

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
FACULDADE DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS DE RIBEIRÃO PRETO

EDUARDO ANGELINO SAVAZZI

Sugestão de valores de referência de qualidade para os elementos químicos  
cobalto, estanho, fósforo, lítio, molibdênio, níquel, prata, tálio, titânio e vanádio em  
amostras de água subterrânea coletadas nos Aquíferos Bauru e Guarani, conforme

Resolução CONAMA 396

Ribeirão Preto  
2013

EDUARDO ANGELINO SAVAZZI

Sugestão de valores de referência de qualidade para os elementos químicos cobalto, estanho, fósforo, lítio, molibdênio, níquel, prata, tálio, titânio e vanádio em amostras de água subterrânea coletadas nos Aquíferos Bauru e Guarani, conforme Resolução CONAMA 396

Tese de Doutorado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Toxicologia para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Toxicologia

Orientadora: Profa. Dra. Danielle Palma de Oliveira

Versão corrigida da Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós – Graduação em Toxicologia em 17.10.2013. A versão original encontra se disponível na Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto / USP.

Ribeirão Preto  
2013

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Savazzi, Eduardo Angelino

Sugestão de valores de referência de qualidade para os elementos químicos cobalto, estanho, fósforo, lítio, molibdênio, níquel, prata, tálio, titânio e vanádio em amostras de água subterrânea coletadas nos Aquíferos Bauru e Guarani, conforme Resolução CONAMA 396. Ribeirão Preto, 2013.

125 p. : il. ; 30 cm

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Ciência Farmacêuticas de Ribeirão Preto/USP. Área de concentração: Toxicologia.

Orientador: Oliveira, Danielle Palma.

1. Aquífero Bauru. 2. Aquífero Guarani. 3. Metais. 4 Valores de Referência de Qualidade.

## FOLHA DE APROVAÇÃO

Nome: SAVAZZI, Eduardo Angelino

Título: Sugestão de valores de referência de qualidade para os elementos químicos cobalto, estanho, fósforo, lítio, molibdênio, níquel, prata, tálio, titânio e vanádio em amostras de água subterrânea coletadas nos Aquíferos Bauru e Guarani, conforme Resolução CONAMA 396.

Tese de Doutorado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Toxicologia para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Aprovado em:

### Banca Examinadora

Prof. Dr. \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_ Assinatura: \_\_\_\_\_

Prof. Dr. \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_ Assinatura: \_\_\_\_\_

Prof. Dr. \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_ Assinatura: \_\_\_\_\_

Prof. Dr. \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_ Assinatura: \_\_\_\_\_

Prof. Dr. \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_ Assinatura: \_\_\_\_\_

## **Dedicatória**

A minha esposa Rosa Maria e a minha filha Laura.  
A estrela - guia e o raio de luz que me inspiram.

## **Agradecimentos**

Agradeço a Deus e a meus pais.

Ao grande e ao verdadeiro amor de minha vida. A minha esposa Rosa Maria e a minha filha Laura, pelo apoio e incentivo.

À minha orientadora e amiga Professora Doutora Danielle Palma de Oliveira.

Aos Coordenadores, aos Professores e aos Funcionários do Programa de Pós-Graduação em Toxicologia da Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto da USP.

Meus agradecimentos especiais aos amigos do Setor de Águas Subterrâneas e do Solo da CETESB, a Rosângela Pacini Modesto, Geraldo Gilson de Camargo, Mara Magalhaes Gaeta Lemos e Fabiano Fernandes Tofolli pela análise crítica para melhoria na conclusão deste trabalho.

Ao amigo, o Engenheiro Otavio Okano, por todo apoio e incentivo ao longo de toda minha carreira profissional na CETESB.

Aos funcionários da Divisão de Laboratório de Ribeirão Preto da CETESB, Adib Seba, André Fernando Ditondo Micas, Benedito Alves de Queiroz, Diego Carrijo Soares, Fátima Aparecida Bogas, Frederico Marcos Monte Alegre, Joaquim Pinto, Luiz Antônio Bataglião, Maria Tereza Alves Pupo Luppi, Maristela Rodini Luiz Ferraz, Mateus Spinelli da Silva, Valter Borges de Resende e Walter Sidney Caetano Furio.

Agradeço a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB e a Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo.

## RESUMO

SAVAZZI, E.A. **Sugestão de valores de referência de qualidade para os elementos químicos cobalto, estanho, fósforo, lítio, molibdênio, níquel, prata, tálio, titânio e vanádio em amostras de água subterrânea coletadas nos Aquíferos Bauru e Guarani, conforme Resolução CONAMA 396.** 2013. 135f. Tese (Doutorado). Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto – Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2013.

Os metais são encontrados em todos os organismos vivos, sendo responsáveis por diversas funções e suas deficiências podem comprometer diversas funções biológicas, Mas, quando presentes em concentrações excessivas podem causar efeitos deletérios, modificando uma população ou um conjunto de espécies dentro de um ecossistema. O aquífero Bauru é predominantemente freático e grande parte do aquífero Guarani estudado neste trabalho localiza-se na sua faixa aflorante. Portanto apresentam vulnerabilidade alta, mostrando-se expostos ao risco de degradação antropogênicas, seja por atividades agrícolas ou uso do solo sem critérios em relação as suas aptidões. Os objetivos desse trabalho foram a validação da técnica de análise dos elementos químicos cobalto, estanho, fósforo, lítio, molibdênio, níquel, prata, tálio, titânio e vanádio por espectrometria de emissão atômica com plasma (ICP-OES) com nebulizador ultrassônico acoplado, avaliação da presença desses elementos em amostras coletadas nos aquíferos Bauru e Guarani, visando propor valores de referência para os elementos em estudo. Foram avaliados 57 e 34 pontos de coleta, respectivamente nos aquíferos Bauru e Guarani, em 88 municípios no Estado de São Paulo, em quatro campanhas distintas. As análises efetuadas nos pontos de coleta dos Aquíferos Bauru e Guarani, nas quatro campanhas de coleta (março e setembro de 2010 e 2011) apresentaram concentrações menores que o Limite de Quantificação do Método para os elementos químicos cobalto, estanho, molibdênio, prata, tálio e titânio. Para esses elementos químicos sugere-se que o Valor de Referência de Qualidade seja a metade do Limite de Quantificação do Método. Para os metais lítio e níquel não houve diferenças significativas nos resultados obtidos para a maioria dos pontos de coleta sendo que os valores das concentrações máximas e mínimas encontradas são próximas ao terceiro quartil calculado. A presença de vanádio nos poços cujas concentrações encontradas foram acima de  $50\mu.L^{-1}$  deve ser avaliada de forma mais criteriosa para verificar se há tendência de aumento de concentração. Existe uma variação significativa nas concentrações de fósforo encontradas nos Aquíferos Bauru e Guarani. É necessário investigar a origem deste elemento químico, se é natural ou antrópica, a fim de propor ações de controle, bem como a gestão de recursos hídricos.

Palavras chaves: Aquífero Bauru, Aquífero Guarani, Metais, Valores de Referência de Qualidade.

## ABSTRACT

**SAVAZZI, E.A. Suggestion of Reference Quality Values for the chemical elements cobalt, tin, phosphorus, lithium, molybdenum, nickel, silver, thallium, titanium and vanadium in groundwater samples collected from Bauru and Guarani Aquifer according to 396 CONAMA Resolution. 2013. 135f. Thesis (Doutoral). Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto – Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2013.**

Metals are found in all living organisms and are responsible for various vital functions and its deficiencies can impair biological functions, but, when present in excessive concentrations can cause deleterious effects on human health or a group of species in an ecosystem. In the present work, we studied the Bauru aquifer that is predominantly freatic and a region of the Guarani Aquifer located in a strip outcropping. Considering that, these water bodies are vulnerable, being exposed to the risk of anthropogenic degradation, due to both agricultural activities and the use of land without criteria. The objectives of this study were to validate the technique for analysis of the chemical elements cobalt, tin, phosphorus, lithium, molybdenum, nickel, silver, thallium, titanium and vanadium using Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-OES) with ultrasonic nebulizer; to determine the presence of these elements in samples collected from Bauru and Guarani aquifers and finally, we aimed to propose the Reference Quality Values (RQVs) for each chemical, based on our results. We analyzed 57 and 34 water samples collected from Bauru and Guarani aquifers, respectively, in a total of 88 municipalities in the State of São Paulo, in four distinct periods (March and September 2010 and 2011). Our results showed that the concentrations of the chemicals cobalt, tin, molybdenum, silver, thallium and titanium were below to the quantification limit of the method in all samples collected. For the metals lithium and nickel there were no significant differences between the results collected from the most sites, and the maximum and minimum concentrations are found near the third quartile calculated. The concentration of vanadium in the aquifer water samples was higher than  $50\mu\text{g.L}^{-1}\text{V}$  and we suggested that this concentration should be carefully evaluated, in order to verify an increase tendency. We detected a significant variation in phosphorus concentration found in Bauru and Guarani aquifers. So, we also suggested that the origin of this chemical should be investigated to determine if it is natural or anthropogenic in order to propose control actions, as well as the management of water resources.

Keywords: Bauru Aquifer, Guarani Aquifer, Metals, Reference Quality Values.



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b>	Uso de águas subterrâneas para abastecimento público no Estado de São Paulo.....	04
<b>Figura 2</b>	Mapa dos Aquíferos do Estado de São Paulo.....	06
<b>Figura 3</b>	Mapa das Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos - UGRHIs do Estado de São Paulo .....	34
<b>Figura 4</b>	Localização dos pontos de amostragem da UGRHI 4 - Pardo.....	36
<b>Figura 5</b>	Localização dos pontos de amostragem da UGRHI 8 – Sapucaí / Grande .....	38
<b>Figura 6</b>	Localização dos pontos de amostragem da UGRHI 9 – Mogi - Guaçu .	40
<b>Figura 7</b>	Localização dos pontos de amostragem da UGRHI 12 – Baixo Pardo / Grande .....	42
<b>Figura 8</b>	Localização dos pontos de amostragem da UGRHI 13 – Tietê / Jacaré .....	44
<b>Figura 9</b>	Localização dos pontos de amostragem da UGRHI 15 – Turvo / Grande .....	46
<b>Figura 10</b>	Localização dos pontos de amostragem da UGRHI 16 – Tietê / Batalha .....	48
<b>Figura 11</b>	Localização dos pontos de amostragem da UGRHI 17 – Médio Paranapanema.....	50
<b>Figura 12</b>	Localização dos pontos de amostragem da UGRHI 18 – São José dos Dourados.....	52
<b>Figura 13</b>	Localização dos pontos de amostragem da UGRHI 19 – Baixo Tietê...	54
<b>Figura 14</b>	Localização dos pontos de amostragem da UGRHI 20 – Aguapeí .....	56
<b>Figura 15</b>	Localização dos pontos de amostragem da UGRHI 21 – Peixe.....	58
<b>Figura 16:</b>	Localização dos pontos de amostragem da UGRHI 22 – Pontal do Paranapanema.....	60
<b>Figura 17</b>	Gráfico ilustrando o Limite de Quantificação do Método para o elemento químico Estanho.....	67

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b>	Municípios da UGRHI 4 – Pardo, aonde foram coletadas as amostras, nos meses de março e setembro de 2010 e 2011.....	35
<b>Tabela 2</b>	Municípios da UGRHI 8 – Sapucaí / Grande, aonde foram coletadas as amostras, nos meses de março e setembro de 2010 e 2011 .....	37
<b>Tabela 3</b>	Municípios da UGRHI 9 – Mogi - Guaçu, aonde foram coletadas as amostras, nos meses de março e setembro de 2010 e 2011.....	39
<b>Tabela 4</b>	Município da UGRHI 12 – Baixo Pardo / Grande, aonde foram coletadas as amostras, nos meses de março e setembro de 2010 e 2011 .....	41
<b>Tabela 5</b>	Municípios da UGRHI 13 – Tietê / Jacaré, aonde foram coletadas as amostras, nos meses de março e setembro de 2010 e 2011 .....	43
<b>Tabela 6</b>	Municípios da UGRHI 15 – Turvo / Grande, aonde foram coletadas as amostras, nos meses de março e setembro de 2010 e 2011.....	45
<b>Tabela 7</b>	Municípios da UGRHI 16 – Tietê / Batalha, aonde foram coletadas as amostras, nos meses de março e setembro de 2010 e 2011.....	47
<b>Tabela 8</b>	Municípios da UGRHI 17 – Médio Paranapanema, aonde foram coletadas as amostras, nos meses de março e setembro de 2010 e 2011 .....	49
<b>Tabela 9</b>	Municípios da UGRHI 18 – São José dos Dourados, aonde foram coletadas as amostras, nos meses de março e setembro de 2010 e 2011 .....	51
<b>Tabela 10</b>	Municípios da UGRHI 19 – Baixo Tietê, aonde foram coletadas as amostras, nos meses de março e setembro de 2010 e 2011.....	53
<b>Tabela 11</b>	Municípios da UGRHI 20 – Aguapeí, aonde foram coletadas as amostras, nos meses de março e setembro de 2010 e 2011.....	55
<b>Tabela 12</b>	Municípios da UGRHI 21 – Peixe, aonde foram coletadas as amostras, nos meses de março e setembro de 2010 e 2011.....	57
<b>Tabela 13</b>	Municípios da UGRHI 22 – Pontal do Paranapanema aonde foram coletadas as amostras, nos meses de março e setembro de 2010 e 2011 .....	59
<b>Tabela 14</b>	Concentração da solução estoque para preparo da solução padrão de recuperação .....	62
<b>Tabela 15</b>	Preparação das soluções padrão de Co e V para curva de calibração.....	63
<b>Tabela 16</b>	Preparação das soluções padrão de controle de Co, Sn, P, Li, Mo, Ni, Ag, Tl, Ti e V para curva de calibração .....	63
<b>Tabela 17</b>	Limite de Quantificação do Método para os elementos Cobalto, Estanho, Fósforo, Lítio, Molibdênio, Níquel, Prata, Tálcio, Titânio e Vanádio .....	66

<b>Tabela 18</b>	Resultado do cálculo do 3º quartil para o Aquífero Bauru para os elementos Cobalto, Estanho, Fósforo, Lítio, Molibdênio, Níquel, Prata, Tálcio, Titânio e Vanádio nas campanhas dos meses de março e setembro dos anos de 2010 e 2011 .....	69
<b>Tabela 19</b>	Resultado do cálculo do 3º quartil para o Aquífero Guarani para os elementos Cobalto, Estanho, Fósforo, Lítio, Molibdênio, Níquel, Prata, Tálcio, Titânio e Vanádio nas campanhas dos meses de março e setembro dos anos de 2010 e 2011 .....	69
<b>Tabela 20</b>	Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de março/2010 na UGRHI 4 - Pardo .....	93
<b>Tabela 21</b>	Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de março/2011 na UGRHI 4 – Pardo .....	94
<b>Tabela 22</b>	Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de setembro/2010 na UGRHI 4 – Pardo .....	94
<b>Tabela 23</b>	Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de setembro/2011 na UGRHI 4 – Pardo .....	95
<b>Tabela 24</b>	Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de março/2010 na UGRHI 8 – Sapucaí / Grande.....	96
<b>Tabela 25</b>	Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de março/2011 na UGRHI 8 – Sapucaí / Grande.....	96
<b>Tabela 26</b>	Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de setembro/2010 na UGRHI 8 – Sapucaí / Grande.....	97
<b>Tabela 27</b>	Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de setembro/2011 na UGRHI 8 – Sapucaí / Grande.....	97
<b>Tabela 28</b>	Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de março/2010 na UGRHI 9 – Mogi-Guaçu .....	98
<b>Tabela 29</b>	Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de março/2011 na UGRHI 9 – Mogi-Guaçu .....	98
<b>Tabela 30</b>	Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de setembro/2010 na UGRHI 9 – Mogi-Guaçu .....	99
<b>Tabela 31</b>	Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de setembro/2011 na UGRHI 9 – Mogi-Guaçu .....	99
<b>Tabela 32</b>	Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de março/2010 na UGRHI 12 – Baixo Pardo / Grande.....	100
<b>Tabela 33</b>	Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de março/2011 na UGRHI 12 – Baixo Pardo / Grande.....	100
<b>Tabela 34</b>	Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de setembro/2010 na UGRHI 12 – Baixo Pardo / Grande.....	100
<b>Tabela 35</b>	Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de setembro/2011 na UGRHI 12 – Baixo Pardo / Grande.....	100
<b>Tabela 36</b>	Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de março/2010 na UGRHI 13 – Tietê / Jacaré .....	101

