresentaram teor de arsênio acima dos padrões de qualidade alvo do EPA em todos os poços, chumbo em três dos quatro poços estudados, níquel em um dos poços (o mais próximo da RLAM) e manganês no poço mais próximo de Madre de Deus. Devido à contaminação de níquel, recomenda-se que o poço 1 de SFC não seja consumido regularmente, o que na prática já ocorre, uma vez que o consumo da água desses dois poços é realizado de forma eventual, quando ocorre interrupção no fornecimento de água canalizada. Recomenda-se que haja cautela no consumo humano continuado da água dos demais poços de SFC.

Em Candeias, apenas um dos oito poços, o poço 8, de uso individual, apresentou contaminação por HPAs, conforme pode ser observado na tabela 2. As concentrações evidenciadas de quatro HPAs, benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno e indeno(1,2,3)pireno nessa amostra não atendem aos padrões de qualidade da água subterrânea destinada para consumo humano estabelecido pela Resolução Conama 396/2008. Todos os HPAs encontrados são considerados prováveis carcinogênicos para humanos, embora só haja evidências da carcinogenicidade em animais. É preciso ressaltar que, em trabalhos de revisão realizados por ATSDR (1995) e EPA (1991) não foram encontrados estudos comprovando casos de morte ou outros efeitos em seres humanos decorrente da exposição oral a HPAs, somente em roedores quando expostos em altas doses.

Sete dos oito poços estudados em Candeias apresentam valores de arsênio que excedem os valores meta do EPA, seis apresentam valores de chumbo que também excedem os valores meta do EPA, sendo que um deles apresenta níveis

acima dos estabelecidos pelo Ministério da Saúde, além da presença de manganês e selênio em dois e um poço respectivamente excedendo algum padrão de qualidade. Especificamente o poço individual no município de Candeias de número 3 é o que apresenta maior contaminação inorgânica, com concentrações de chumbo e selênio de 15,6 µg/L e 37,9 µg/L respectivamente (tabela 3), o que torna essa água não potável de acordo com a Portaria 2914 /2011 do MS e com a Resolução Conama 396/2008. Os padrões internacionais da EPA e WHO de qualidade da água para o metal pesado chumbo também foram ultrapassados nesse poço.

Dessa forma concluímos que a água de dois dos oito poços de Candeias estudados, especificamente dos poços 3 e 8, está imprópria para o consumo humano.

Neste estudo esperava-se a detecção de compostos de HPAs como o fluoranteno, que apresenta a maior solubilidade em água dentre os compostos analisados, assim como, dos HPAs de menores pesos moleculares, principalmente, daqueles que apresentam menos que quatro anéis aromáticos. No entanto, o que se observou foi a detecção de HPAs com mais de quatro anéis aromáticos, portanto os menos solúveis, apresentando maiores valores de concentração, como benzo(k)fluoranteno e benzo(b)fluoranteno, benzo(a)pireno e o indeno (1,2,3)pireno.

Segundo a EPA (1991), compostos de HPA que apresentarem mais que quatro anéis aromáticos são mais estáveis e por isso menos susceptíveis a degradação microbiana. Isso dá indicação que neste local há evidência de contaminação passada e não recente no solo e água subterrânea e que os compostos mais leves e de menores números de anéis aromáticos já foram degradados.

Essa contaminação pode ser possivelmente atribuída ao passivo ambiental deixado por empresas como a Companhia de Carbonos Coloidais (CCC) que operou em Candeias entre os anos de 1660 a 1990 e contaminou o solo da região com hidrocarbonetos policíclico aromáticos. (SILVA, 2009)

O presente estudo traz a luz então a necessidade de maior controle por parte dos órgãos ambientais dos passivos ambientais deixados por indústrias já desativadas na região e dos solos que já foram expostos a lançamentos acidentais ou propositais de produtos ou resíduos contendo compostos orgânicos.

Apesar dos procedimentos analíticos para realização da extração e quantificação dos HPAs terem seguido o que determina a EPA, devido à solubilidade dos HPAs em água ser muito baixa e ainda devido aos valores de LQM de alguns compostos de HPA terem se apresentado maior que os VMP estabelecidos pela Resolução 396/2008, faz-se necessário o aprimoramento do método de modo a se obter menores limites de quantificação.

A verificação da contaminação da água dos poços de Candeias e São Francisco do Conde para os elementos chumbo, níquel, manganês e ainda a ultrapassagem das concentrações meta de saúde pública da EPA para os elementos chumbo e arsênio já era esperada para estes dois municípios já que o solo dessa região, assim como a própria água subterrânea está susceptível ao recebimento de contaminantes em decorrência das atividades antrópicas da região, principalmente das atividades relacionadas ao petróleo.

Como alguns metais estudados, como o chumbo e o arsênio, por suas características intrínsecas e ainda por contribuição de condições ambientais tem maior preferência pelo solo do que pela água, condições essas que também pode conferir baixa mobilidade na água subterrânea para esses e/ou outros elementos também avaliados nesse estudo, isso pode ter sido o fator principal para a não alteração de potabilidade e qualidade da água de vários poços estudados, já que os metais não são biodegradáveis e são altamente persistentes no ambiente. (EPA, 1995)

A concentração de chumbo acima do estabelecido pelas normas brasileiras de padrões qualidade da água também foi evidenciado por Silva e Araujo (2002) em estudo de verificação da contaminação da água do manancial subterrâneo em áreas urbanas de Feira de Santana por metais pesados.