<b>Tabela 37</b>	Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de março/2011 na UGRHI 13 – Tietê / Jacaré .....	102
<b>Tabela 38</b>	Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de setembro/2010 na UGRHI 13 – Tietê / Jacaré .....	103
<b>Tabela 39</b>	Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de setembro/2011 na UGRHI 13 – Tietê / Jacaré .....	104
<b>Tabela 40</b>	Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de março/2010 na UGRHI 15 – Turvo / Grande.....	105
<b>Tabela 41</b>	Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de março/2011 na UGRHI 15 – Turvo / Grande.....	106
<b>Tabela 42</b>	Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de setembro/2010 na UGRHI 15 – Turvo / Grande .....	107
<b>Tabela 43</b>	Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de setembro/2011 na UGRHI 15 – Turvo e Grande.....	108
<b>Tabela 44</b>	Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de março/2010 na UGRHI 16 – Tietê / Batalha.....	109
<b>Tabela 45</b>	Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de março/2011 na UGRHI 16 – Tietê / Batalha.....	109
<b>Tabela 46</b>	Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de setembro/2010 na UGRHI 16 – Tietê / Batalha.....	110
<b>Tabela 47</b>	Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de setembro/2011 na UGRHI 16 – Tietê e Batalha.....	110
<b>Tabela 48</b>	Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de março/2010 na UGRHI 17 – Médio Paranapanema.....	111
<b>Tabela 49</b>	Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de março/2011 na UGRHI 17 – Médio Paranapanema.....	111
<b>Tabela 50</b>	Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de setembro/2010 na UGRHI 17 – Médio Paranapanema.....	111
<b>Tabela 51</b>	Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de setembro/2011 na UGRHI 17 – Médio Paranapanema.....	111
<b>Tabela 52</b>	Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de março/2010 na UGRHI 18 – São José dos Dourados.....	112
<b>Tabela 53</b>	Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de março/2011 na UGRHI 18 – São José dos Dourados.....	112
<b>Tabela 54</b>	Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de setembro/2010 na UGRHI 18 – São José dos Dourados.....	113
<b>Tabela 55</b>	Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de setembro/2011 na UGRHI 18 – São José dos Dourados.....	113
<b>Tabela 56</b>	Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de março/2010 na UGRHI 19 – Baixo Tietê.....	114

<b>Tabela 57</b>	Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de março/2011 na UGRHI 19 – Baixo Tietê .....	114
<b>Tabela 58</b>	Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de setembro/2010 na UGRHI 19 – Baixo Tietê .....	115
<b>Tabela 59</b>	Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de setembro/2011 na UGRHI 19 – Baixo Tietê .....	115
<b>Tabela 60</b>	Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de março/2010 na UGRHI 20 – Aguapeí.....	116
<b>Tabela 61</b>	Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de março/2011 na UGRHI 20 – Aguapeí.....	117
<b>Tabela 62</b>	Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de setembro/2010 na UGRHI 20 – Aguapeí.....	118
<b>Tabela 63</b>	Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de setembro/2011 na UGRHI 20 – Aguapeí.....	119
<b>Tabela 64</b>	Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de março/2010 na UGRHI 21 – Peixe .....	120
<b>Tabela 65</b>	Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de março/2011 na UGRHI 21 – Peixe .....	121
<b>Tabela 66</b>	Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de setembro/2010 na UGRHI 21 – Peixe .....	122
<b>Tabela 67</b>	Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de setembro/2011 na UGRHI 21 – Peixe .....	123
<b>Tabela 68</b>	Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de março/2010 na UGRHI 22 – Pontal do Paranapanema .....	124
<b>Tabela 69</b>	Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de março/2011 na UGRHI 22 – Pontal do Paranapanema .....	124
<b>Tabela 70</b>	Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de setembro/2010 na UGRHI 22 – Pontal do Paranapanema .....	125
<b>Tabela 71</b>	Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de setembro/2011 na UGRHI 22 – Pontal do Paranapanema .....	125

**LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS**

<b>ATSDR</b>	Agency for Toxic Substances e Disease Registry
<b>CAS</b>	Chemical Abstracts Service
<b>CCD</b>	Charge Couped Device
<b>CETESB</b>	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
<b>CONAMA</b>	Conselho Nacional do Meio Ambiente
<b>DAE</b>	Departamento e Água e Esgoto
<b>DAEE</b>	Departamento de Águas e Energia Elétrica
<b>DAEM</b>	Departamento de Água e Esgoto de Marília
<b>DAERP</b>	Departamento de Água e Esgotos de Ribeirão Preto
<b>DER</b>	Departamento de Estrada de Rodagem
<b>DOU</b>	Diário Oficial da União
<b>EPA</b>	Environmental Protection Agency
<b>EUA</b>	Estados Unidos da América
<b>IARC</b>	Internacional Agency for Research on Cancer
<b>IBGE</b>	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
<b>ICP</b>	Espectrometria de Emissão Atômica
<b>INMETRO</b>	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
<b>LDM</b>	Limite de Detecção do Método
<b>LQA</b>	Limite de Quantificação da Amostra
<b>LQM</b>	Limite de Quantificação do Método
<b>LQP</b>	Limite de Quantificação Praticável
<b>NIST</b>	National Institute of Standards and Technology
<b>OMS</b>	Organização Mundial da Saúde
<b>ONU</b>	Organização das Nações Unidas
<b>PVC</b>	Polivinilo de cloreto
<b>SABESP</b>	Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo
<b>UGRHI</b>	Unidade de Gerenciamento de Recursos Hidrográficos
<b>VMP</b>	Valor Máximo Permitido
<b>VRQ</b>	Valor de Referência de Qualidade

## SUMÁRIO

RESUMO.....	i
ABSTRACT .....	ii
LISTA DE FIGURAS.....	iii
LISTA DE TABELAS.....	iv
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS.....	viii
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Aquífero Bauru .....</b>	<b>6</b>
<b>1.2 Aquífero Guarani .....</b>	<b>7</b>
<b>1.3 Resolução CONAMA 396.....</b>	<b>9</b>
<b>1.4 Principais Características dos Elementos Químicos.....</b>	<b>11</b>
<b>1.4.1 Cobalto.....</b>	<b>13</b>
<b>1.4.2 Estanho.....</b>	<b>15</b>
<b>1.4.3 Fósforo.....</b>	<b>16</b>
<b>1.4.4 Lítio.....</b>	<b>16</b>
<b>1.4.5 Molibdênio.....</b>	<b>17</b>
<b>1.4.6 Níquel.....</b>	<b>18</b>
<b>1.4.7 Prata.....</b>	<b>19</b>
<b>1.4.8 Tálho.....</b>	<b>20</b>
<b>1.4.9 Titânio.....</b>	<b>21</b>
<b>1.4.10 Vanádio.....</b>	<b>21</b>
<b>1.5 Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado - ICP OES .....</b>	<b>22</b>
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>26</b>
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>28</b>
<b>3.1 Material.....</b>	<b>28</b>
<b>3.2 Método Analítico.....</b>	<b>29</b>
<b>3.3 Controle de Qualidade Analítica .....</b>	<b>29</b>
<b>3.3.1 Brancos.....</b>	<b>29</b>
<b>3.3.2 Limite de Quantificação do Método.....</b>	<b>29</b>
<b>3.3.3 Linearidade.....</b>	<b>30</b>

3.3.4	<i>Padrões de Controle</i> .....	30
3.3.5	<i>Padrão de Verificação da Calibração</i> .....	30
3.3.6	<i>Duplicata</i> .....	31
3.3.7	<i>Recuperação</i> .....	31
3.4	Coleta e Preservação de Amostras.....	31
3.4.1	<i>Preparo do Material de Coleta</i> .....	31
3.4.2	<i>Amostragem</i> .....	32
3.5	Descrição das Unidades de Gerenciamento de Recursos Hidrográficos (UGRHI) Utilizadas para Seleção dos Pontos de Coleta .....	33
3.6	Método Analítico.....	61
4	RESULTADOS.....	66
4.1	Limites de Quantificação do Método: Cobalto, Estanho, Fósforo, Lítio, Molibdênio, Níquel, Prata, Tálcio, Titânio e Vanádio.....	66
4.2	Linearidade .....	67
4.3	Resultados das Análises das Amostras de Água .....	68
4.3.1	<i>UGRHI 4 - Pardo</i> .....	70
4.3.2	<i>UGRHI 8 – Sapucaí / Grande</i> .....	70
4.3.3	<i>UGRHI 9 – Mogi-Guaçu</i> .....	70
4.3.4	<i>UGRHI 12 – Baixo Pardo e Grande</i> .....	71
4.3.5	<i>UGRHI 13 – Tietê / Jacaré</i> .....	71
4.3.6	<i>UGRHI 15 – Turvo e Grande</i> .....	71
4.3.7	<i>UGRHI 16 – Tiête e Batalha</i> .....	72
4.3.8	<i>UGRHI 17 – Médio Paranapanema</i> .....	72
4.3.9	<i>UGRHI 18 – São José dos Dourados</i> .....	72
4.3.10	<i>UGRHI 19 – Baixo Tiête</i> .....	72
4.3.11	<i>UGRHI 20 – Aguapeí</i> .....	72
4.3.12	<i>UGRHI 21 – Peixe</i> .....	73
4.3.13	<i>UGRHI 22 – Pontal do Paranapanema</i> .....	73
5	DISCUSSÃO .....	75
6	CONCLUSÕES .....	85
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	87



**8 APÉNDICE.....93**

## ***INTRODUÇÃO***

---

## 1 INTRODUÇÃO

A humanidade desde sempre e talvez por todo o sempre, ao olhar para o espaço infinito onde se movem os astros, procura reposta a seguinte pergunta: Estamos sozinhos no universo?

Ao longo de nossa história esse assunto foi discutido de diversas formas, no campo filosófico, religioso e científico. Nos últimos cinquenta anos, agências espaciais dos Estados Unidos da América, Japão, Europa e da extinta União Soviética, desenvolveram diversos projetos de exploração a outros planetas do nosso sistema solar. Para o planeta Marte foram cerca de 40 missões, onde a primeira deu-se no ano de 1960 - *korabl 4* e, a mais recente, no ano de 2011 - *Mars Science Laboratory* (NATIONAL AERONAUTICS AND SPACE ADMINISTRATION [NASA], 2012a).

Os objetivos da missão *Mars Science Laboratory* são a coleta de solo e de rochas marcianas para analisá-las, em busca da presença de compostos orgânicos, de condições ambientais e a busca por vestígios da presença de água, mesmo que num passado remoto, que podem ter proporcionado o surgimento de vida microbiana no presente ou no passado (NASA, 2012b).

Uma série de fatores, como por exemplo, temperatura, pressão atmosférica, presença de luz, proporcionaram o surgimento da vida, a evolução e a busca pela perpetuação das espécies, tal qual a conhecemos na Terra, mas a presença de água é um pré-requisito fundamental. Portanto, onde houver água, ao menos em teoria, existe a probabilidade de haver vida (NASA, 2012b).

Frente ao exposto, é clara a importância da água para a sobrevivência das espécies. A produção desse recurso com qualidade adequada e segura para ingestão é o mais importante fator que contribui para a diminuição da mortalidade e morbidade em países em desenvolvimento (LEEuwEN, 2000).

Como a totalidade da população humana necessita ingerir água para manutenção da vida, o abastecimento de água de qualidade é um assunto de alta prioridade para a proteção da saúde e bem-estar dos seres humanos (LEEuwEN, 2000).

A má qualidade da água representa uma grande ameaça para a saúde humana. Doenças diarreicas são responsáveis por um crescimento de cerca de 4,1% da carga DALY (*Disability Adjusted Life Years*) global de doenças e, segundo a

Organização Mundial da Saúde (OMS), levam a morte de cerca de 1,8 milhões de pessoas por ano no mundo. Estima-se que cerca de 88% deste cenário é atribuído a má qualidade da água para consumo humano e afeta principalmente crianças nos países em desenvolvimento onde uma quantidade significativa de doenças poderia ser evitada, principalmente nos países em desenvolvimento, se a população tivesse maior acesso a água potável, instalações sanitárias adequadas e melhores práticas de higiene (WORLD HEALTH ORGANIZATION [WHO], 2012).

Em suas orientações sobre a qualidade da água potável, a OMS define como água potável a água utilizada para todos os fins domésticos habituais, incluindo consumo, banho e preparo de alimentos. Isso implica que as exigências quanto a qualidade da água devem ser aplicadas em relação a todos esses usos, e não apenas em relação ao consumo (WHO, 2012).

Dessa forma a água potável não pode representar nenhum risco significativo para a saúde ao longo da vida, incluindo as sensibilidades que podem ocorrer nas diferentes fases da vida, como por exemplo, crianças, idosos e pessoas debilitadas, especialmente quando se vive em condições insalubres (WHO, 2011).

As preocupações associadas às substâncias químicas na água potável que afetam a saúde diferem daquelas associadas a contaminação microbológica, pois as substâncias químicas podem causar efeitos adversos a saúde após períodos prolongados de exposição. Considerando os recursos hídricos, há poucas substâncias químicas que podem ocasionar efeitos adversos à saúde com uma única exposição, exceto devido a uma contaminação acidental em um sistema de abastecimento de água. Além disso, em muitos casos a experiência nos mostra que tais incidentes alteram o sabor, o odor e a aparência da água, tornando-a intragável, reduzindo o risco de exposição. A maioria das substâncias químicas presentes em água para consumo humano é de interesse para a saúde após a exposição durante anos e como regra geral, a contaminação na água ocorre progressivamente, por exemplo, a contaminação da água subterrânea proveniente de aterros sanitários por processo de lixiviação (WHO, 2011).

A presença de muitas substâncias químicas em água potável e sua exposição prolongada, podem causar efeitos adversos a saúde humana. A Portaria 2914 do Ministério da Saúde de 12 de dezembro de 2011, que dispõe sobre padrão de potabilidade da água para consumo humano, atribui valores máximos permitidos a 92 substâncias químicas que trazem risco a saúde, ou que podem alterar as

propriedades organolépticas da água (BRASIL, 2011). No entanto, este número de substâncias químicas é muito pequeno em relação a quantidade de substâncias que podem, contaminar a água, provenientes de várias fontes (BRASIL, 2011).

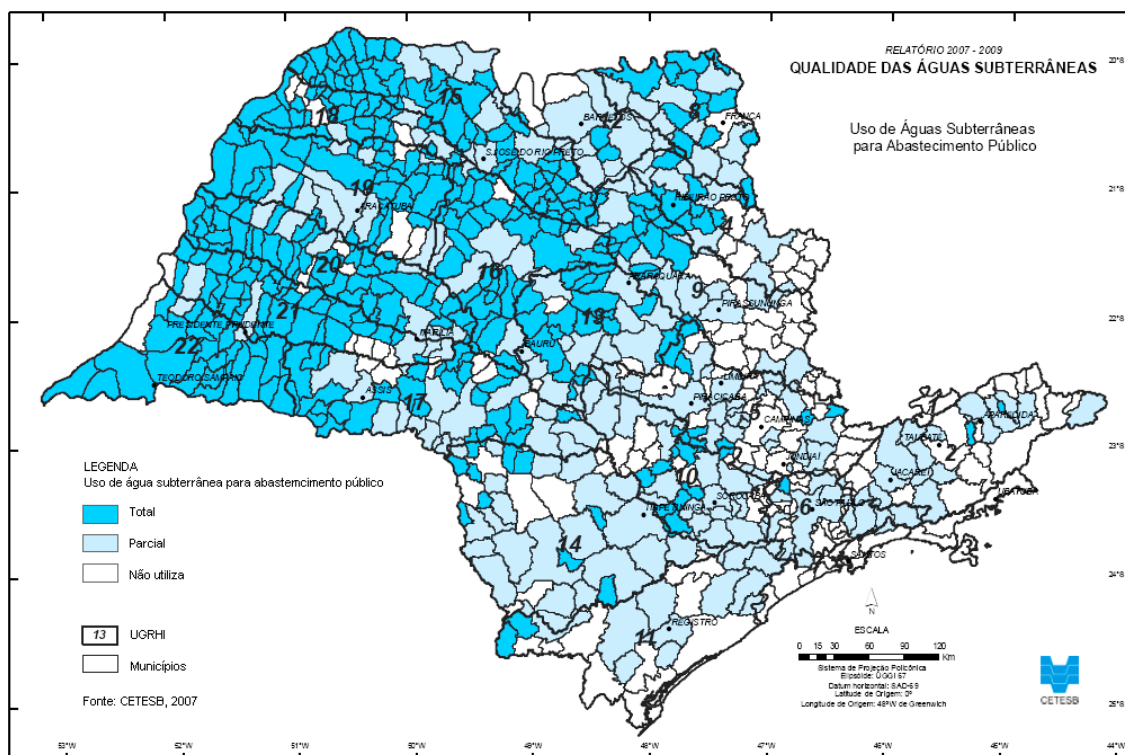
Os seres humanos tem conhecimento sobre as águas subterrâneas há milhares de anos. Segundo a Bíblia, Genesis 7:11, sobre o dilúvio, cita: “No ano seiscentos da vida de Noé, no segundo mês, no décimo sétimo dia do mês, romperam-se naquele dia todas as fontes do grande abismo, e abriram se as barreiras dos céus.” Êxodo 20:04, entre suas diversas referências sobre a água e poços: “Não farás para ti imagem esculpida, nem figura alguma do que há em cima no céu, nem em baixo na terra, nem nas águas debaixo da terra.” Diversas crônicas antigas mostram que os humanos tem conhecimento, desde há muito tempo, de que há uma grande quantidade de água no subsolo, mas somente nas últimas décadas é que os cientistas aprenderam a calcular a quantidade de água existente nos aquíferos e a estudar o seu vasto potencial para uso (HOGAN et al.,2012).