Os efeitos à saúde para as pessoas que ingerem continuamente água com chumbo dissolvido em concentrações acima dos limites estabelecido pelos padrões de potabilidade são os mesmos evidenciados pelos expostos a chumbo por via respiratória, ou seja, danos ao sistema nervoso e rins, existindo evidências que a maior absorção para o chumbo dissolvido na água ocorre em crianças. Não há comprovação de casos de câncer associados à exposição a chumbo, no entanto, esse é con-

siderado provável carcinogênico humano pela IARC e EPA com base em estudos realizados em animais e em seres humanos. (ATSDR, 2005)

Não foi possível verificar se os elementos rubídio, estrôncio, cério e titânio podem estar conferindo propriedades radioativas á água amostrada, pois com a metodologia utilizada não foi possível identificar os isótopos desses elementos. Além disso a legislação brasileira também não apresenta padrões estabelecidos para esses parâmetros na água.

O presente estudo foi realizado apenas em época de pouca chuva e apenas uma parte dos poços existentes foram estudados. Para uma avaliação mais abrangente da qualidade das águas dos poços freáticos utilizados pela população, faz-se necessário à realização de análise em maior número poços, com coleta repetidas nos períodos seco e chuvoso do ano, e aumentando o número de substâncias inorgânicas e orgânicas determinadas.

7 CONCLUSÃO

Os resultados das análises de HPAs, metais, não metais e semimetais evidenciaram a contaminação da água de alguns poços freáticos individuais e coletivos nos dois municípios estudados, Candeias e São Francisco do Conde, causadas por atividades petrolíferas ou industriais da região, o que pode acarretar risco à saúde das pessoas que fazem uso constante dessa água, principalmente para ingestão.

8 RECOMENDAÇÕES

1-Realização de análises microbiológicas, principalmente nos poços freáticos de uso individual.

2- Aprimoramento do método adotado para análise de HPAs, metais, não metais e semimetais nas águas dos poços freáticos com análise em maior número de amostras e comparação com outras metodologias.

3- Análises para outros compostos orgânicos e inorgânicos na água dos poços freáticos de uso individual e coletivo.

REFERÊNCIAS

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). **Case Studies in Environmental Medicine Toxicity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)**. United States of America, 2012. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov>. Acesso em 12 jan. 2014.

_____. **Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act (CERCLA)**. United States of America. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov>. Acesso em 15 out. 2014.

_____. **Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons**. United States of America, 1995. Disponível em: www.atsdr.cdc.gov. Acesso em 12 jan. 2014

_____. **Toxicological profile for lead**. United States of America. 2005. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov>. Acesso em: 02 mai. 2015.

_____. **Toxicological profile for strontium**. 2004. Disponível em: www.atsdr.cdc.gov. Acesso em: 01 dez. 2014.

AZEVEDO, D. A et al. Monitoring of pesticides and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in water from Paraíba do Sul River, Brazil. **J. Braz. Chem. Soc.**, vol. 15, n. 2, p. 292-299, 2004. Disponível em: www.scielo.br. Acesso em: 29 set. 2013.

BAHIA. Secretaria do Planejamento do Estado da Bahia. **Vulnerabilidades e Riscos das Águas Subterrâneas**. Disponível em: <http://www.zee.ba.gov.br>. Acesso em: 20 fev. 2014.

BAHIA. Secretaria Municipal de Meio Ambiente de São Francisco do Conde. **Cadastro de poços e fontes**. Acesso em: 01 set de 2014.

BRANDT HC, WATSON WP. Monitoring human occupational and environmental exposures to polycyclic aromatic compounds. **Ann Occup Hyg**, v. 47, p. 349-378, 2003. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov>. Acesso: 22 dez. 2013.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em 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.

Diário Oficial da União. Poder Executivo, Brasília, DF, 12 dez. 2011. Disponível em: <http://bvsmms.saude.gov.br>. Acesso em: 23 jul. 2013.

_____. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. **Diário Oficial da União**. Poder Executivo, Brasília, DF, 28 dez. 2009. Disponível em: <http://www.mma.gov.br>. Acesso em: 23 jul. 2013.

_____. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 396 de 3 de abril de 2008. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. **Diário Oficial da União**. Poder Executivo, Brasília, DF, 7 de abr. 2008. Disponível em: <http://www.mma.gov.br>. Acesso em: 23 jul. 2013.

BROSTROM, C.E. et al. Cancer risk assessment, indicators and guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air. **Environ Health Perspect**, n. 110, p. 451-458. 2002. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov>. Acesso em 22 dez. 2013.

BOFFETA, P; JOURENKOVA, N; GUSTAVSSON, P. Cancer risk from occupational and environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons. **Cancer Causes & Control**, v. 8, p. 444-472, 1997. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov>. Acesso em: 22 dez. 2013.

BURCHIEL, SV; LUSTER MI. Signaling by environmental polycyclic aromatic hydrocarbons in human lymphocytes. *Clin Immunol.* v. 98, nº 1, p. 2-10. 2001. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov>. Acesso em 21 dez. 2013.

BRUKER. S2 PICOFOX. **Trace element analysis of fresh water samples by TXRF spectrometry**. 2007. Disponível: www.bruker.com. Acesso em: 15 set. 2014.

CALDAS, S. S. et al. Principais técnicas de preparo de amostra para a determinação de resíduos de agrotóxicos em água por cromatografia líquida com detecção por arranjo de diodos e por espectrometria de massas. **Química Nova [online]**. v.34, n.9, p. 1604-1617, 2011.

CAVALCANTE, R.M. et al. Utilização da extração em fase sólida (SPE) na determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em matrizes aquosas ambientais. **Química Nova**, Vol. 30, No. 3, 560-56, São Paulo, mai. 2007. Disponível em: www.scielo.br. Acesso em: 20 jun. 2013.