Do volume total de água existente no mundo, somente 2,5% é água doce, e desta porcentagem, cerca de 98% estão disponíveis no subsolo, ou seja, aproximadamente 10 quatrilhões de metros cúbicos, sendo mais de 111 trilhões de metros cúbicos só no Brasil (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS [ANA], 2006, COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO [CETESB], 2004, COMPANHIA DE SANEAMENTO BÁSICO DO ESTADO DE SÃO PAULO [SABESP], 2006). Assim, nosso País encontra-se em posição privilegiada, pois detém aproximadamente 12% da reserva mundial em seu território, dentre os quais 80% estão na Bacia Amazônica e 1,6% no Estado de São Paulo (SABESP, 2006).

Devido ao mau uso deste recurso hídrico, o problema de escassez de água de qualidade para uso humano já se manifesta. De acordo com a Organização das Nações Unidas (ONU) em 2025, cerca de 2,7 bilhões de pessoas, em todo o mundo, enfrentarão a falta d'água se as populações continuarem a tratá-la como um bem inesgotável (ANA, 2006).

Para o desenvolvimento sustentável do Estado de São Paulo, como prevê a Constituição Estadual, o recurso hídrico subterrâneo torna-se de importância estratégica. De acordo com a Secretaria de Estado do Meio Ambiente de São Paulo (SMA), dos 645 municípios do Estado de São Paulo, 200 são abastecidos por água superficial para abastecer 13 milhões e 350 mil habitantes, enquanto que 310 municípios usam exclusivamente água subterrânea para suprir uma população de 3

milhões 140 mil pessoas. Os 135 municípios restantes realizam um misto de captação superficial e subterrânea para abastecer 18,5 milhões de habitantes (figura 1) (CETESB, 2004). Desta forma, as águas subterrâneas vêm assumindo importância como fontes de abastecimento público, industrial e agrícola (CETESB, 2004), sendo que atualmente, mais da metade da água de abastecimento público no Brasil provem das reservas subterrâneas (ANA, 2006).



**Figura 1:** Uso de águas subterrâneas para abastecimento público no Estado de São Paulo (Fonte: CETESB, 2009).

Fica assim evidente a importância de proteção desse recurso. Considerando que só é possível proteger o que se conhece, torna-se necessário o conhecimento sobre a qualidade natural das águas subterrâneas e identificação de possíveis riscos de contaminação. Isto é obtido a partir de um monitoramento executado de forma racional e planejada.

Sabe-se que a qualidade natural das águas subterrâneas está intimamente correlacionada à interação com a rocha que constitui o aquífero, ou seja, a formação geológica capaz de armazenar e transmitir água. Já o armazenamento de água nos aquíferos está muito relacionado ao ciclo hidrológico. Assim, as águas de chuvas,

neblinas, neves e geadas fluem lentamente pelos poros das rochas formando e realimentando os aquíferos (CETESB, 2009).

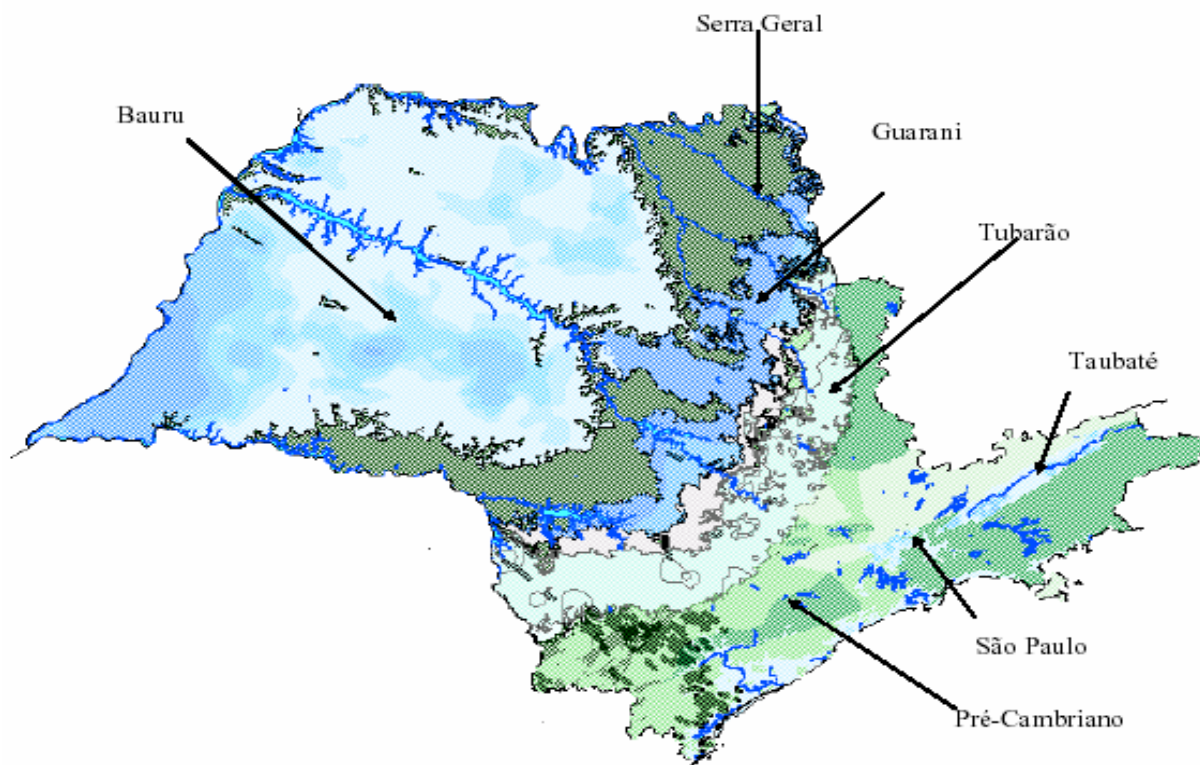
Alterações climáticas interferem diretamente no ciclo hidrológico, alterando o regime pluviométrico e a evapotranspiração e, como consequência, influenciando o processo de recarga dos aquíferos, podendo aumentar ou diminuir os recursos disponíveis. Nesse contexto as águas subterrâneas tem um papel fundamental, pois os aquíferos podem fornecer água por um longo período de estiagem e aumento da demanda, em função do crescimento populacional e desenvolvimento do país (HIRATA; CONICELLI; 2012).

Segundo HIRATA e CONICELLI (2012) as alterações climáticas poderão causar num futuro próximo, em 2050, uma severa redução da recarga nos aquíferos brasileiros. Cerca de 70% na região nordeste (comparados com 2010) e, de 30 a 70%, na região norte. Nas regiões sul e sudeste, devido ao aumento da precipitação pluviométrica, os valores de recarga relativa terão um acréscimo entre 30 a 100%. Um outro impacto esperado é o aumento da demanda no uso de água subterrânea para uso público e privado devido a diminuição da disponibilidade de águas superficiais.

Infelizmente, no Brasil as pesquisas referentes à presença de substâncias com potenciais tóxicos em água subterrânea são descontinuadas e inconsistentes. Os dados que são gerados diariamente, por ocasião da execução de qualquer obra, com finalidade de pesquisar ou captar água subterrânea, poderiam conter informações técnicas preciosas e reais, tanto sobre os aspectos geológicos das camadas de rochas existentes, como das características físico-químicas das águas. Porém, estes dados estão pulverizados e, de certa forma, indisponibilizados nas diversas empresas privadas e órgãos de governo (SABESP, 2006). Assim, para a correta gestão deste recurso hídrico são necessários esforços para a obtenção de dados relativos a presença de diferentes compostos químicos na água.

A água subterrânea que abastece o Estado de São Paulo é proveniente de sete aquíferos principais: Bauru, Serra Geral, Guarani, Tubarão, Taubaté, São Paulo e Pré-Cambriano, devendo ser ainda mencionado o Aquífero Litorâneo, conforme apresenta a Figura 2.

Neste trabalho foram analisadas amostras de água subterrânea coletadas em poços que captam nos aquíferos Bauru e Guarani, motivo pelo qual foi dada maior ênfase a estes reservatórios.



**Figura 2:** Mapa dos Aquíferos do Estado de São Paulo (Fonte: SÃO PAULO, 2005).

### 1.1 Aquífero Bauru

A grande importância do aquífero Bauru (Figura 2), como manancial para o Estado de São Paulo é devido a sua extensa ocupação, aproximadamente 42% da área do Estado, ocupando a metade oeste do território, com área aproximada de 96.880 Km<sup>2</sup>. Os limites no Estado são: a norte o rio Grande, a sul o rio Paranapanema e áreas de afloramento da Formação Serra Geral, que o delimitam também a leste e a oeste e noroeste o rio Paraná (SÃO PAULO, 2005).

Sua espessura média saturada, ou seja, a zona que apresenta os poros completamente preenchidos com água é de 75 metros, sendo que sua espessura máxima chega a 300 metros no Planalto Residual de Marília e, nas regiões de São José do Rio Preto e Presidente Prudente, com espessura saturada de 100 a 200 metros. Ao longo do rio Santo Anastácio até o rio Paraná a espessura máxima está



entre 150 a 230 metros. Nos divisores do rio Aguapeí e Peixe a espessura média é de 100 metros (SÃO PAULO, 2005).

Por ser um aquífero predominantemente freático, a pressão d'água está em equilíbrio com a pressão atmosférica, ou seja, ocorre de forma livre se comunicando livremente com as camadas superiores e até mesmo com a atmosfera. Assim a recarga é feita por precipitação pluvial, por meio da infiltração da água através dos poros do solo. A porosidade do solo acima do aquífero varia, nas camadas arenosas e nos arenitos calcíferos e siltosos, respectivamente, em média de 5 a 15%. Em função de sua heterogeneidade litológica, sua condutividade hidráulica apresenta valores que vão de 0,002 a 3,36 metros/dia e, multiplicando-se esses valores pela espessura do aquífero, a transmissividade apresenta valores na ordem de 0,14 a 328 m<sup>2</sup>/dia, sendo que predominantemente os valores são inferiores a 50 m<sup>2</sup>/dia (CETESB, 2007).

O aquífero Bauru funciona, em geral, como reservatório regulador do escoamento da rede fluvial dos rios Tietê, Paranapanema, Grande e Paraná, e suas malhas de afluentes, sendo a base de drenagem desses rios em toda área de afloramento (CETESB, 2007). O escoamento das águas subterrâneas se dá em direção às drenagens dos rios Turvo, Preto, São José dos Dourados, Tietê, Aguapeí, Peixe, Santo Anastácio, Paraná e Paranapanema sendo estes dois últimos os principais exutórios do aquífero (SÃO PAULO, 2005).

O aquífero apresenta também, em determinadas áreas, características típicas de confinamento, devido à existência de camadas arenosas limitadas por camadas siltoargilosas compactas, formando bancos de grande extensão (CETESB, 2007).

## 1.2 Aquífero Guarani

A Bacia Sedimentar do Paraná abriga o maior manancial de água doce subterrânea transfronteiriço do mundo, entre 12° e 35° de latitude sul e entre 47° e 65° de longitude oeste, com extensão de 1 150 000 km<sup>2</sup>, denominado Aquífero Guarani (Figura 2) (CETESB 2004). Sua maior parte está localizada em território brasileiro (840 000 km<sup>2</sup>), uma porção considerável localiza-se na Argentina (355 000 km<sup>2</sup>), havendo ainda partes no Uruguai (58 500 km<sup>2</sup>) e no Paraguai (58 500 km<sup>2</sup>). A

extensão das áreas de afloramento (recarga direta) do Aquífero Guarani totaliza mais de 100 000 Km<sup>2</sup> e no Brasil abrange parte dos Estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, São Paulo, Goiás, Mato Grosso e Mato Grosso do Sul (EMBRAPA, 2009; ROCHA, 1997).

No Estado de São Paulo, o aquífero ocupa 76% do seu território, sendo que na porção oeste do estado, o Aquífero Guarani encontra-se confinado pelos basaltos da formação Serra Geral, numa extensão de cerca de 174 000 Km<sup>2</sup>. À leste está localizada a faixa aflorante, estendendo-se desde o município de Rifaina, a norte, até Fartura, ao sul, compreendendo uma área de aproximadamente 16 000 Km<sup>2</sup>, apresentando uma largura irregular com amplitude máxima de 175 km (SÃO PAULO, 2005).

Sua importância é estratégica, uma vez que o volume aproveitável de água é de 40 km<sup>3</sup>/ano, superando em 30 vezes a demanda de cerca de 15 milhões de pessoas que vivem em sua área de ocorrência. Na prática, isso significa que o aquífero em questão tem uma reserva potencial para abastecer toda a população brasileira por cerca de 2500 anos (SÃO PAULO, 2005).

As áreas de recarga direta ou de afloramento do Aquífero Guarani têm se mostrado muito expostas ao risco de degradação por processos antropogênicos, principalmente devido a dois fatores fundamentais: a alta vulnerabilidade natural das destas áreas e o avanço das atividades agrícolas sobre elas, sem critério em relação à aptidão ou mesmo de capacidade de uso de seus solos (EMBRAPA, 2009).

Na região de Ribeirão Preto, microbacia do Córrego Espraiado (4630 hectares), está localizada uma das áreas de recarga, na qual foi realizada uma avaliação mostrando sua vulnerabilidade classificada como alta a moderada. Contudo, os resultados indicaram a necessidade de estudos de médio e longo prazo para se concluir sobre a possibilidade de chegada de produtos depositados no solo até a zona saturada do aquífero (EMBRAPA, 2009).

O Departamento de Águas e Energia Elétrica (DAEE) recomenda cuidado quanto à utilização de água do Aquífero Guarani, principalmente na área aflorante para consumo humano, devido à eventual presença de contaminantes provenientes de fossas negras, aplicação de insumos agrícolas, água dos basaltos, dissolução de minerais presentes nas rochas sedimentares do aquífero (SÃO PAULO, 2005).

### 1.3 Resolução CONAMA 396

Para a gestão da quantidade, qualidade, classificação e enquadramento dos corpos d'água em classes de usos preponderantes foi publicado no Diário Oficial da União - DOU nº 66 p. 66-68, 07/04/2008 a Resolução CONAMA 396 de 03.04.2008 que "Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências (BRASIL, 2008).

Segundo esta Resolução, em seu Artigo 3º, as águas subterrâneas são classificadas em:

- Classe Especial: águas dos aquíferos, conjunto de aquíferos ou porção desses destinadas à preservação de ecossistemas em unidades de conservação de proteção integral e as que contribuam diretamente para os trechos de corpos de água superficial enquadrados como classe especial;
- Classe 1: águas dos aquíferos, conjunto de aquíferos ou porção desses, sem alteração de sua qualidade por atividades antrópicas, e que não exigem tratamento para quaisquer usos preponderantes devido às suas características hidrogeoquímicas naturais;
- Classe 2: águas dos aquíferos, conjunto de aquíferos ou porção desses, sem alteração de sua qualidade por atividades antrópicas, e que podem exigir tratamento adequado, dependendo do uso preponderante, devido às suas características hidrogeoquímicas naturais;
- Classe 3: águas dos aquíferos, conjunto de aquíferos ou porção desses, com alteração de sua qualidade por atividades antrópicas, para as quais não é necessário o tratamento em função dessas alterações, mas que podem exigir tratamento adequado, dependendo do uso preponderante, devido às suas características hidrogeoquímicas naturais;
- Classe 4: águas dos aquíferos, conjunto de aquíferos ou porção desses, com alteração de sua qualidade por atividades antrópicas, e que somente possam ser utilizadas, sem tratamento, para o uso preponderante menos restritivo; e
- Classe 5: águas dos aquíferos, conjunto de aquíferos ou porção desses, que possam estar com alteração de sua qualidade por atividades antrópicas, destinadas a atividades que não têm requisitos de qualidade para uso.

Ainda de acordo com a Resolução 396 (BRASIL, 2008), define-se Valor Máximo Permitido (VMP) o limite máximo de um dado parâmetro, específico para cada uso da água subterrânea, que deverá ser observado quando da sua utilização, com ou sem tratamento, independente da classe de enquadramento. Os parâmetros que apresentarem VMP para apenas um uso serão válidos para todos os usos, enquanto VMP's específicos não forem estabelecidos pelos órgãos competentes.

Normalmente, as concentrações naturais de metais na água subterrânea são muito menores do que os seus respectivos Valores Máximos Permitidos, exigindo desta forma, baixos limites de quantificação.

O Valor de Referência de Qualidade (VRQ) é estabelecido pelos órgãos ambientais como a concentração ou valor de um dado parâmetro que define a qualidade natural da água subterrânea (BRASIL, 2008). Cada Estado deverá estabelecer os valores de Referência de Qualidade por aquíferos, de forma a viabilizar o enquadramento das águas subterrâneas e, os parâmetros a serem selecionados para subsidiar este enquadramento em classes deverão ser escolhidos em função dos usos preponderantes, das características hidrogeológicas, hidrogeoquímicas e das fontes de poluição, ou outros critérios a ser definido pelo órgão competente (BRASIL, 2008).

A Resolução estabelece que, para enquadramento devem ser considerados minimamente os parâmetros sólidos dissolvidos totais, nitrato, coliformes termotolerantes, pH, turbidez, condutividade elétrica e medição do nível da água (BRASIL, 2008).

No Estado de São Paulo, a CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo - adota o resultado estatístico do 3º quartil das amostras analisadas na rede de monitoramento de qualidade das águas subterrâneas como sendo o Valor de Referência de Qualidade. Os valores orientadores de 84 substâncias para o Estado de São Paulo foram publicados no Diário Oficial do Estado em 03.12.2005 pela CETESB. Para solos constam valores de referência de qualidade, valores de prevenção e valores de intervenção e para as águas subterrâneas constam apenas os valores de intervenção.

Quanto as expressões dos resultados analíticos a Resolução CONAMA estabelece as seguintes definições (BRASIL, 2008):

- Limite de Detecção do Método (LDM): menor concentração de uma substância que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, pelo método utilizado;
- Limite de Quantificação Praticável (LQP): menor concentração de uma substância que pode ser determinada quantitativamente com precisão e exatidão, pelo método utilizado;
- Limite de Quantificação da Amostra (LQA): LQP ajustado para as características específicas da amostra analisada.

As análises físico químicas deverão ser realizadas em laboratórios que se utilizam de métodos padronizados para atender aos LQP's listados no seu Anexo 1. Quando as concentrações de uma dada substância forem menores que o LQP serão considerados como ausente para fins de atendimento da Resolução (BRASIL, 2008).

Quando a água subterrânea é captada para consumo humano, outro instrumento de controle de qualidade é a Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde, que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade de água para consumo humano e seus padrões de potabilidade, utilizada pelas agências de vigilância da qualidade da água para consumo humano dos estados e municípios, prestadores de serviços, com a finalidade de garantir a prevenção de várias doenças e a promoção da saúde da população. De acordo com a Portaria 2914/2011, define-se como água para consumo humano a água potável destinada a ingestão, preparação e produção de alimentos e a higiene pessoal, independente da sua origem. Água potável é definida como a água que atende ao padrão de potabilidade estabelecido na Portaria 2914/2011 e que não ofereça risco a saúde. (BRASIL, 2011).

#### **1.4 Principais Características dos Elementos Químicos**

Os metais são encontrados em todos os organismos vivos, sendo responsáveis por uma série de funções, como por exemplo, funções estruturais, estabilizadores de estruturas biológicas, componentes de mecanismos de controle, como os músculos e nervos e ativadores ou componentes de sistema redox. Dessa forma, alguns

metais são essenciais para os organismos e sua deficiência pode comprometer suas funções biológicas (NORDBERG, G.; et al., 2007).

Mas, até mesmo os metais essenciais aos organismos, quando presentes em concentrações excessivas podem ter efeitos tóxicos, ou seja, a exposição excessiva a metais, ou a compostos de metais, podem causar efeitos deletérios a animais e plantas, podendo ser responsáveis pela modificação de uma população ou de um conjunto de espécies dentro de um ecossistema (NORDBERG, G.; et al., 2007).

A exposição humana a metais e seus compostos, em geral é maior quando da ingestão de alimentos e de água do que através do ar, em circunstâncias ocupacionais, pois devido sua ocorrência natural na crosta terrestre e em várias biotas, estão presentes naturalmente nos alimentos e em água para consumo humano. Dependendo da estrutura geológica de uma região, as culturas agrícolas, emissão ou disposição industrial e diferentes ecossistemas, há uma grande variação na ingestão de metais nas diversas populações que vivem em diferentes regiões do mundo. Como exemplos clássicos, podemos citar a contaminação de água para consumo humano por arsênio em Bangladesh e a contaminação de metilmercúrio em peixes na baía de Minamata, Japão (NORDBERG, G.; et al., 2007).

Em muitos casos as informações a respeito da toxicidade de metais em seres humanos provem da saúde ocupacional, de episódios graves de intoxicação em larga escala, ou de contaminação da água potável e de alimentos. Alguns metais e seus efeitos tóxicos têm sido mais amplamente estudados, como por exemplo, o mercúrio, o cádmio, o arsênio e o chumbo. Outros, mais recentemente, tem sido motivo de preocupação. O alumínio em certas condições provoca efeitos graves sobre o Sistema Nervoso Central. Molibdênio pode provocar sintomas que se parecem com gota, e o cobalto pode provocar efeitos sobre o sistema cardiovascular (NORDBERG, G.; et al., 2007).

O grupo de metais de interesse toxicológico engloba cerca de oitenta elementos químicos, sejam eles sais iônicos ou estruturas metálicas, como compostos organometálicos. A exposição humana pode ocorrer devido a poluição ambiental, a partir de atividades humanas como a mineração, fundição, combustão de combustíveis fósseis e diversas aplicações industriais de metais como catalisadores, produção de plástico (cloreto de polivinílico) e de óleos lubrificantes. Outras aplicações de metais podem ser observadas no desenvolvimento de materiais avançados como a produção de semicondutores e supercondutores, vidros

metálicos, ligas magnéticas de alta resistência em nanotecnologia (INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH OF CANCER [IARC], 2006).

A atividade humana pode aumentar as concentrações de metais que estão naturalmente presentes no ambiente. Combustíveis fósseis, incineração de lixo e fundição de metais são as principais causas da contaminação de metais na atmosfera. Além disso a mineração e diversos outros processos industriais são as importantes fontes de disposição de metais no meio aquático, bem como outras difusas, como água de chuva, resíduos de pneus, erosão de calhas e resíduos domésticos (NORDBERG, G.; et al., 2007).

A crescente utilização de lodo, ricos em metais, proveniente de estação de tratamento de esgotos, como fertilizantes na agricultura e o uso de fertilizantes fosfatados que podem conter alguns metais, tem causado certa preocupação. Além disso, a acidificação do solo em decorrência da utilização de fertilizantes ou em decorrência de chuvas ácidas podem aumentar a absorção de metais em determinadas culturas agrícolas (NORDBERG, G.; et al., 2007). Adicionalmente, a crescente utilização de metais em equipamentos eletrônicos, se não houver uma reciclagem adequada, poderá comprometer o ambiente, pois os metais quando dispostos de forma inadequada em aterros sanitários poderão atingir os aquíferos. Exposição natural a metais pode ocorrer por erosão de depósitos minerais na superfície terrestre (IARC; 2006).

Ainda a chuva ácida quando atinge a superfície do solo, em que a capacidade tampão foi excedida, cátions ligados a cargas negativas presentes no solo são trocados com íons de hidrogênio aumentando a concentração de metal na água, que infiltra no solo atingido os aquíferos (NORDBERG, G.; et al., 2007).

Neste trabalho foram avaliados os elementos cobalto, estanho, fósforo, lítio, molibdênio, níquel, prata, tálio, titânio e vanádio, Por isso esses elementos serão apresentados brevemente a seguir.

#### **1.4.1 Cobalto**

O uso de compostos de cobalto na manufatura de cerâmica e de vidros na cor azul antecede a era Cristã. Atualmente, dos cinco mil registros de ligas metálicas de cobalto no *Chemical Abstracts Service (CAS)*, cerca de duas mil ligas tem como base este metal, que proporciona alta resistência a oxidação, força e elevado ponto de fusão. As ligas de cobalto, também chamadas de superligas são usadas na

fabricação de equipamentos de corte, sujeitos a desgaste intenso, e na produção de próteses, principalmente para joelhos. Cobalto metálico e óxidos de cobalto são usados na fabricação de baterias recarregáveis (pilhas de níquel – cádmio e íons de lítio), em nanotecnologia para síntese de nanotubos de carbono e partículas e óxido de cobalto. Na agricultura, em solos com baixa concentração de cobalto, é adicionado a fertilizantes para corrigir deficiência do metal em ovelhas e bovinos (NORDBERG, G.; et al., 2007).

Em média as pessoas consomem cerca de  $11\mu\text{g}$  de cobalto ao dia em suas dietas alimentares. O cobalto é essencial para a saúde humana, pois é um componente da vitamina B12, como também é recomendado para o tratamento de anemia incluindo mulheres grávidas, aumentando a quantidade de células vermelhas no sangue (AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY [ATSDR], 2004).

Na década de 1960 algumas cervejarias adicionavam cobalto nas cervejas para estabilizar a espuma, em uma concentração de  $0,04$  a  $0,14\text{ mg.Kg}^{-1}$ . Devido a este metal, alguns indivíduos que consumiam uma quantidade excessiva de cerveja diariamente foi observado náuseas, vômitos, e problemas cardíacos que resultaram em morte. Efeitos sobre a tireóide podem ser observados em pessoas expostas a uma concentração  $0,5\text{ mg.Kg}^{-1}\text{Co}$  por algumas semanas (ATSDR, 2004).

A ocorrência de compostos de cobalto em águas subterrâneas pode ser natural ou de origem antrópica, decorrente da fabricação de produtos químicos de cobalto, aplicação de fertilizantes fosfatados, mineração ou como subproduto do refino de cobre e níquel que, por processo de lixiviação, atingem o aquífero, (ATSDR, 2004).

A *International Agency for Research on Cancer* (IARC) classifica o cobalto e compostos de cobalto como sendo do grupo 2B, ou seja possivelmente cancerígeno para os humanos (IARC, 2012). De acordo com a *Priority List of Hazardous Substances – CERCLA* – publicada pela *Agency for Toxic Substances e Disease Registry* (ATSDR) em 2011, o cobalto é classificado como 52ª substância que apresenta significativo risco à saúde humana devido aos seus efeitos tóxicos (ATSDR, 2012).

Água para consumo humano, em geral, apresenta baixas concentrações de cobalto, cerca de  $1$  a  $5\mu\text{g.L}^{-1}$  (NORDBERG, G.; et al., 2007).



### 1.4.2 Estanho

Cerca de 50% da produção de estanho é utilizado para revestimento, como por exemplo para embalagens e equipamentos para processamento de alimentos. Dessa forma, alimentos industrializados e conservados em embalagens revestidas com estanho são a principal via de exposição humana. O estanho também é usado em ligas, soldas de bronze e estanho e como pigmento em cerâmicas (WHO, 2004).

A produção mundial de organoestânicos, utilizados na produção de polivinilo de cloreto (PVC) como estabilizador para inibir a degradação pela luz e pelo calor ou como praguicida em cascos de navios, tem aumentado consideravelmente. A produção mundial que era cerca de 50 toneladas em 1950 aumentou para 50 000 toneladas em 1994. Já a produção mundial do praguicida triorganoestânico é por volta de 8 000 a 10 000 toneladas ao ano, sendo que 70% corresponde a derivados tributilestânico e trifenilestânico (ANTIZAR-LADISLAO, 2008).

Tributilestânico apresenta potenciais efeitos tóxicos em diversos organismos por bloquear a absorção de oxigênio na mitocôndria, provocar deficiências na reprodução, crescimento e desenvolvimento de diversas espécies marinhas, em particular moluscos devido ao imposex (mutação em moluscos gastrópodes que origina o surgimento de órgãos sexuais masculinos, como pênis e canal deferente, em fêmeas) (ANTIZAR-LADISLAO, 2008).

Informações sobre a exposição humana a compostos de butilestanho é limitada, no entanto a preocupação sobre seus possíveis efeitos a saúde é cada vez maior, pois a exposição pode se dar via consumo de água potável contaminada, bebidas e, em especial alimentos marinhos. (ANTIZAR-LADISLAO, 2008).

No entanto, a água para consumo humano não é uma fonte significativa de estanho, sendo que a ingestão média diária é de  $4\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  ao dia. Segundo a Organização Mundial da Saúde - OMS -, devido a baixa toxicidade de compostos inorgânicos de estanho, decorrente de sua baixa absorção e acúmulo nos tecidos e rápida excreção, principalmente pelas fezes, a presença de estanho em água para consumo humano não representa risco para a saúde humana e, por esta razão não é necessário estabelecer um Valor Máximo Permitido (VMP) para seu consumo (WHO, 2004).

### **1.4.3 Fósforo**

Fertilizantes fosfatados são amplamente utilizados na agricultura. No Brasil, estamos evidenciando um crescente aumento na produção e uso de fertilizantes devido à indução do cultivo de oleaginosas para produção de biocombustíveis. O fósforo utilizado na agricultura, pode atingir as águas subterrâneas por processo de lixiviação.

Na maioria dos países, a legislação que regula os insumos agrícolas refere-se somente à idoneidade das informações contidas nas etiquetas. Essa preocupação com a contaminação de solos e águas subterrâneas levou alguns países, de forma ainda incipiente, a estabelecer limites toleráveis para certos elementos contidos nos insumos agrícolas (CANADIAN FOOD INSPECTION AGENCY [CFIA], 2011).

### **1.4.4 Lítio**

O lítio, principalmente carbonato e acetato de lítio, é utilizado no tratamento de distúrbios maníacos depressivos, em uma concentração média de 1 a 5 mg por quilograma de peso corporal ao dia. Os principais efeitos colaterais do lítio, quando da sua administração a longo prazo para esse distúrbio, são hipotireoidismo, ganho de peso, diarreia, dor gastrointestinal, tremores e danos renais (BROBERG, et.al., 2011).

A exposição a concentrações de lítio em níveis séricos no intervalo terapêutico pode causar toxicidade aumentando o risco de malformações, especialmente no coração. Em animais foram observados nefrotoxicidade e alterações comportamentais na prole. Efeitos teratogênicos são contraditórios, mas é prudente ter cautela na administração de lítio em mulheres grávidas, embora nenhum efeito tenha sido observado em crianças que descendem de mulheres que, durante a gravidez foram tratadas com lítio (NORDBERG, G.; et al., 2007).

Segundo ARAL, e VECCHIO (2008) o lítio não se bioacumula e a ingestão de alimentos e água contendo lítio, bem como a exposição ocupacional não apresentam riscos, pois sua toxicidade é baixa, como também não apresentam ameaça a flora e fauna aquática, devido a baixa toxicidade.

A *Agency for Toxic Substances e Disease Registry (ATSDR)* classifica o lítio como a 334ª substância que apresenta significativo potencial risco a saúde humana devido aos seus efeitos tóxicos, não estabelece um Valor Máximo Permitido para a ingestão diária de lítio. Entretanto a Environmental Protection Agency – EPA

recomenda uma concentração máxima em água para consumo humano de  $700\mu\text{g.L}^{-1}\text{Li}$  (ATSDR, 2012).

O lítio é utilizado na fabricação de baterias e pode atingir o ambiente quando elas são descartadas junto com resíduos sólidos domiciliares em aterros sanitários. O lítio é encontrado em águas subterrâneas a uma concentração de até  $500\mu\text{g.L}^{-1}\text{Li}$  e em águas superficiais, como por exemplo em algumas regiões do norte do Chile, a concentração em rios e lagos podem atingir até  $3\text{ mg.L}^{-1}\text{Li}$  (ARAL; VECCHIO; 2008).

#### **1.4.5 Molibdênio**

Os Valores Máximos Permitidos para o molibdênio na Resolução CONAMA nº 396 para os usos preponderantes da água subterrânea são de  $70\mu\text{g.L}^{-1}\text{Mo}$  para consumo humano,  $150\mu\text{g.L}^{-1}\text{Mo}$  para dessedentação de animais e  $10\mu\text{g.L}^{-1}\text{Mo}$  para irrigação (BRASIL, 2008).

O molibdênio é usado principalmente em ligas de aço e ferro fundido na indústria de armas, na engenharia aeronáutica e na indústria automobilística. Assim compostos de molibdênio são usados como catalisadores e como pigmentos, na indústria química.

Em águas para consumo a concentração de molibdênio varia entre 0,11 a  $6,21\mu\text{g.L}^{-1}\text{Mo}$  e em água mineral entre 2,3 a  $3,3\mu\text{g.L}^{-1}\text{Mo}$ . Em áreas aonde ocorre a extração do minério de molibdênio, a concentração na água para consumo humano pode aumentar consideravelmente, podendo levar a uma ingestão diária de cerca de  $1000\mu\text{g}$  devido a contaminação (NORDBERG, G.; et al., 2007).

Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS) o molibdênio é considerado um elemento essencial para seres humanos e animais, sugerindo uma ingestão diária de 15 a  $40\mu\text{g}$  ao dia para crianças até um ano de vida, de 25 a  $150\mu\text{g}$  para crianças de um a dez anos de vida e 75 a  $250\mu\text{g}$  para adolescentes e adultos. Deficiência deste elemento em crianças pode ocasionar distúrbios neurológicos, deslocamento da retina e anormalidades nos metabolismo urinários e, em adultos ocasiona desorientação, náuseas, vômitos, edema generalizado e coma (WHO, 2011).

Exposição crônica de molibdênio em humanos ocasiona aumento de ácido úrico na urina e no plasma sanguíneo, perda de apetite, anemia e diarreia. Em uma

província de Rússia, aonde há altas concentrações e molibdênio foi observado o surgimento da doença gota em seus habitantes (LIU, et al, 2008).

#### **1.4.6 Níquel**

A *Internacional Agency for Research on Cancer* (IARC) sugere que os compostos de níquel são cancerígenos para os humanos, classificado como sendo do grupo I. Ligas metálicas de níquel como sendo do grupo 2B, possivelmente cancerígeno para os humanos (IARC, 2012). Compostos de níquel insolúveis em água são carcinogênicos, no entanto estudos recentes sugerem que compostos solúveis apresentam o mesmo risco. Quando células são expostas por um longo período ao cloreto de níquel ( $\text{NiCl}_2$ ), pode apresentar efeitos mutagênicos e genotóxicos (NORDBERG, G.; et al., 2007). De acordo com a *Priority List of Hazardous Substances – CERCLA* – publicada pela *Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR)* em 2011, o níquel é classificado como a 57ª substância que apresenta significativo potencial risco a saúde humana devido aos seus efeitos tóxicos (ATSDR, 2012).