CELINO, J.J. et al. Distribuição e origem de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nos ambientes hídricos: uma análise multivariada. **Rev. Esc. Minas.** v.63, n.2, 2010. Disponível em: www.scielo.br. Acesso em: 04 mai. 2015

CHAKRADEO, P.P. et al. Effect of benzo(a)pireno and methyl (acetoxymethyl) nitrosamine on thymidine uptake and induction of aryl hydrocarbon hydroxylase activity in human fetal esophageal cells in culture. **Cell Biology International**, Amsterdam, v.17, n.7, p.671-676, 1993. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>. Acesso em: 22 dez. 2013.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. (CETESB). Origem, Ocorrência e Movimento da Água Subterrânea. **Água Subterrânea e Poços Tubulares**. 3ª Edição. São Paulo: Cetesb, 1978, cap.2, p.13-25.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. (CETESB). **Amostragem e monitoramento das águas subterrâneas**. São Paulo. 1999. Disponível em: www.cetesb.sp.gov.br. Acesso em: 15 set. 2014.

COLLINS, H. C. **Introdução a métodos Cromatográficos**. 7. ed. Editora Unicamp, 1992.

COLLINS, H.C. **Fundamentos de Cromatografia**. Editora UNICAMP, 2006.

DONAIRE, P.P.R. **Tratamento da água subterrânea contaminada com BTEX utilizando fotocatalise heterogênea**. 2007. Tese (Doutorado em Química)-Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 200. Disponível em: <http://biq.iqm.unicamp.br>. Acesso em: 16 nov. 2013.

EVANKO, C.R; DZOMBACK, D.A. **Remediation of metals-contaminated soils and groundwater**. Carnegie Mellon University, Department of Civil and Environmental Engineering Pittsburgh, PA, 1997. Disponível em: clu-in.info/download. Acesso em 25 mai. 2015.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **Assessing UST corrective action technologies: Early screening of clean up technologies for saturated zone**. United States of America, 1990. Disponível em: <http://nepis.epa.gov>. Acesso em 12 jan. 2014.

_____. **Basic Information about Regulated Drinking Water Contaminants and Indicators**. 2014. Disponível em: < <http://water.epa.gov>. Acesso em: 21 set. 2014

_____. **Collecting water quality samples for metals-in-water**. Revised January 13, 2000. Disponível em: www.epa.gov. Acesso em: 15 set. 2014.

_____. **Consumer Factsheet on: Selenium**. 2015. Disponível em: www.epa.gov. Acesso em : 24 fev. 2015.

_____. **Contaminants and remedial options at selected metals- contaminated sites**. Office research development, Washington DC. Disponível em: www.epa.gov. Acesso em: 28 mai. 2015.

_____. **Drinking Water Health Advisory for Manganese**. 2004. Disponível em: www.epa.gov.br.

_____. **Drinking Water Contaminants. List of Contaminants & their Maximum Contaminant Level (MCLs)**. 2009. Disponível em: < <http://water.epa.gov>>. Acesso em: 21 set. 2014.

_____. **Drinking water criteria for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHS)**. 1991. Disponível em: < <http://water.epa.gov>> Acesso em: 20 abri. 2015

_____. **Edition of the drinking water standards and health advisories**. 2012. Disponível em: <http://water.epa.gov>. Acesso em: 01 jun. 2015.

_____. **Evaluation and estimation of potential carcinogenic risk of polynuclear aromatic hydrocarbons**. Carcinogen Assessment Group, Washington DC, 1985. Disponível em: <http://cfpub.epa.gov>. Acesso em: 01 fev. 2013.

_____. **List of priority pollutants**. Jan. 1979. Disponível em: <http://water.epa.gov>. Acesso em: 01 mar. 2014.

_____. **Método EPA-525.3- Determinação de compostos orgânicos semi-voláteis em água potável por extração em fase sólida (SPE) e análise por GC-MS**. versão 1.0, fev. 2012. Disponível em: <http://www.epa.gov>. Acesso em 12 nov. 2012.

_____. **Method 3510 C Separatory Funnel Liquid-liquid extraction**. 3 Revisão, dec.1996. Disponível em: <http://www.epa.gov> . Acesso em: 01 nov. 2014.

_____. **Method 8270 Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography / Mass Spectrometry (CG/MS)**. 2007. Disponível em <http://www.epa.gov>. Acesso em: 01 nov. 2014

_____. **Radiation protection**. 2015. Disponível em: www.epa.gov

_____. **Technical factsheet: on nickel**. 2015. Disponível em: www.epa.gov. Acesso em: 24 fev. 2015

ENVIRONMENTAL PROTECTION DIVISION OF BRITISH COLUMBIA.(EPDBC). **Ambient Water Quality Criteria For Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)**. 2013. Disponível em: <http://www.env.gov.bc.ca>. Acesso em 22 dez. 2013.

FICARES, M; MOREIRA, M. Análise de metais pesados em águas subterrânea empregando a fluorescência de raio x reflexão total com radiação síncrotron (SR-TXRF). In: XII CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEA. 2004a. Disponível em: www.aguassubterraneas.abas.org. Acesso em: 16 set. 2014.

FICARES, M. **Análise de metais pesados em águas subterrâneas empregando a fluorescência de raios x por reflexão total com radiação síncrotron (SR-TXRF)**.

2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2004b.

Google Eart. Image Land Sat. Version 2013, 2014, 2015.

GUEBARA, S.S.; RÉ-POPPI, N; NASCIMENTO, A. Métodos de análise de HPA e BTEX em águas subterrâneas de postos de revenda de combustíveis: Um estudo de caso em campo grande, MS, Brasil. **Química Nova**. São Paulo, v.36, n.7, 2013. Disponível em: www.quimicanova.sbq.org.br.

HAMACHER, C. et al. The determination of PAH by UV-Fluorescence Spectroscopy in Water of Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil. **Revista Brasileira Oceanografia**. v.48, n.2, p.167-170. São Paulo. 2000. Disponível em: www.scielo.br. Acesso em: 23b jul. 2013.

HATJE, V.; ANDRADE, J. **Baía de Todos os Santos**: aspectos oceanográficos. 306 p. Salvador : EDUFBA, 2009. Disponível em: <http://www.goat.fis.ufba.br>. Acesso em 22 dez. 2013.

HU, JIM. The Determination of Occupational Exposure to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by the Analysis of 1-Hydroxypyrene in Urine using a Simple Automated Online Column Switching Device and High-Performance Liquid Chromatography. **Journal of Analytical Toxicology**, v.36, p.334–339, 2012 Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov>. Acesso em: 25 ago 2013.

INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY. WORLD HEALTH ORGANIZATION(IPCS). **Environmental Health Criteria 2002. Selected non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons**. Geneva.1998. Disponível em: <http://www.inchem.org>. Acesso em: 22 dez. 2013.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC). Heavy metals - A meaningless term ? **Pure Appl. Chem.**, v. 74, n. 5, p. 793–807, 2002. Disponível em: www.iupac.org. Acesso em: 20 set. 2014.

INSTITUTO DO MEIO AMBIENTE. **Inventário das atividades com potencial de contaminação/poluição e de produtos químicos na Baía de Todos os Santos**. Inventário final-Volume1.2009. Disponível em : www.ceama.mpba.mp.br

JACOB, J; SEIDEL A. Biomonitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons in human urine. **Journal Chromatoghy Analyt Technol Biomed Life SCi**. v. 778, p. 31-47, 2002. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com>. Acesso: 22 dez. 2013.

KAIPPER, B.I.A. **Influência do etanol na solubilidade de hidrocarbonetos aromáticos em aquíferos contaminados por óleo diesel**. 2003. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003. Disponível em:<https://repositorio.ufsc.br>. Acesso em 16 nov. 2013

KCOOB et al. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução da 8ª edição norte Americana. Editora Thompson. 2006.

LABORATORIO NACIONAL DE ENERGIA E GEOLOGIA (LNEG). **Águas Subterrâneas**: Conhecer para proteger e preservar. 2001. Disponível em: <http://www.Ineg.pt/>. Acesso em: 28 mai. 2014.

LIMA, A.C.P et al. Avaliação das concentrações de Bário e Chumbo em águas do aquífero freático do entorno do Centro Industrial do Subáe- Feira de Santana-Ba. XVI Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas e XVII Encontro Nacional de Perfuradores de Poços, 2010, Mato Grosso. Disponível em: www.aguassubterraneas.abas.org. Acesso em: 21 set. 2014.

MELO, V.F. et al. Chumbo e Zinco em águas e sedimentos de área de mineração e metalurgia de metais. **Quim. Nova**, v. 35, n. 1, p. 22-29, ago. 2012. Disponível em : www.scielo.br. Acesso em: 15 out. 2014.

MENICONI, M.F.G. **Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no ambiente**: Diferenciação em fontes em sedimentos e metabólicos em bile de peixe. 2007.213 f. Tese (Doutor em Química) -Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio do Grande do Norte, Rio Grande do Norte, 2007. Disponível em: <ftp://ftp.ufrn.br/pub/biblioteca/ext/bdtd/MariaFGM.pdf>. Acesso em: 20 set. 2012.

MINISTERIE VAN VOLKSHUISVESTING, RUIMTELIJKE ORDERING EN MILIEU. **Circular on target values and intervention values for soil remediation**. 2000 Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br>. Acesso em: 23 jul. 2013.

NASCIMENTO FILHO, V.F. **Técnica analíticas nucleares de Fluorescência de raio x por dispersão de energia (ED-XRF) e por reflexão total**. Laboratório de Instrumentação Nuclear/CENA. Departamento de Ciências Exatas/ESALQ. 1999. Disponível em: www.raiosx.ufc.br. Acesso em : 01 out. 2014.

NASCIMENTO, S.A.M. Qualidade da água do aquífero freático do alto cristalino de Salvador, Bacia do Rio Lucaia, Salvador, Bahia. **Revista Brasileira de Geociências**.v.35. 2005. Disponível em: <https://repositorio.ufba.br>. Acesso em: 20 fev. 2015.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL (NRC). **Alternatives for Ground Water Cleanup** National Academy Press, Washington, D.C., 1994. Disponível em: <http://www.nap.edu>. Acesso em: 25 mai. 2015.

OLIVEIRA, W.F. Evolução sócio-econômica do Recôncavo Baiano. In: **Baía de Todos os Santos**: diagnóstico sócio - ambiental e subsídios para a gestão . Salvador: Germen / Universidade Federal da Bahia, 1997, Parte I, cap. 3, p. 43-56.

PEREIRA NETTO, A. D. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's) e seus derivados nitrados (NHPAs): uma revisão metodológica. **Química Nova** [online], v.23, n.6, p. 765-773. 2000. Disponível em: <http://www.scielo.br>. Acesso em: 25 mai. 2013.

PETROBRAS. **Refinaria Landulfo Alves (RLAM)**. Home Page institucional. Disponível em: [www. Petrobras.com.br](http://www.Petrobras.com.br). Acesso em: 26 fev. 2015.

PINTO, N.L.S; HOLTZ, A.; MARTINS, J.; GOMID, F. Águas subterrâneas. **Hidrologia Básica**. 3ª reimpressão. São Paulo: Edgard Blucher, 1976. cap 3, 67-71.