O níquel é o 24º elemento químico mais abundante da Terra, sendo que as maiores reservas encontram-se no Canadá e Rússia (Sibéria). O níquel é utilizado na produção de ligas de aço, galvanoplastia, baterias de níquel – cádmio, componentes eletrônicos, ferramentas, joias e aparelhos ortodônticos (NORDBERG, G.; et al., 2007).

A IARC estima que cerca de 180 000 toneladas de níquel por ano são lançadas no ambiente a partir da queima de combustíveis fósseis e de processos industriais. A concentração de níquel no solo, durante o século passado aumentou cerca de 25 vezes principalmente na forma de cátions bivalentes, variando entre 0,2 a  $1000\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{Ni}$ . A concentração de níquel em águas brutas para consumo humano, varia entre 0,2 a  $10\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\text{Ni}$ . Pesquisas realizadas nos Estados Unidos da América (EUA) demonstraram que, em diferentes regiões do país, a concentração de níquel em águas brutas de superfície, pode variar entre 0,5 a  $600\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\text{Ni}$ . O valor máximo permitido de níquel estabelecido pela *Environmental Protection Agency (EPA)* nos EUA para água para consumo humano é de  $100\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\text{Ni}$ , sendo que a média das concentrações encontradas estão entre 3 a  $7\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\text{Ni}$  (NORDBERG, G.; et al., 2007).

Os Valores Máximos Permitidos para o níquel de acordo com a Resolução CONAMA nº 396 para os usos preponderantes da água subterrânea são de  $20\mu\text{g.L}^{-1}\text{Ni}$  para consumo humano,  $1000\mu\text{g.L}^{-1}\text{Ni}$  para dessedentação de animais,  $200\mu\text{g.L}^{-1}\text{Ni}$  para irrigação e de  $100\mu\text{g.L}^{-1}\text{Ni}$  para recreação (BRASIL, 2008). A Portaria 2914 de 2011 do Ministério da Saúde, estabelece um Valor Máximo Permitido de  $70\mu\text{g.L}^{-1}\text{Ni}$  em água para consumo humano (BRASIL, 2011).

Os efeitos mais nocivos do níquel para a saúde humana são as reações alérgicas. Aproximadamente 10 a 20% da população é sensível ao metal. Estudos realizados em ratos e cães evidenciaram que a ingestão de água com concentrações de níquel acima de níveis normalmente encontrados afetam o estômago, sangue, fígado, rins, bem como o desenvolvimento e reprodução (ATSDR, 2005).

#### **1.4.7 Prata**

A prata apresenta apenas um estado de valência - +1 –  $\text{Ag}^+$ , a partir do qual todos os outros compostos de prata são formados. Minério prata é encontrado naturalmente no ambiente geralmente associado ao ouro e cobre (LIU, et al, 2008). As principais utilizações industriais desse metal está na fabricação de condutores, interruptores, espelhos, baterias, joias, louças, catalisadores de reações químicas, bactericidas e algicidas e, principalmente na forma de halogenato de prata, usado na fabricação de placas fotográficas. Este metal é utilizado também na produção de nanopartículas com aplicação em várias nanotecnologias como a fabricação de fibras, cimento de osso usado em artroplastia (NORDBERG, et al., 2007).

Água para consumo humano que não recebe um tratamento prévio com bactericida e algicida a base de prata, tem concentrações extremamente baixa de prata, menores que  $5\mu\text{g.L}^{-1}\text{Ag}$  e, em águas que recebem tal tratamento, a concentração varia em torno de  $50\mu\text{g.L}^{-1}\text{Ag}$ . O valor máximo permitido de prata estabelecido pela Environmental Protection Agency (EPA) nos EUA para água para consumo humano é de  $100\mu\text{g.L}^{-1}\text{Ag}$  (NORDBERG et al., 2007).

A prata é classificada como a 217ª substância que apresenta significativo potencial risco a saúde humana, de acordo com a *Priority List of Hazardous Substances – CERCLA* – publicada pela *Agency for Toxic Substances e Disease Registry (ATSDR)* em 2011 (ATSDR, 2012). Os Valores Máximos Permitidos (VMP)

para a prata na Resolução CONAMA n° 396 para os usos preponderantes da água subterrânea são de  $100\mu\text{g.L}^{-1}\text{Ag}$  para consumo humano e  $50\mu\text{g.L}^{-1}\text{Ag}$  para recreação (BRASIL, 2008).

Segundo a OMS, a dose letal de prata para humanos é cerca de 10g. A intoxicação pela exposição crônica a compostos e misturas de prata causa argeria, que é caracterizada pela deposição de prata na pele, cabelos e vários outros órgãos. A pigmentação dos olhos é considerada a primeira manifestação de argeria e a descoloração da pele, que ocorre principalmente em áreas que estão expostas a luz, é devido a redução fotoquímica de compostos de prata, principalmente sulfeto de prata, acumulados nos tecidos. No entanto, devido a baixa concentração de prata encontrada em águas para consumo humano cujos efeitos a saúde são desprezíveis, a OMS considera desnecessário atribuir VMP (WHO, 2003).

#### **1.4.8 Tálíio**

Minérios de tálíio são encontrados nos EUA, China e Brasil. O sulfato de tálíio foi largamente usado no controle de roedores, mas por ser muito tóxico, alguns países proibiram sua comercialização. O tálíio é usado na produção de células fotoelétricas, componentes eletrônicos, semicondutores, catalisadores em síntese orgânica, oxidação de hidrocarbonetos, produção de cristais e coloração de vidro. Emissões atmosféricas provenientes da queima de carvão em usinas e fundições de cobre, chumbo e zinco são as fontes mais importantes da exposição de tálíio para a população. A contaminação de tálíio em água para consumo humano pode ser proveniente também de fundições e queima de carvão (NORDBERG, et al., 2007).

O tálíio é considerado um dos metais mais tóxicos, pois seu raio iônico é semelhante ao raio iônico do potássio e seus efeitos tóxicos resultam da sua interferência nas funções biológicas do potássio (LIU, et al, 2008). A intoxicação aguda por tálíio é caracterizada por vômitos, diarreia, hemorragia gastrointestinal, convulsões e insuficiência respiratória. Os efeitos crônicos são inflamações nos nervos, paralisia das extremidades, danos nos rins e coração, como também há relatos de efeitos teratogênicos. O tálíio é rapidamente absorvido no trato gastrointestinal e tende se a acumular no organismo. Estima-se que a dose letal de tálíio seja de  $12\mu\text{g.g}^{-1}$ . Dependendo da dose os sintomas fisiológicos surgem após 12 a 48 horas, os sintomas neurológicos após 2 a 5 dias e a perda de cabelo em até 10 dias (DAS, et al, 2007).

A *Environmental Protection Agency* (EPA) estabelece um Valor Máximo Permitido de tálio em água para consumo humano de  $2\mu\text{g.L}^{-1}\text{Ti}$ .

#### **1.4.9 Titânio**

O titânio é um dos elementos mais comuns da crosta terrestre, nono em abundância, sendo encontrado em diversos minerais, bem como em águas brutas. Devido a sua alta resistência a tração, baixa densidade comparada a outros metais, resistência a corrosão e capacidade de suportar altas temperaturas, o titânio e suas ligas metálicas são utilizados amplamente na indústria aero espacial, indústria química, na produção de pasta de papel e nas áreas médica e dentária, em implantes para substituir tecidos duros, em próteses e implantes cirúrgicos e dentários (NORDBERG, G.; et al., 2007). O dióxido de titânio é utilizado na fabricação de tintas, plásticos, produtos cosméticos e na indústria alimentícia, como branqueador de farinhas e laticínios (LIU, et al, 2008). A *Internacional Agency for Research on Cancer* (IARC) classificou o dióxido de titânio como sendo do grupo 2B, ou seja possivelmente cancerígeno para os humanos (IARC, 2012).

Estudos evidenciam que, em águas brutas no Canadá e nos EUA, as concentrações de titânio variam entre 2 a  $107\mu\text{g.L}^{-1}\text{Ti}$  e, em água para consumo humano nos EUA entre 0,2 a  $15\mu\text{g.L}^{-1}\text{Ti}$  (NORDBERG, G.; et al., 2007).

Estima-se que em torno de 3% da concentração de titânio ingerida é absorvida pelo organismo, e o restante é eliminado pela urina, sendo que a concentração urinária média é cerca de  $10\mu\text{g.L}^{-1}$  O titânio, na sua forma metálica ou sais de titânio, são considerados relativamente não tóxicos (LIU, et al, 2008).

#### **1.4.10 Vanádio**

O vanádio é um elemento químico relativamente abundante, constituindo cerca de 0,01% da crosta terrestre. O vanádio no ambiente é caracterizado como um constituinte em vários sistemas enzimáticos, como por exemplo, em bactérias fixadoras de nitrogênio, que reduzem o nitrogênio atmosférico em amônia (WHO, 2001). Cerca de 85% da produção de vanádio é utilizado na fabricação de aço e ligas especiais. Pentóxido de vanádio é usado como pigmento de tintas e de cerâmicas e na produção de plásticos (NORDBERG, G.; et al., 2007).

As concentrações de vanádio em águas brutas dependem da localização geográfica. Águas brutas superficiais apresentam uma concentração de vanádio menor que  $3 \mu\text{g.L}^{-1}\text{V}$ , porém em regiões vulcânicas as concentrações encontradas em água para consumo humano são da ordem de 30 a  $130 \mu\text{g.L}^{-1}\text{V}$ . Resultados de uma pesquisa na região da Toscana, Itália evidenciaram concentrações de vanádio em água para consumo humano entre 0,3 a  $1,8 \mu\text{g.L}^{-1}\text{V}$  em metade das amostras analisadas sendo que para o restante das amostras os valores ficaram abaixo do limite de quantificação (NORDBERG, G.; et al., 2007).

Estudos nutricionais tem evidenciado que o vanádio é um elemento químico essencial, sendo que sua deficiência pode ocasionar redução do crescimento, comprometer o sistema reprodutivo, causar distúrbios no metabolismo lipídico, agente regulador de atividades enzimáticas e no metabolismo da glicose (WHO, 2001).

A Resolução CONAMA nº 396 estabelece para o vanádio Valores Máximos Permitidos (VMP) para a para os usos preponderantes da água subterrânea são de  $50 \mu\text{g.L}^{-1}\text{V}$  para consumo humano. Para dessedentação de animais e para irrigação de  $100 \mu\text{g.L}^{-1}\text{V}$  (BRASIL, 2008).

## **1.5 Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado - ICP OES**

Neste trabalho foram estudados diferentes elementos químicos determinados pela técnica de Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Indutivamente Acoplado ICP OES.

O princípio do método consiste na excitação dos elementos químicos que emitem radiações de comprimento de onda característico. Um metal emite um fóton quando ocorre a transição de elétron de um nível de maior energia para outro de menor energia (GINÉ, 1998).

A fonte de Espectrometria de Emissão Atômica (ICP) - consiste em um fluxo constante de gás argônio aplicado em um campo de radio-freqüência oscilando entre 27,1 MHz. Este campo é indutivamente acoplado a uma tocha de quartzo, envolvido por uma bobina, por onde o gás ionizado e o aerossol de água passam



formando o plasma, que são descargas elétricas em gases, caracterizados por terem ionização parcial e alta densidade de elétrons livres. O aerossol de amostras é gerado em um nebulizador, cuja principal função é separar as gotículas de aerossol, onde as maiores são condensadas e descartadas e as menores formam uma nuvem homogênea que são transportadas por tubo para o interior do plasma, à uma temperatura média de 6000 à 8000K, resultando numa completa dissociação das moléculas e significativa redução de interferentes químicos. A alta temperatura do plasma provoca uma excitação eficiente dos átomos que se ionizam e quando decaem para o estado fundamental emitem radiação (STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER [STANDARD METHODS], 2011c).

A eficiente excitação dos átomos promovida pelo ICP resulta em um baixo limite de detecção para muitos elementos químicos e permite uma determinação multielementar de metais (GINÉ, 1998).

A luz emitida à partir do ICP é focada para uma grade de difração, que são fendas ou ranhuras paralelas e equidistantes feitas em um mesmo plano, em geral com 120 riscos por milímetro (grade do tipo Echelle). Nessas grades, com poucos sulcos, os espectros de diferentes ordens são projetados em diferentes ângulos, evitando a superposição e, conseqüentemente a interferência espectral (GINÉ, 1998).

Para determinações simultâneas geradas no espectro do ICP, ou seja, vários elementos numa ampla faixa de concentração, como também para um mesmo elemento diferentes linhas de emissão usa-se fotomultiplicadoras fixas e detector de estado sólido - CCD (Charge Coupled Device) (GINÉ, 1998).

### *Interferentes*

O termo interferente engloba todos os fatores capazes de afetar a emissão espectral do analito (EPA, 2007).

- Materiais usados durante o processo analítico, como solventes, reagentes, vidrarias podem interferir no resultado das análises. Para demonstrar que estes materiais estão livres de interferentes utiliza-se o método do branco
- Interferência espectral: diferentes analitos contidos na amostra podem apresentar interposição de linhas espectrais. As grades do tipo Echelle evitam a superposição e, conseqüentemente a interferência espectral.

- Interferência física: são efeitos associados com a nebulização da amostra e processos de transporte. Mudanças nas propriedades físicas da amostra tais como viscosidade e tensão superficial podem causar erros significativos. Isso ocorre na amostra quando esta contém mais que 10% (por volume) de ácido ou mais que  $1500\text{mg.L}^{-1}$  de sólidos dissolvidos. Para evitar essa interferência, as amostras foram preservadas com, no máximo 1% de ácido nítrico e todas apresentam uma concentração de sólidos dissolvidos menor que  $500\text{mg.L}^{-1}$ .
- Interferência química: causada por formação de compostos moleculares, efeitos de ionização e efeitos associados com vaporização e atomização no plasma. Normalmente este efeito não é significativo com a utilização da técnica de espectrometria de emissão atômica.
- Efeitos de memória: ocorrem quando o analíto de uma amostra analisada contribui para o sinal medido de outra amostra posteriormente analisada. Os efeitos de memória são resultados da deposição de uma amostra nos tubos de transporte para o nebulizador ou acúmulo de material na tocha do plasma. Para eliminar os efeitos de memória, o sistema é lavado com uma solução de ácido nítrico a 1% por sessenta segundos entre uma amostra e outra.

## ***OBJETIVOS***

---

## 2 OBJETIVOS

O objetivo geral do trabalho foi a avaliação da presença de Cobalto, Estanho, Fósforo, Lítio, Molibdênio, Níquel, Prata, Tálcio, Titânio e Vanádio em amostras de água subterrânea coletadas nos Aquíferos Bauru e Guarani – propondo valores de referência de qualidade conforme Resolução CONAMA 396. Para tanto, os objetivos específicos do trabalho foram:

- Validação do método de análise dos elementos químicos por Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma (ICP OES) com Nebulizador Ultrassônico acoplado, com determinação do limite de quantificação.
- Determinação dos elementos químicos cobalto, estanho, fósforo, lítio, molibdênio, níquel, prata, tálcio, titânio e vanádio em amostras coletadas nos aquíferos Bauru e Guarani.
- Calcular e atribuir os Valores de Referência de Qualidade (VQR) de cada elemento químico com base no 3º quartil.
- Os dados gerados serão apresentados a CETESB, a fim de propor a inclusão dos Valores de Referência de Qualidade no Relatório de Qualidade das Águas Subterrâneas do Estado de São Paulo.

## ***MATERIAIS E MÉTODOS***

---

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

As coletas das amostras e as análises foram realizadas utilizando-se métodos normalizados, ou seja, aqueles que são desenvolvidos por organismos de normalização, ou outras organizações, cujos métodos são aceitos pelo setor técnico em questão INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA [INMETRO], 2007).

#### 3.1 Material

- Ácido nítrico concentrado p.a.. (Carlo Erba®, lote 51742285L);
- Solução de Referência de Cobalto para ICP OES 1000mg.g<sup>-1</sup> rastreável ao NIST. (Qhemis®, lote F9A173B);
- Solução de Referência de Estanho para ICP OES 1000mg.g<sup>-1</sup> rastreável ao NIST. (Fluka®, lote 141267);
- Solução de Referência de Fósforo para ICP OES 1000mg.g<sup>-1</sup> rastreável ao NIST. ((Accu Standardl®, lote B7085013);
- Solução de Referência de Lítio para ICP OES 1000mg.g<sup>-1</sup> rastreável ao NIST. (Accu Standardl®, lote B7065076);
- Solução de Referência de Lítio para ICP OES 1000mg.g<sup>-1</sup> rastreável ao NIST. (VGH®, lote 9080034);
- Solução de Referência de Molibdênio para ICP OES 1000mg.g<sup>-1</sup> rastreável ao NIST. . (J T Baker®, lote G51N57);
- Solução de Referência de Níquel para ICP OES 1000mg.g<sup>-1</sup> rastreável ao NIST(Accu Standardl®, lote B7105021);
- Solução de Referência de Prata para ICP OES 1000mg.g<sup>-1</sup> rastreável ao NIST. (Fluka®, lote 13665598);
- Solução de Referência de Tálho para ICP OES 1000mg.g<sup>-1</sup> rastreável ao NIST. . (High Purity®, lote 927427);
- Solução de Referência de Titânio para ICP OES 1000mg.g<sup>-1</sup> rastreável ao NIST. (Fluka®, lote BCBB3065);

- Solução de Referência de Vanádio para ICP OES 1000mg.g<sup>-1</sup> rastreável ao NIST (Merck®, lote HC 814652).

### 3.2 Método Analítico

Os equipamentos usados no presente trabalho foram o espectrofotômetro de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Fabricante Varian, modelo Vista MPX Axial, número de série EL0506 3642 e um nebulizador ultrassônico. Fabricante Cetac, modelo U 5000 AT<sup>+</sup> número de série 090812 AT<sup>+</sup>.

A Norma utilizada para realização das análises é Method 6010C – Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (EPA, 2007).

### 3.3 Controle de Qualidade Analítica

#### 3.3.1 Brancos

Utilizado para identificar possível contaminação durante o processo analítico. O branco é preparado acidificando ácido nítrico na mesma concentração utilizada na preparação dos padrões e da coleta e conservação das amostras. A cada dez amostras analisa-se um branco cujo valor deve ser menor do que o Limite de Quantificação do Método (EPA, 2007).

#### 3.3.2 Limite de Quantificação do Método

O limite de quantificação do método (LQM) é a menor concentração do analito que pode ser quantificada na amostra, com exatidão e precisão aceitável, sob determinadas condições experimentais adotadas (INMETRO, 2007).

Para determinar o LQM, o equipamento foi calibrado com uma curva de calibração, conforme tabela 15, e realizadas sete (7) leituras sucessivas de soluções padrão nas seguintes concentrações em microgramas por litro ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ): 0,5; 1,0; 3,0; 5,0; 10; 20; 50 e 100, de acordo com a Norma EPA Document 815-R-05-006 (EPA, 2004).

O cálculo é realizado utilizando-se o programa estatístico *EPA's Internet-accessible LCMRL calculator* (EPA, 2010).

### **3.3.3 Linearidade**

É a faixa de trabalho na qual a sensibilidade do método pode ser considerada constante. Refere-se à capacidade do método de gerar resultados linearmente proporcionais a concentração do analito enquadrados em faixa analítica especificadas. Teoricamente a linearidade determina a região da curva ou de resposta em que há relação direta sinal/concentração (INMETRO, 2007).

O coeficiente de correlação (R) expressa a relação entre o “x” e o “y” na curva, sendo que os valores ideais de R são 1 e -1. A probabilidade de existir uma relação linear definida entre “x” e “y” é maior quando o valor de R é mais próximo da unidade. Valores que tendem a zero indicam que a relação não é linear. A aceitação de R, neste trabalho é definida como sendo maior que 0,99.

### **3.3.4 Padrões de Controle**

Tem como objetivo a detecção de possíveis falhas durante a realização de um lote de ensaios. Os valores aceitáveis estão entre 80 a 120% da concentração teórica do padrão. Para valores inferiores 80 e superiores a 120% do valor do padrão realiza-se uma análise crítica do resultado podendo dar continuidade ou interrompe-se a análise, corrige-se o problema e recalibra-se o instrumento. As soluções utilizadas são preparadas com padrões diferentes daqueles usados para a curva de calibração. A concentração dos padrões é o ponto médio da curva de calibração. A cada lote de amostras analisadas no dia analisa-se um padrão de controle (EPA, 2007).

### **3.3.5 Padrão de Verificação da Calibração**

Preparado com os mesmos padrões utilizados nas curvas de calibração sendo que a concentração é o ponto médio da curva de calibração. A cada lote de dez amostras analisa-se um padrão e o valor de aceitável é de  $\pm 20\%$  do valor verdadeiro do padrão. Caso apresente um valor acima do aceitável o equipamento automaticamente é recalibrado e os valores recalculados (EPA, 2007).



### **3.3.6 Duplicata**

Esta técnica mostra o comportamento do método analítico frente a possíveis interferências que estão frequentemente presentes nas amostras. O valor é expresso em porcentagem, sendo que o limite aceitável para a diferença percentual relativa é de 20% (EPA, 2007).

### **3.3.7 Recuperação**

Consiste em adicionar uma concentração conhecida de padrão de analito em uma amostra a qual será submetida a análise química. Conhecidos os resultados da amostra original e da amostra fortificada (com a adição do *spike*), calcula-se a recuperação. O limite aceitável para a recuperação de padrão é de 75 a 125% (EPA, 2007).

## **3.4 Coleta e Preservação de Amostras**

As coletas das amostras foram realizadas utilizando-se a Norma 1060 – Coleta e Preservação de Amostras, da 22ª edição do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA – AWWA – WPCI) (STANDARD METHODS, 2011b). O objetivo da amostragem é coletar um determinado volume de amostra, transportá-lo convenientemente para ser analisado, com a máxima representatividade possível do local amostrado.

### **3.4.1 Preparo do Material de Coleta**

As amostras foram coletadas em frascos descartáveis de polietileno de 250mL, previamente lavados para garantir a ausência de traços de metais. Submergidos em uma solução de ácido nítrico, HNO<sub>3</sub> a 10%v/v por um período mínimo de 2 horas, secos a temperatura ambiente e rotulados, com descrição indicando ser para coleta de metais, sigla do laboratório, número do lote e data de validade para uso. Para cada lote, um frasco aleatório foi analisado, inserindo em seu conteúdo 100 mL água deionizada e cerca de um mililitro de solução de ácido nítrico, HNO<sub>3</sub> 50%v/v até pH<2 e, após 24 horas, em média, realizou-se análises de todos os metais de interesse. Para liberação do lote os resultados foram menores que os limites de quantificação do método.

A solução de conservação de ácido nítrico,  $\text{HNO}_3$  50%v/v, foi previamente analisada adicionando-se 1,0mL, em média em 100mL de água deionizada e os metais de interesse foram analisados. Para liberação do lote os resultados foram menor que o limite de quantificação do método.

### **3.4.2 Amostragem**

As amostras foram coletadas nos meses de março e setembro de 2010 e março e setembro de 2011. O mês de março coincide com o final do período chuvas e o mês de setembro com o final do período de estiagem. O objetivo foi contemplar possíveis variações sazonais.

A amostragem foi realizada quando a bomba do poço estava em funcionamento, em torneira próxima ao poço de abastecimento, após deixá-la aberta por alguns minutos, para que se tenha certeza que a água coletada seja proveniente, neste momento, do aquífero, e não a que está estagnada no cano, evitando-se, dessa forma, possíveis contaminações.

As amostras foram conservadas no momento da coleta adicionando-se gota a gota solução de ácido nítrico,  $\text{HNO}_3$  50%v/v até  $\text{pH} < 2$  (verificado por meio de fita indicadora de pH).

A identificação das amostras foi feita utilizando-se numeração fornecida pelo laboratório, no momento da coleta, assim como a descrição do ponto de amostragem. Dessa forma, foi assegurado que as amostras e os registros não são confundidos fisicamente. As identificações foram mantidas durante a permanência das amostras no laboratório.

O transporte das amostras, do ponto de coleta até ao laboratório, foi feito em caixa térmica, com controle de temperatura menor do que  $6^\circ\text{C}$ , acondicionadas de forma a evitar contaminação, perda ou deterioração. No laboratório as amostras foram acondicionadas em câmaras frias a uma temperatura menor do que  $6^\circ\text{C}$  para proteger sua integridade, evitar perda ou dano.

Nestas condições, o prazo de validade para determinação dos elementos foi de seis meses.

Para evitar possíveis interferências que possam ocorrer durante o processo de amostragem foram adotados procedimentos de controle de qualidade durante a amostragem. A cada lote de vinte amostragens foram realizados os seguintes controles:

*Duplicata de campo:*

Duas amostras retiradas ao mesmo tempo de um local. e submetidas às mesmas condições de transporte. Os resultados analíticos foram comparados e o limite aceitável é o mesmo estabelecido no item 3.3.6, ou seja, a diferença percentual relativa é de 20%.

*Branco de campo:*

O branco de campo consiste em envasar água deionizada durante o procedimento de amostragem com os mesmos equipamentos e frascos utilizados nas amostragens. O branco de campo é realizado para assegurar que não ocorreu contaminação cruzada durante todo o processo de amostragem. Os resultados das concentrações dos analitos devem ser menores que o limite de quantificação do método.

### **3.5 Descrição das Unidades de Gerenciamento de Recursos Hidrográficos (UGRHI) Utilizadas para Seleção dos Pontos de Coleta**

Para a gestão dos recursos hídricos no Estado de São Paulo, em 30 de dezembro de 1991 foi promulgada a Lei Estadual 7.663 instituindo a Política Estadual de Recursos Hídrico e definiu a Bacia Hidrográfica como Unidade de Planejamento. Em 27 de dezembro de 1994 foi promulgada a Lei Estadual número 9.034, instituindo o Plano Estadual de Recursos hídricos, dividindo o Estado de São Paulo em 22 Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos (UGRHI) (SÃO PAULO, 1994) (Figura 3). Neste trabalho foram coletadas amostras das seguintes UGRHIs: Pardo (UGRHI 4), Sapucaí / Grande (UGRHI 8), Mogi-Guaçu (UGRHI 9), Baixo Pardo / Grande ( UGRHI 12), Tietê / Jacaré (UGRHI 13), Turvo e Grande (UGRHI 15), Tietê e Batalha (UGRHI 16), Médio Paranapanema (UGRHI 17), São José dos Dourados (UGRHI 18), Baixo Tietê (UGRHI 19), Aguapei (UGRHI 20), Peixe (UGRHI 21) e Pontal do Paranapanema (UGRHI 22), em 55 municípios. Os pontos de coleta estão descritos nas Tabelas de 1 a 13.



**Figura 3:** Mapa das Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos - UGRHs do Estado de São Paulo. Em destaque (circulados em preto) as UGRHs de onde foram realizadas as coletas das amostras no presente trabalho.

#### *UGRHI 4 - Pardo*

A UGRHI 4 está situada na região noroeste do Estado de São Paulo, com 23 municípios em uma área de 8.993 km<sup>2</sup> e uma população estimada em 1 068 021 habitantes, de acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) - Estimativa das Populações Residentes, em 1º de julho de 2009, Segundo os Municípios (IBGE, 2009).

Na área agroindustrial a economia baseia-se principalmente nas atividades de cana de açúcar (usinas de açúcar e álcool), papel e celulose e indústrias alimentícias, como por exemplo, o refino de óleos vegetais. Quanto as atividades industriais o setor de precisão e automação e equipamentos médico – hospitalares (CETESB, 2009).

Nesta UGRHI foram coletadas amostras em sete municípios, como descrito na Tabela 1 e ilustrados na Figura 4.

**Tabela 1:** Municípios da UGRHI 4 – Pardo, aonde foram coletadas as amostras, nos meses de março e setembro de 2010 e 2011.

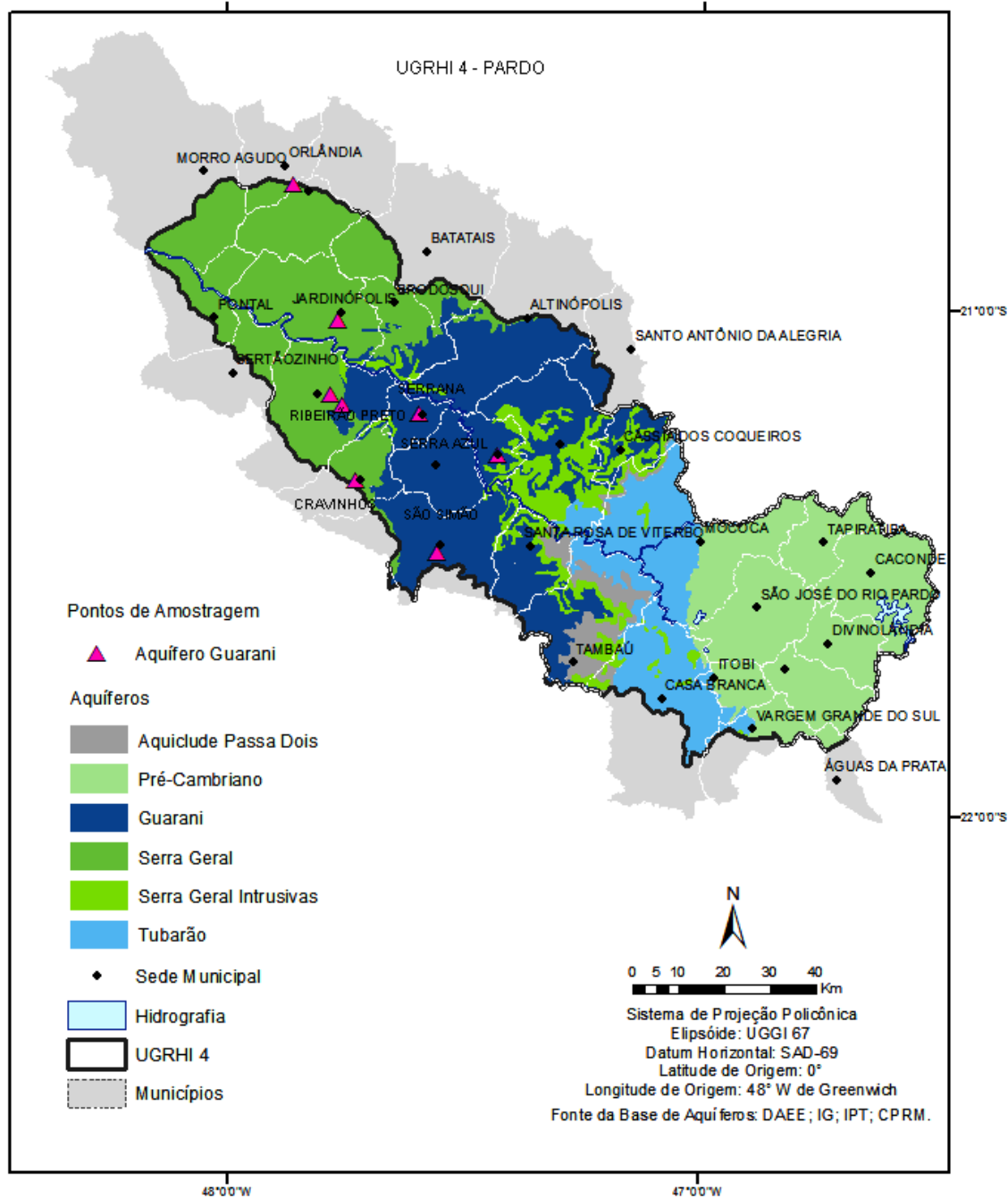
Município	Descrição	Aquífero	Profundidade de Captação (m)	Latitude S	Longitude O
Cravinhos	Poço J. Itamarati, Pref*.	Guarani	385 a 506	21° 20' 22"	47° 43' 42"
Jardinópolis	Poço Fincotti, Pref.	Guarani	183 a 331	21° 01' 33"	47° 46' 06"
Ribeirão Preto	DAERP	Guarani	125 a 230	21° 10' 11"	47° 47' 02"
Ribeirão Preto	DAERP	Guarani	-	21° 11' 29"	47° 45' 30"
Sales Oliveira	Pref. Distrito Industrial	Guarani	0 a 529	20° 45' 54"	47° 49' 33"
Santa Cruz da Esperança	SABESP***	Guarani	177 a 194	21° 17' 25"	47° 25' 51"
São Simão	São Luiz, Pref.	Guarani	38 a 180	21° 29' 02"	47° 33' 28"
Serrana	Pref.	Guarani	-	21° 12' 31"	47° 35' 45"

\*Pref: Prefeitura Municipal

\*\*Daerp: Departamento de Água e Esgotos de Ribeirão Preto

\*\*\*Sabesp: Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo

Fonte: CETESB (2009 - modificado).



**Figura 4:** Localização dos pontos de amostragem da UGRHI 4 - Pardo (Fonte: CETESB (2009 - modificado).

*UGRHI 8 - Sapucaí / Grande*

A economia dos seus vinte e dois municípios está alicerçada na produção de açúcar e álcool e soja. O polo de fabricação de calçados do município de Franca destaca-se como um dos maiores do país (CETESB, 2009). A população estimada é de 689 001 habitantes (IBGE, 2009).

Com uma área de 9.125 Km<sup>2</sup>, a oeste de UGRHI 8 ocorre o afloramento do aquífero Serra Geral e, numa estreita faixa a leste, o afloramento do aquífero Guarani. Setenta e cinco por cento da demanda de água é utilizada para irrigação (CETESB, 2007).

Nesta UGRHI foram coletadas amostras em cinco municípios, como descrito na Tabela 2 e ilustrados na Figura 5.

**Tabela 2:** Municípios da UGRHI 8 – Sapucaí / Grande, aonde foram coletadas as amostras, nos meses de março e setembro de 2010 e 2011.