PLETSCH,A.L.; BERETTA, M.; TAVARES, T.M., Distribuição espacial de compostos orgânicos de estanho em sedimentos costeiros e em *phallusia nigra* da Baía de Todos os Santos e litoral norte da Bahia – Brasil, **Química Nova**, Vol. 33, No. 2, 451-457, 2010.

PIVELI, R.P. **Ferro, Manganês e Metais Pesados em Águas**. Curso. Qualidade das águas e aspectos físico-químicos. 2012. Disponível em: <<http://www.leb.esalq.usp.br>>. Acesso em: 21 set. 2014.

SANT'ANNA JÚNIOR, N.; BERETTA, M; SILVA, S. M. T. DA; TAVARES, TANIA MASCARENHAS. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em sedimentos superficiais na baía de Todos os Santos, Nordeste do Brasil. **Tropical Oceanography** (Online), v. 38, p. 60-75, 2010.

SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL.(CPRM). Sistema de Informações de Águas Subterrâneas. (SIAGAS) **Base de dados**. Brasil, 2014. Disponível em: <http://siagasweb.cprm.gov.br/layout/index.php>. Acesso em: 10/04/2014.

SILVA, S. M. **Diagnóstico da Contaminação por HPA's Individuais e Totais em Sedimentos na Bahia de Todos os Santos**. Dissertação (Mestre em Química Analítica)-Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2002.

SILVA, S.M. **Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos associados ao PM₁₀ na atmosfera do Recôncavo Baiano: Variação sazonal, caracterização das fontes , e avaliação de risco**. Tese (Doutor em Química Analítica)-Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2009.

SILVA, T.F; AZEVEDO, D; NETO, F. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments and waters from Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil. **Sociedade Brasileira de Química**, v.18, n.3, São Paulo , 2007. Disponível em : www.scielo.br. Acesso em 30 jul. 2013.

SILVA, R.M.C; NASCIMENTO FILHO, V.F; APPOLONI,C.R. **Fluorescência de raio x por dispersão de energia**. Publicação técnica do laboratório de física nuclear aplicada, v.8, n.1, 2004.Disponível em: www.uel.br. Acesso em : 25 fev. 2015.

SILVA, R.C.A ; ARAÚJO, T. M. Contaminação da água do manancial subterrânea por metais pesados em áreas urbanas de Feira de Santana-Bahia-Brasil. 2000. In: Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitária y Ambiental, 28, 2002. Cancún. Disponível em:< <http://www.bvsde.paho.org>>. Acesso em: 22 set. 2014.

SILVANY NETO, A.M.; CARVALHO, F.M.; CHAVES, M.E.C.; BRANDÃO, A.M.; TAVARES, T.M., Repeated Surveillance of Lead Poisoning Among Children, **Science of the Total Environment**, 78, 179-186, 1989.

SOUZA, R.M. **Determinação de elementos refratários em óleo lubrificante usado e em óleo combustível por ICP OES após emulsificação da amostra. Dissertação (Mestrado em Química Analítica)**- Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2003. Disponível em: www.maxwell.vrac.puc-rio.br. Acesso em: 31 out. 2014.

SUPERINTENDÊNCIA DE ESTUDOS ECONÔMICOS E SOCIAIS DA BAHIA. (SEI) **Estatística dos municípios baianos**. Território de Identidade Recôncavo. v. 4, n.1. Salvador: SEI, 2013. Disponível em: www.sei.ba.gov.br. Acesso em: 16 mai. 2015.

TAVARES, T.M. *et al.*, Application of the Mussel Watch Concept of Hydrocarbons, PCBs and DDTs in the Brazilian Bay of Todos os Santos (Bahia), **Marine Pollution Bulletin**, 19, 11, 575 – 578, 1988.

TAVARES, T.M., Ecological Studies of the Recôncavo, Bahia, Brazil, 1976-1990, **Revista Internacional de Contaminación Ambiental (Intern. J. of Environ. Poll. - Mexico)**, 7, 1, 33-50, 1991.

TAVARES, T.M. & CARVALHO, F.M., Avaliação de Exposição de Populações Humanas a Metais Pesados no Meio Ambiente: Exemplos do Recôncavo Baiano. **Química Nova**, 15 (2), 147-154, 1992.

TAVARES, T.M.; BERETTA, M.; COSTA, M.C., Ratio of DDT/DDE in All Saints Bay, Brazil and Its Use in Environmental Management, **Chemosphere**, 38 (6) 1445-1452, 1999.

TOURINHO, A.; BERETTA, M. Investigação da qualidade da água das fontes naturais da cidade de Salvador. **Águas subterrâneas**. São Paulo, v.4, n.1, p.73-82, 2010. Disponível em: aguassubterraneas.abas.org. Acesso em: 20 fev. 2015.

TU VU, VAN *et al.* Assessment of carcinogenic risk due to inhalation of polycyclic aromatic hydrocarbons in PM10 from an industrial city: A Korean case-study. **Journal of Hazardous Materials**. v 189, p. 349-356. 2011. Disponível: www.elsevier.com/locate/jhazmat . Acesso em: 23 ago. 2013.

VOGEL, ARTUR. **Análise Química Quantitativa**. 6. Ed. Editora LTC, 2002.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Barium in Drinking-Water**. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. 2004. Disponível: <http://www.who.int>. Acesso em 23 fev. 2015.

_____. **Facts Sheets**. Disponível em: <http://www.who.int>. Acesso em: 21 fev. 2015

_____. **Guidelines for drinking water quality**. 4^o edição, 2011. Disponível em: www.who.int. Acesso em: 10 mar. 2014.

_____. **Polynuclear aromatic hydrocarbons in Drinking-water:** Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. Geneva, 2003. Disponível em: <http://www.who.int>. Acesso em: 10 mar. 2014

_____. **Nickel in drinking water.** Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. 2007. Disponível em: <http://www.who.int>. Acesso em: 24 fev. 2015.

APÊNDICES

Apêndice A: Aprovação do Comitê de ética

HOSPITAL UNIVERSITÁRIO
PROF. EDGARD SANTOS-
UFBA - HUPES



PARECER CONSUBSTANCIADO DO CEP

DADOS DO PROJETO DE PESQUISA

Título da Pesquisa: AVALIAÇÃO DE RISCO DA EXPOSIÇÃO A HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS PELA ÁGUA E SOLO AO NORTE DA BAHIA DE TODOS OS

Pesquisador: Denise dos Santos Monteiro

Área Temática:

Versão: 2

CAAE: 18799013.1.0000.0049

Instituição Proponente: Hospital Universitário Prof. Edgard Santos-UFBA

Patrocinador Principal: FUND COORD DE APERFEICOAMENTO DE PESSOAL DE NIVEL SUP

DADOS DO PARECER

Número do Parecer: 457.942

Data da Relatoria: 14/11/2013

Apresentação do Projeto:

O projeto de pesquisa tem como objetivo determinar o risco de exposição a Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA's) pela água e alimentos produzidos em hortas situadas em áreas sob influência da cadeia produtiva do petróleo ao norte da Bahia de Todos os Santos. Para isso serão coletadas amostras de água, solo e alimentos e analisadas seguindo as especificações do Método 525-3 da EPA de Determinação de compostos orgânicos semi-voláteis em água potável por extração em fase sólida (SPE) e análise por Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrômetro de Massas (CG-MS) e as técnicas equivalentes para solo e material biológico. A avaliação de risco determinística será feita por comparação dos dados encontrados e os padrões de qualidade internacionais da Agência de Proteção Ambiental dos USA (EPA) e a Organização Mundial da Saúde. A análise de risco probabilística será realizada por meio do software Crisall Ball de modo a se calcular o risco de incremento de casos de câncer (risco adicional para adquirir câncer de acordo com fatores como faixa etária e forma de exposição). Serão selecionadas seis hortas utilizando água de poço de acordo com sua situação geográfica em relação às atividades de petróleo e outras possíveis fontes de HPA's. Será aplicado um questionário para avaliar os costumes dos proprietários da horta em relação ao consumo de água, plantio e rega da horta, assim como a possível distribuição do produto. Neste questionário constarão perguntas referentes à forma de

Endereço: Rua Augusto Viana, s/nº - 1º Andar
Bairro: Canela **CEP:** 40.110-060
UF: BA **Município:** SALVADOR
Telefone: (71)3283-8043 **Fax:** (71)3283-8140 **E-mail:** cep.hupes@gmail.com

Continuação do Parecer: 457.942

tratamento, captação e padrões de consumo da água do poço, pelo usuário. O questionário utilizado é de formato estruturado e o participante será informado dos objetivos e riscos. Serão coletadas amostras de água de poço, solo e alimentos de origem vegetal, incluindo hortelã em todas as hortas. Havendo criação de aves não confinadas (mais comumente galinhas), em contato constante com o solo, serão coletados ovos e eventualmente as próprias aves. A coleta deverá ser realizada em dois períodos distintos: chuva e seco, para se observar possíveis alterações no comportamento do contaminante.

Objetivo da Pesquisa:

Objetivo Primário:

Determinar o risco de exposição a HPA's pela água e alimentos produzidos em hortas situadas em áreas sob influência da cadeia produtiva do petróleo ao norte da Baía de Todos os Santos.

Objetivos Secundários:

Determinar quantitativa e qualitativamente os dezesseis HPA's prioritários na água subterrânea provenientes de poços caseiros; Determinar a concentração de HPA's na água caseira consumida; Determinar a concentração de HPA's nos vegetais produzidos no solo; Determinar a rota de exposição de HPA's para os alimentos (se provenientes do solo ou das águas de rega); Avaliar o risco determinístico de incremento de câncer, utilizando-se os padrões de qualidade internacionais e as unidades de risco de câncer da IARC da Organização Mundial da Saúde; Avaliar o risco probabilístico de incremento de câncer, aplicando o programa Monte Carlo utilizando o soft Crystal Ball para os dados encontrados.

Avaliação dos Riscos e Benefícios:

Riscos:

Os riscos que podem vir a ocorrer decorrentes deste trabalho é o risco moral e o psicológico, uma vez que a depender dos resultados da coleta pode ficar claro que a sua água do poço não é saudável.

Benefícios:

Há benefício direto para o participante desse estudo uma vez que de posse dos resultados das análises, ficará a seu critério continuar usando ou não a água de poço. Por outro lado, dependendo dos resultados, esta pesquisa servirá de alerta para quem se utiliza de água de poço nesta região.

Endereço: Rua Augusto Viana, s/nº - 1º Andar
Bairro: Canela CEP: 40.110-060
UF: BA Município: SALVADOR
Telefone: (71)3283-8043 Fax: (71)3283-8140 E-mail: cep.hupes@gmail.com

Continuação do Parecer: 457.942

Comentários e Considerações sobre a Pesquisa:

Vide Conclusões.

Considerações sobre os Termos de apresentação obrigatória:

Adequados.

Recomendações:

Vide Conclusões.

Conclusões ou Pendências e Lista de Inadequações:

Diante do exposto, o Comitê de Ética em Pesquisa do Complexo-HUPES, de acordo com as atribuições definidas na Res. CNS 466/12, manifesta-se pela aprovação do projeto de pesquisa proposto.

Situação: Projeto aprovado.