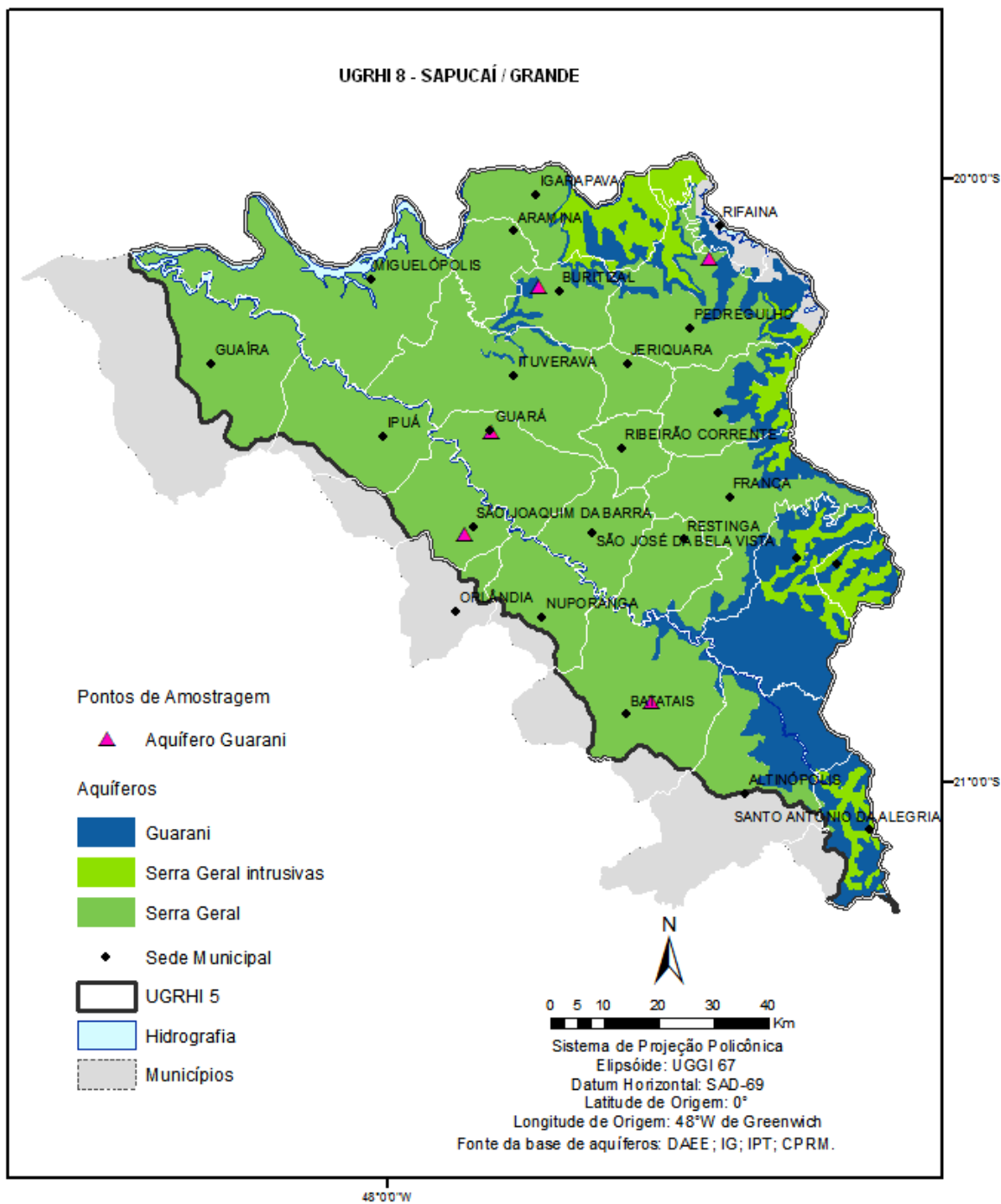
Município	Descrição	Aquífero	Profundidade de Captação (m)	Latitude S	Longitude O
Batatais	poço Santa Cruz, SABESP*	Guarani	148 a 260	20° 52' 09"	47° 32' 12"
Buritizal	SABESP	Guarani	113 a 262	20° 10' 55"	47° 44' 11"
Guará	DAEE**/ Pref.***	Guarani	0 a 427	20° 25' 24"	47° 49' 09"
Pedregulho	SABESP	Guarani	49 a 116	20° 08' 02"	47° 26' 14"
São Joaquim da Barra	DAEE/Pref.	Guarani	334 a 581	20° 35' 36"	47° 51' 55"

\*Sabesp: Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo

\*\* DAEE: Departamento de Águas e Energia Elétrica

\*\*\*Pref.: Prefeitura Municipal

Fonte: CETESB (2009 - modificado).



**Figura 5:** Localização dos pontos de amostragem da UGRHI 8 – Sapucaí / Grande (Fonte: CETESB (2009 - modificado)).



*UGRHI 9 – Mogi - Guaçu*

Com 38 municípios, cerca de 50% captam água para abastecimento público dos aquíferos Bauru, Pré Cambriano, Guarani e Serra Geral. Ocupa uma área de 15.004 Km<sup>2</sup> e é a UGRHI que possui, no Estado de São Paulo, o maior número de aquíferos aflorantes (CETESB, 2007). É classificada como uma região em industrialização, sendo que as principais atividades industriais são sucroalcooleira, papel e celulose, óleos vegetais, frigoríficos e bebidas. Os principais produtos do setor primário são cana-de-açúcar, laranja, pastagem, reflorestamento e milho (CETESB, 2009). A população estimada é de 1 449 666 habitantes (IBGE, 2009).

Nesta UGRHI foram coletadas amostras em sete municípios, como descrito na Tabela 3 e ilustrados na Figura 6.

**Tabela 3:** Municípios da UGRHI 9 – Mogi - Guaçu, aonde foram coletadas as amostras, nos meses de março e setembro de 2010 e 2011.

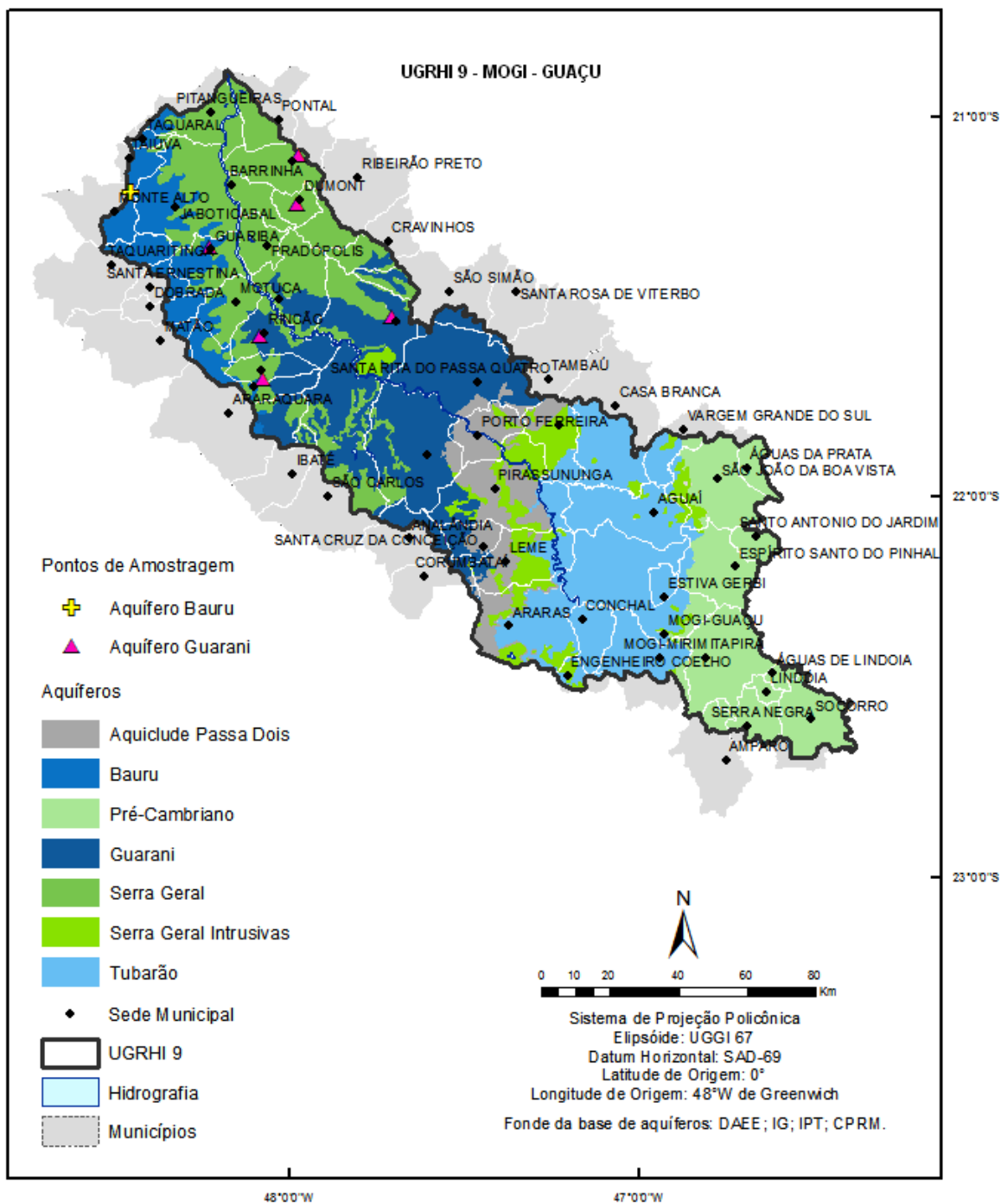
Município	Descrição	Aquífero	Profundidade de Captação (m)	Latitude S	Longitude O
Dumont	DAEE*	Guarani	240 a 341	21° 14' 32"	47° 58' 40"
Guariba	DAEE/Pref.**	Guarani	220 a 591	21° 21' 17"	48° 13' 23"
Luís Antônio	DAEE/Pref.	Guarani	74 a 167	21° 32' 19"	47° 42' 49"
Monte Alto	SABESP***	Bauru	52 a 116	21° 12' 43"	48° 26' 41"
Rincão	DAEE/Pref.	Guarani	121 a 205	21° 35' 20"	48° 04' 57"
Santa Lúcia	DAEE/Pref.	Guarani	149 a 237	21° 42' 07"	48° 04' 25"
Sertãozinho	Pref.	Guarani	118 a 293	21° 06' 44"	47° 58' 29"

\* DAEE: Departamento de Águas e Energia Elétrica

\*\*Pref.: Prefeitura Municipal

\*\*\*Sabesp: Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo

Fonte: CETESB (2009 - modificado).



**Figura 6:** Localização dos pontos de amostragem da UGRHI 9 – Mogi - Guaçu  
 Fonte: CETESB (2009 - modificado).

*UGRHI 12 - Baixo Pardo / Grande*

Na UGRHI 12 a captação de água para consumo humano na maioria dos 12 municípios ocorre, total ou parcialmente, nos aquíferos Serra Geral e Guarani (CETESB, 2007). É uma região com economia baseada na agroindústria, na produção de açúcar e álcool, soja, laranja, pecuária e produtoras de borracha (CETESB, 2009). A população que habita é de 331 891 habitantes, numa área de 7.249 Km<sup>2</sup> (IBGE, 2009).

Ressalta-se que concentrações de nitrato no poço do município de Orlandia, aquífero Guarani, ultrapassam o valor de intervenção adotado pela CETESB, que é de 5mg.L<sup>-1</sup> N (CETESB, 2009).

Nesta UGRHI foram coletadas amostras em um município, como descrito na Tabela 4 e ilustrados na Figura 7.

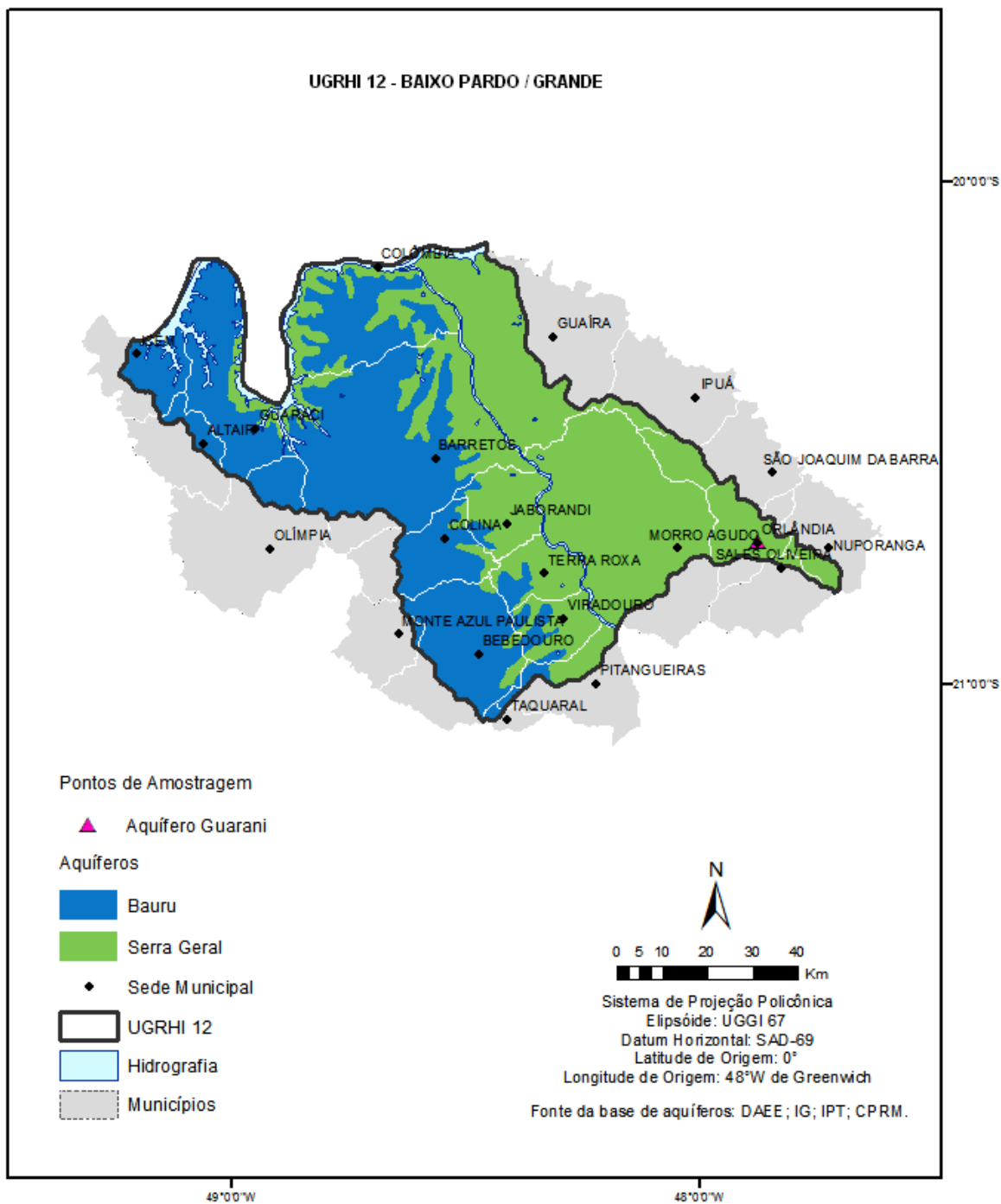
**Tabela 4:** Município da UGRHI 12 – Baixo Pardo / Grande, aonde foram coletadas as amostras, nos meses de março e setembro de 2010 e 2011.

Município	Descrição	Aquífero	Profundidade de Captação (m)	Latitude S	Longitude O
Orlandia	DAEE*/ Pref.**	Guarani	206 a 375	20° 43' 02"	47° 52' 48"

\* DAEE: Departamento de Águas e Energia Elétrica

\*\*Pref.: Prefeitura Municipal

Fonte: CETESB (2009 - modificado).



**Figura 7:** Localização do ponto de amostragem da UGRHI 12 – Baixo Pardo / Grande  
 Fonte: CETESB (2009 - modificado).

*UGRHI 13 - Tietê / Jacaré*

Nesta UGRHI estão localizados os reservatórios de Bariri, Ibitinga, Lobo, Barra Bonita e Promissão. Aquíferos Serra Geral e Guarani são aonde ocorrem as captações de água. (CETESB, 2007).

Nos 34 municípios da UGRHI 13, destacam se grandes usinas produtoras de cana de açúcar, bem como a produção de laranja. No setor industrial, a produção de máquinas e equipamentos e o tecnopolo na região de São Carlos (CETESB, 2009). Abrange uma área de 116.794 km<sup>2</sup> e uma população estimada em 1 504 578 habitantes (IBGE, 2009).

Nesta UGRHI foram coletadas amostras em dez municípios, como descrito na Tabela 5 e ilustrados na Figura 8.

**Tabela 5:** Municípios da UGRHI 13 – Tietê / Jacaré, aonde foram coletadas as amostras, nos meses de março e setembro de 2010 e 2011.