Situação do Parecer:

Aprovado

Necessita Apreciação da CONEP:

Não

Considerações Finais a critério do CEP:

O sujeito da pesquisa tem a liberdade de recusar-se a participar ou de retirar seu consentimento em qualquer fase da pesquisa, sem penalização alguma e sem prejuízo ao seu cuidado (Res. CNS 422/12 - Item IV.1.f) e deve receber uma cópia do Termo de Consentimento Livre e Esclarecido, na íntegra, por ele assinado (Item IV.2.d).

O pesquisador deve desenvolver a pesquisa conforme delineada no protocolo aprovado e descontinuar o estudo somente após análise das razões da descontinuidade pelo CEP que o aprovou (Res. CNS Item III.3.z), aguardando seu parecer, exceto quando perceber risco ou dano não previsto ao sujeito participante ou quando constatar a superioridade de regime oferecido a um dos grupos da pesquisa (Item V.3) que requeiram ação imediata.

O CEP deve ser informado de todos os efeitos adversos ou fatos relevantes que alterem o curso normal do estudo (Res. CNS Item V.4). É papel do pesquisador assegurar medidas imediatas adequadas frente a evento adverso grave ocorrido (mesmo que tenha sido em outro centro) e enviar notificação ao CEP e à Agência Nacional de Vigilância Sanitária e ANVISA junto com seu

Endereço: Rua Augusto Viana, s/nº - 1º Andar
Bairro: Canela **CEP:** 40.110-060
UF: BA **Município:** SALVADOR
Telefone: (71)3283-8043 **Fax:** (71)3283-8140 **E-mail:** cep.hupes@gmail.com

HOSPITAL UNIVERSITÁRIO
PROF. EDGARD SANTOS-
UFBA - HUPES



Continuação do Parecer: 457.942

posicionamento.

Eventuais modificações ou emendas ao protocolo devem ser apresentadas ao CEP de forma clara e sucinta, identificando a parte do protocolo a ser modificada e suas justificativas.

Relatórios parciais e final devem ser apresentados ao CEP, inicialmente em ____/____/____ e ao término do estudo.



Situação: Projeto Aprovado.

SALVADOR, 14 de Novembro de 2013


Assinador por:

Roberto José da Silva Badaró
(Coordenador)

Endereço: Rua Augusto Viana, s/nº - 1º Andar
Bairro: Canela CEP: 40.110-060
UF: BA Município: SALVADOR
Telefone: (71)3283-8043 Fax: (71)3283-8140 E-mail: cep.hupes@gmail.com

 <p>UFBA UNIVERSIDADE NOVA</p>	<p>Universidade Federal da Bahia</p> <p>Complexo Hospitalar Universitário Prof. Edgard Santos</p> <p>Rua Augusto Viana, s/n - Canela – Salvador – Bahia CEP: 40.110-060. (71) 3283-8043 telefax (71) 3283-8141</p> <p>E-mail: cep.hupes@gmail.com</p>	 <p>Complexo HUPES</p>
--	---	--

Termo de Consentimento Livre e Esclarecido

Título do Estudo: AVALIAÇÃO DE RISCO DA EXPOSIÇÃO A HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS PELA ÁGUA E SOLO AO NORTE DA BAÍA DE TODOS OS SANTOS

Pesquisador Responsável: Denise dos Santos Monteiro.

O (A) Senhor (a) está sendo convidado (a) a participar de uma pesquisa. Por favor, leia este documento com bastante atenção antes de assiná-lo. Caso haja alguma palavra ou frase que o (a) senhor (a) não consiga entender, converse com o pesquisador responsável pelo estudo ou com um membro da equipe desta pesquisa para esclarecê-los.

A proposta deste termo de consentimento livre e esclarecido (TCLE) é explicar tudo sobre o estudo e solicitar a sua permissão para participar do mesmo.

OBSERVAÇÃO: Caso o (a) senhor(a) não tenha condições de ler e/ou compreender este TCLE, o mesmo poderá ser assinado e datado por um membro da família ou responsável legal pelo (a) senhor(a) .

Objetivo do Estudo

Os objetivos do estudo são: Avaliar como está a água do seu poço, solo e vegetais de sua propriedade em relação à presença de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA), que é um contaminante derivado do petróleo e avaliar o risco de aumento dos casos de câncer por ingestão de água

contaminada por HPA de acordo com a faixa etária e formas de exposição.

Duração do Estudo

A duração total do estudo é de 2 anos. A sua participação no estudo será de aproximadamente 2 anos.

Descrição do Estudo

Participarão do estudo aproximadamente 100 indivíduos. Este estudo será realizado na Faculdade de Medicina e no Instituto de Química ambos da Universidade Federal da Bahia

O (A) Senhor (a) foi escolhido (a) a participar porque reside em um dos municípios escolhidos para o estudo, ou seja, municípios que se encontram na proximidade de indústrias e atividades da cadeia produtiva do petróleo como a Refinaria Landulfo Alves e o Terminal Marítimo de Madre de Deus e ainda por fazer uso de água de poço para ingestão, cultivo de hortaliças ou criação de animais.

O (A) Senhor (a) não poderá participar do estudo se não possuir poço em sua propriedade com água potencialmente própria para consumo humano ou se nunca tiver feito uso da água para ingestão, cultivo de alimentos ou criação de animais.

Procedimento do Estudo

Após entender e concordar em participar, serão realizadas visitas em sua residência para coletar amostras de água de poço, solo e alimentos de origem vegetal. Havendo criação de aves não confinadas (mais comumente galinhas), em contato constante com o solo, serão coletados ovos e eventualmente as próprias aves, sendo os proprietários das aves devidamente indenizados.

As coletas poderão ser fotografadas e/ou filmadas, porém isso só ocorrerá se o (a) Senhor (a) me autorizar. Essas fotos e filmagens servirão para documentar este trabalho de pesquisa e serão divulgadas, mas o (a) senhor (a) não será identificado. Caso o (a) senhor (a) não me permita utilizar as fotos e/ou filmagens mesmo sem identificá-lo, durante a assinatura desse documento o (a) senhor (a) poderá registrar essa recusa.

A coleta deverá ser realizada em dois períodos distintos: chuva e seco, para se observar possíveis alterações no comportamento do contaminante. Serão coletadas também amostras de água, solo e vegetais coletadas na região de Itaparica (Barra Grande) para efeito de comparação. As amostras serão analisadas pelo pesquisador no Laboratório de Química Ambiental do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia (UFBA).

O (A) Senhor (a) será convidado a responder a algumas perguntas em relação à forma como o (a) senhor (a) utiliza e trata a água do poço. A entrevista poderá durar no máximo 15 (quinze) minu-

tos. A entrevista será feita em local escolhido pelo (a) senhor (a). O que o (a) senhor (a) falar só vai ser ouvido e lido por mim e pela minha orientadora. Seu nome não será divulgado. Não será coletado sangue, fezes ou urina sua e também não será dado nenhum medicamento para o (a) senhor (a)

Os resultados obtidos serão divulgados para o (a) senhor (a) e outros entrevistados, individualmente, e logo após, na universidade e em revistas que trabalham com esse tema.

Riscos Potenciais, Efeitos Colaterais e Desconforto

Os riscos que podem vir a ocorrer decorrentes deste trabalho é o risco moral e o psicológico, uma vez que a depender dos resultados da coleta pode ficar claro que a sua água do poço não é saudável.

Benefícios para o participante

Há benefício direto para o participante desse estudo uma vez que de posse dos resultados das análises, ficará a seu critério continuar usando ou não a água de poço. Por outro lado, dependendo dos resultados, esta pesquisa servirá de alerta para quem se utiliza de água de poço nesta região.

Compensação

O (A) Senhor (a) não receberá nenhuma compensação para participar desta pesquisa e também não terá nenhuma despesa adicional.

Participação Voluntária/Desistência do Estudo

Sua participação neste estudo é totalmente voluntária, ou seja, o (a) senhor (a) somente participará se quiser.

Após assinar o consentimento, o (a) senhor (a) terá total liberdade de retirá-lo a qualquer momento e deixar de participar do estudo se assim o desejar.

Novas Informações

Quaisquer novas informações que possam afetar a sua segurança ou influenciar a sua decisão de continuar a participação no estudo serão fornecidas ao (a) senhor (a) por escrito. Se o (a) senhor (a) decidir continuar neste estudo, terá que assinar um novo (revisado) Termo de Consentimento informado para documentar seu conhecimento sobre novas informações.

Em Caso de Danos Relacionados à Pesquisa

Em caso de dano pessoal o participante tem direito às indenizações legalmente estabelecidas.

Utilização de Registros Médicos e Confidencialidade

Todas as informações colhidas e os resultados dos testes serão analisados em caráter estritamente científico, mantendo-se a confidencialidade (segredo) do participante a todo o momento, ou seja, em nenhum momento os dados que o identifique serão divulgados, a menos que seja exigido por lei.

Esse termo de consentimento assinado poderá ser inspecionado por agências reguladoras e pelo CEP.

Os resultados desta pesquisa poderão ser apresentados em reuniões ou publicações, contudo, sua identidade não será revelada nessas apresentações.

Quem Devo Entrar em Contato em Caso de Dúvida

Em qualquer etapa do estudo o (a) senhor (a) terá acesso aos profissionais responsáveis pela pesquisa para esclarecimento de eventuais dúvidas. Os responsáveis pelo estudo são a Mestranda Denise dos Santos Monteiro e a Prof. Dr. Tânia Mascarenhas Tavares que poderão ser encontradas no Mestrado em Saúde, Ambiente e Trabalho, na Faculdade de Medicina da Universidade Federal da Bahia, sediada no Terreiro de Jesus, Pelourinho, Cento Histórico ou nos respectivos telefones: (71) 3283.5573 ou (71) 8726.4059 ou (71) 8810-5795 (disponível 24 horas).

Declaração de Consentimento

Concordo em participar do estudo intitulado "AVALIAÇÃO DE RISCO DA EXPOSIÇÃO A HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS PELA ÁGUA E SOLO AO NORTE DA BAÍA DE TODOS OS SANTOS"

Lí e entendi o documento de consentimento e o objetivo do estudo, bem como seus possíveis benefícios e riscos. Tive oportunidade de perguntar sobre o estudo e todas as minhas dúvidas foram esclarecidas. Entendo que estou livre para decidir não participar desta pesquisa. Entendo que ao assinar este documento, não estou abdicando de nenhum de meus direitos legais.

Observação: () Sim ou () Não autorizo a pesquisadora a fazer uso da minha imagem, mediante a utilização de fotos e/ou filmagens, sem que haja a minha identificação na imagem e, de modo restrito a esta pesquisa.

Este documento deverá ser assinado em duas vias, sendo que uma ficará de posse do participante da pesquisa.

Nome do Sujeito de Pesquisa Letra de Forma ou à Máquina

Data

Assinatura do Sujeito de Pesquisa

Nome do Representante Legal do Sujeito de Pesquisa Letra de
Forma ou à Máquina (quando aplicável)

Data

Assinatura do Representante Legal do Sujeito de Pesquisa
(quando aplicável)

Nome da pessoa obtendo o Consentimento

Data

Assinatura da Pessoa Obtendo o Consentimento

Nome do Pesquisador Principal

Data

Assinatura e Carimbo do Pesquisador Principal