Município	Descrição	Aquífero	Profundidade de Captação (m)	Latitude S	Longitude O
Agudos		Guarani	189 a 347	22° 28' 17"	48° 58' 46"
Araraquara	Poço Santana	Guarani	187 a 369	21° 47' 29"	48° 11' 44"
Bauru	Poço do DAE*	Guarani	86 a 297	22° 18' 54"	48° 57' 44"
Dois Córregos	DAEE**/ Pref.***	Guarani	467 a 539	22° 22' 32"	48° 22' 50"
Ibaté	Pref.	Guarani	201 a 327	21° 57' 11"	47° 59' 58"
Itirapina	Pedágio km 216, DER****	Guarani	-	22° 08' 16"	47° 48' 09"
Macatuba	Matadouro, SABESP	Guarani	136 a 248	22° 29' 03"	48° 42' 40"
Pederneiras	Distr. Vanglória, SABESP*****	Guarani	132 a 167	22° 26' 46"	48° 46' 35"
Ribeirão Bonito	Centenário, Pref.	Guarani	-	22° 03' 57"	48° 11' 03"
São Manuel		Guarani	163 a 386	22° 43' 12"	48° 34' 17"

DAE: Departamento de Água e Esgoto

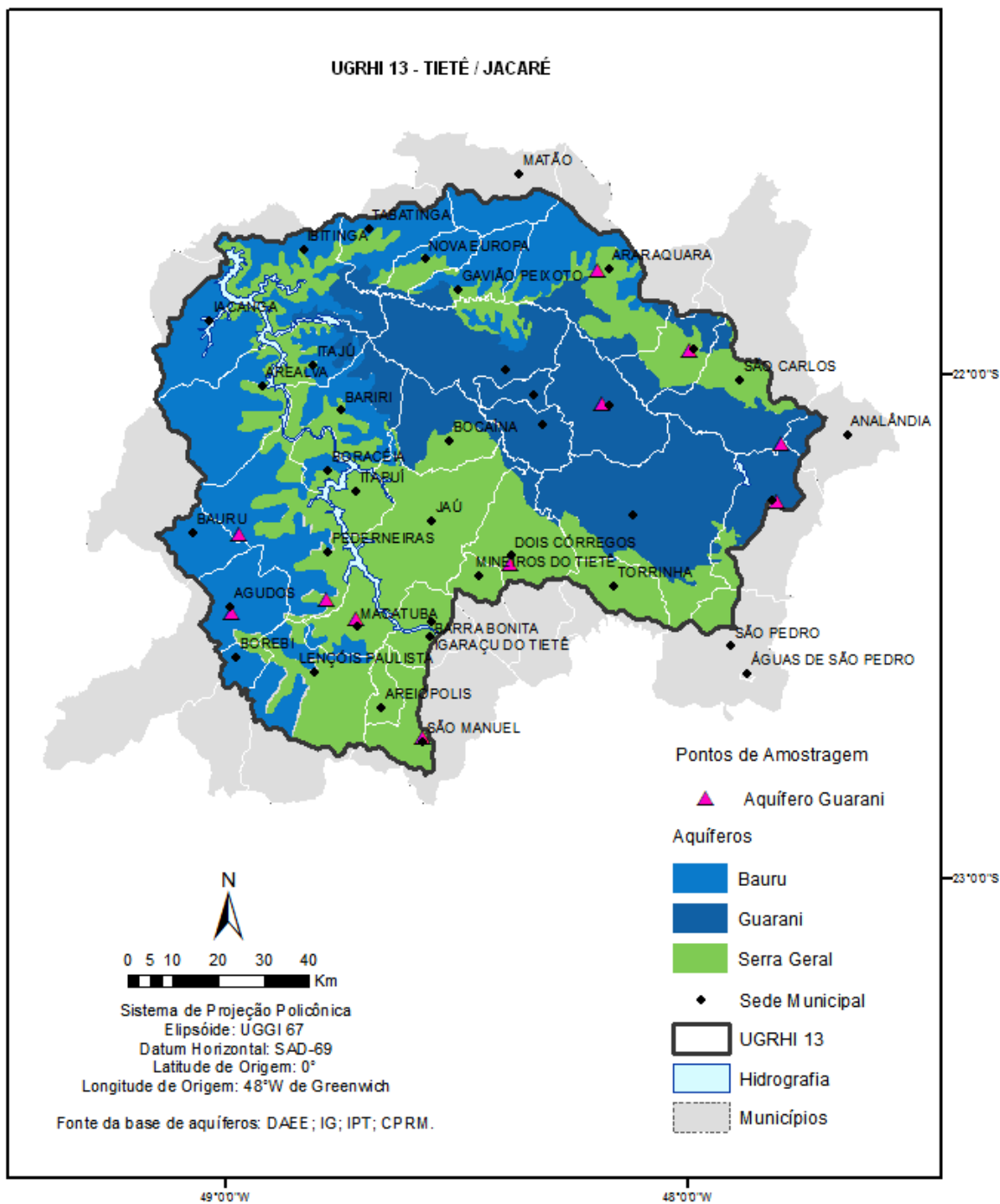
\*\* DAEE: Departamento de Águas e Energia Elétrica

\*\*\*Pref.: Prefeitura Municipal

\*\*\*\*DER: Departamento de Estradas de Rodagem

\*\*\*\*\*Sabesp: Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo

Fonte: CETESB (2009 - modificado).



**Figura 8:** Localização dos pontos de amostragem da UGRHI 13 – Tietê / Jacaré  
 Fonte: CETESB (2009 - modificado).

*UGRHI 15 - Turvo / Grande*

Ocupa uma área de 15.925 Km<sup>2</sup>, com 64 municípios e uma população média de 1 246 277 habitantes (IBGE, 2009). É classificada como uma região agropecuária, sendo que os principais produtos do setor primário são laranja, cana-de-açúcar. Na UGRHI 15 a água para abastecimento público nos municípios é captada dos aquíferos Bauru e Guarani (CETESB, 2009).

Nesta UGRHI foram coletadas amostras em dez municípios, como descrito na Tabela 6 e ilustrados na Figura 9.

**Tabela 6:** Municípios da UGRHI 15 – Turvo / Grande, aonde foram coletadas as amostras, nos meses de março e setembro de 2010 e 2011.

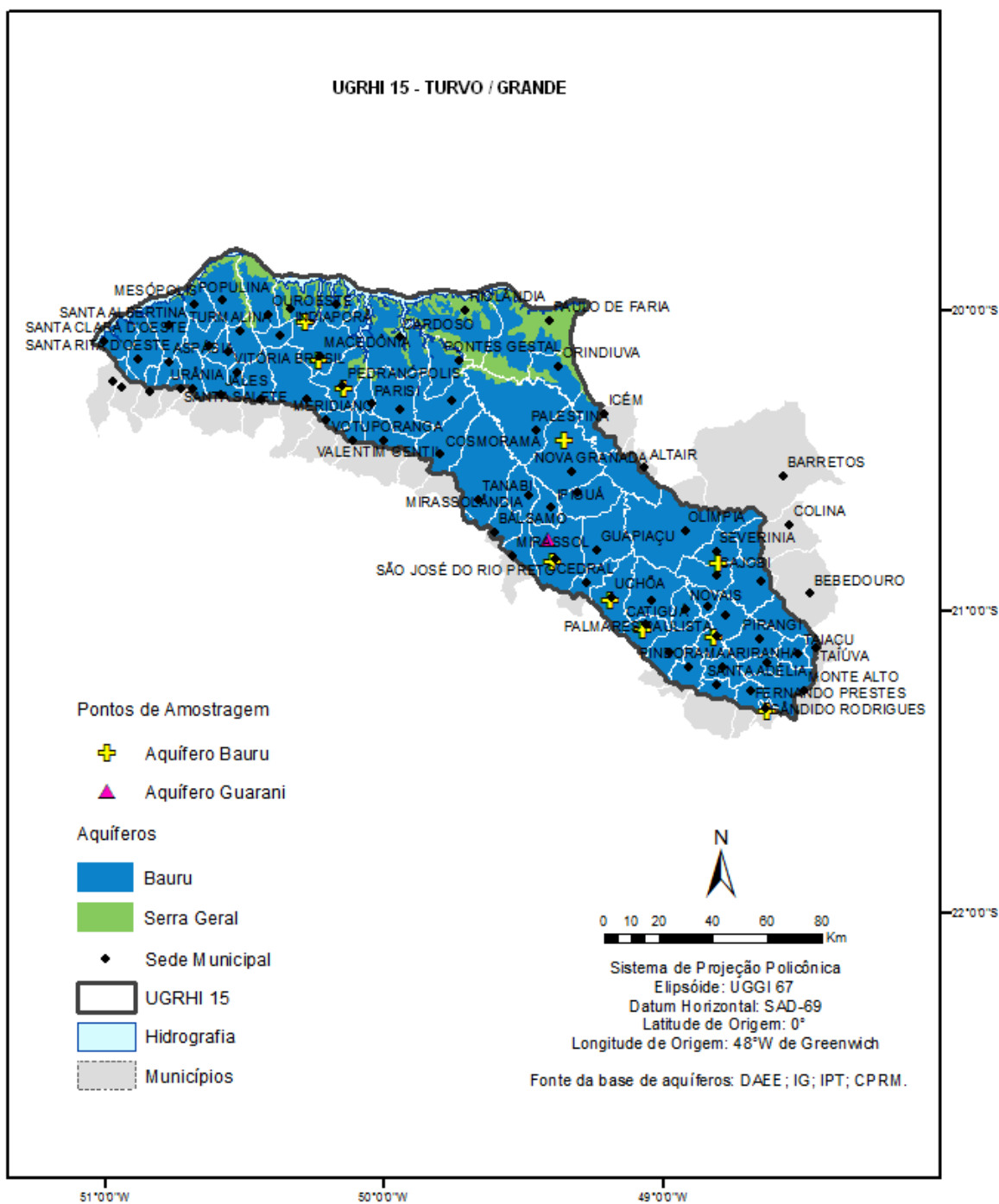
Município	Descrição	Aquífero	Profundidade de Captação (m)	Latitude S	Longitude O
Cajobi	SABESP*	Bauru	-	20° 50' 25"	48° 47' 32"
Cândido Rodrigues	SABESP	Bauru	66 a 104	21° 19' 49"	48° 37' 30"
Catiguá	Pref.**	Bauru	15 a 102	21° 03' 34"	49° 03' 44"
Indiaporã	Tupinambá, SABESP	Bauru	42 a 87	20° 01' 31"	50° 14' 24"
Macedônia	SABESP	Bauru	55 a 146	20° 09' 12"	50° 11' 47"
Nova Granada	Mangaratu, SABESP	Bauru	20 a 79	20° 25' 47"	49° 19' 55"
Palmares Paulista	SABESP	Bauru	55 a 112	21° 05' 09"	48° 48' 42"
Pedranópolis	SABESP	Bauru	-	20° 14' 53"	50° 06' 29"
São José do Rio Preto	Sede DAEE***	Bauru	28 a 68	20° 49' 43"	49° 22' 40"
São José do Rio Preto	Santo Antônio – Pref.	Guarani	721 a 1292	20° 45' 36"	49° 23' 28"
Uchôa	Pref.	Bauru	36 a 120	20° 57' 41"	49° 10' 30"

\*Sabesp: Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo

\*\*Pref.: Prefeitura Municipal

\*\*\* DAEE: Departamento de Águas e Energia Elétrica

Fonte: CETESB (2009 - modificado).



**Figura 9:** Localização dos pontos de amostragem da UGRHI 15 – Turvo / Grande  
 Fonte: CETESB (2009 - modificado).



*UGRHI 16 - Tietê / Batalha*

Com 33 municípios que captam água para abastecimento público dos aquíferos Bauru e Guarani, ocupa uma área de 13.149 Km<sup>2</sup> e uma população estimada em 518 356 habitantes (IBGE, 2009). As principais atividades econômicas são sucroalcooleira nas regiões dos municípios de Matão e Novo Horizonte e a pecuária, na região do município de Lins. Laticínios, curtumes e frigoríficos estão presentes nessa UGRHI (CETESB, 2009).

Nesta UGRHI foram coletadas amostras em seis municípios, como descrito na Tabela 7 e ilustrados na Figura 10.

**Tabela 7:** Municípios da UGRHI 16 – Tietê / Batalha, aonde foram coletadas as amostras, nos meses de março e setembro de 2010 e 2011.

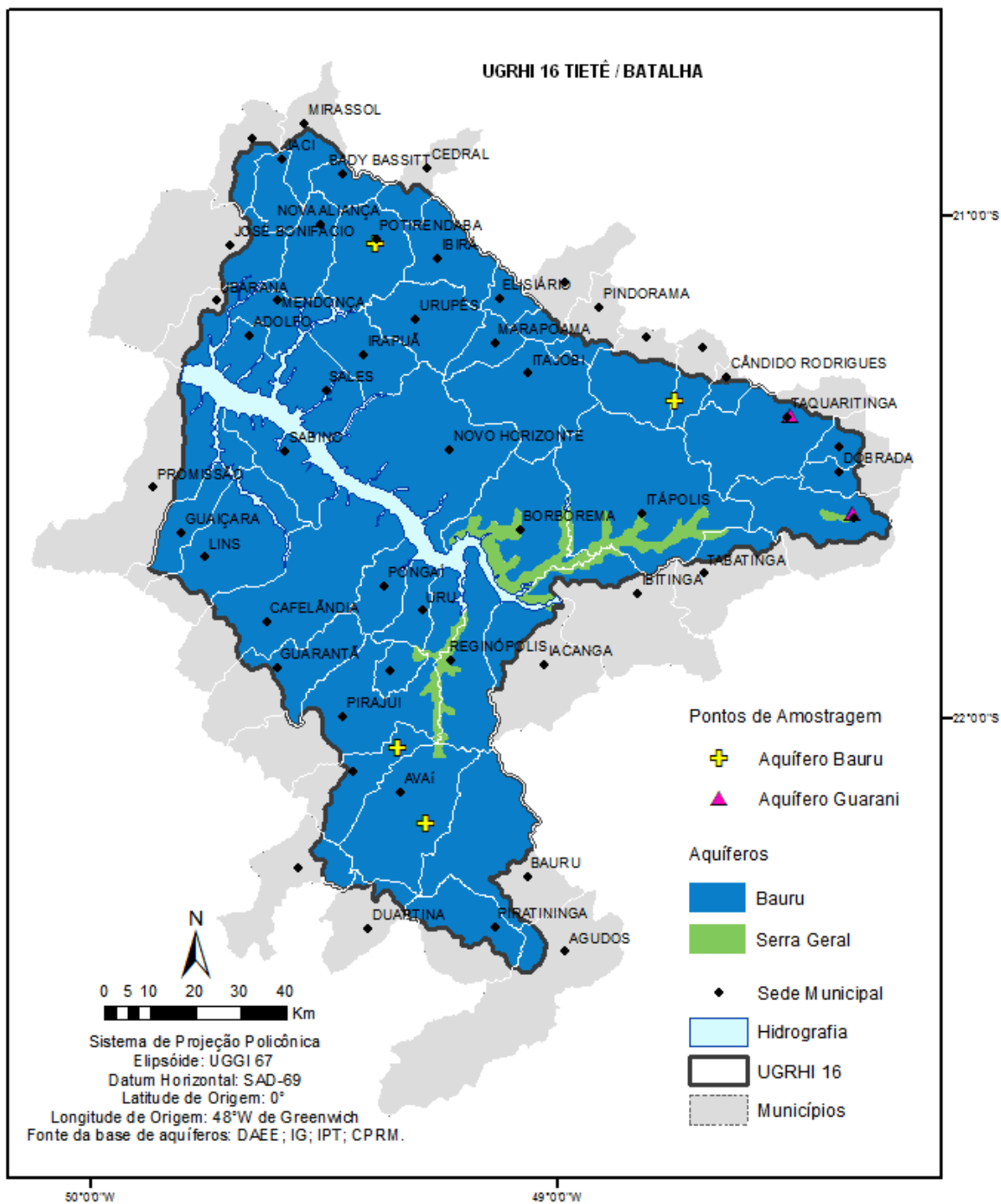
Município	Descrição	Aquífero	Profundidade de Captação (m)	Latitude S	Longitude O
Avai	SABESP*	Bauru	20 a 52	22° 12' 16"	49° 16' 38"
Fernando Prestes	SABESP	Bauru	31a 81	21° 21' 52"	48° 44' 38"
Matão	DAEE**	Guarani	365 a 443	21° 35' 34"	48° 21' 41"
Potirendaba	Cooperativa, DAEE	Bauru	44 a 115	21° 02' 58"	49°22' 18"
Presidente Alves	SABESP	Bauru	72 a 76	22° 03' 05"	49° 20' 03"
Taquaritinga	DAEE	Guarani	282 a 501	21° 23' 48"	48° 29' 39"

\*Sabesp: Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo

\*\* DAEE: Departamento de Águas e Energia Elétrica

\*\*\*Pref.: Prefeitura Municipal

Fonte: CETESB (2009 - modificado).



**Figura 10:** Localização dos pontos de amostragem da UGRHI 16 – Tietê / Batalha  
 Fonte: CETESB (2009 - modificado).

### UGRHI 17 - Médio Paranapanema

Com 42 municípios que captam água dos aquíferos Bauru e Guarani, ocupam uma área de 16.749 Km<sup>2</sup>, e população de 681 124 habitantes (IBGE, 2009) As principais atividades agropecuárias são a produção de cana de açúcar, a pecuária extensiva e a suinocultura, cuja região é responsável por cerca de 25% da produção do Estado de São Paulo (CETESB, 2009).

Nesta UGRHI foram coletadas amostras em dois municípios, como descrito na Tabela 8 e ilustrados na Figura 11.

**Tabela 8:** Municípios da UGRHI 17 – Médio Paranapanema, aonde foram coletadas as amostras, nos meses de março e setembro de 2010 e 2011.

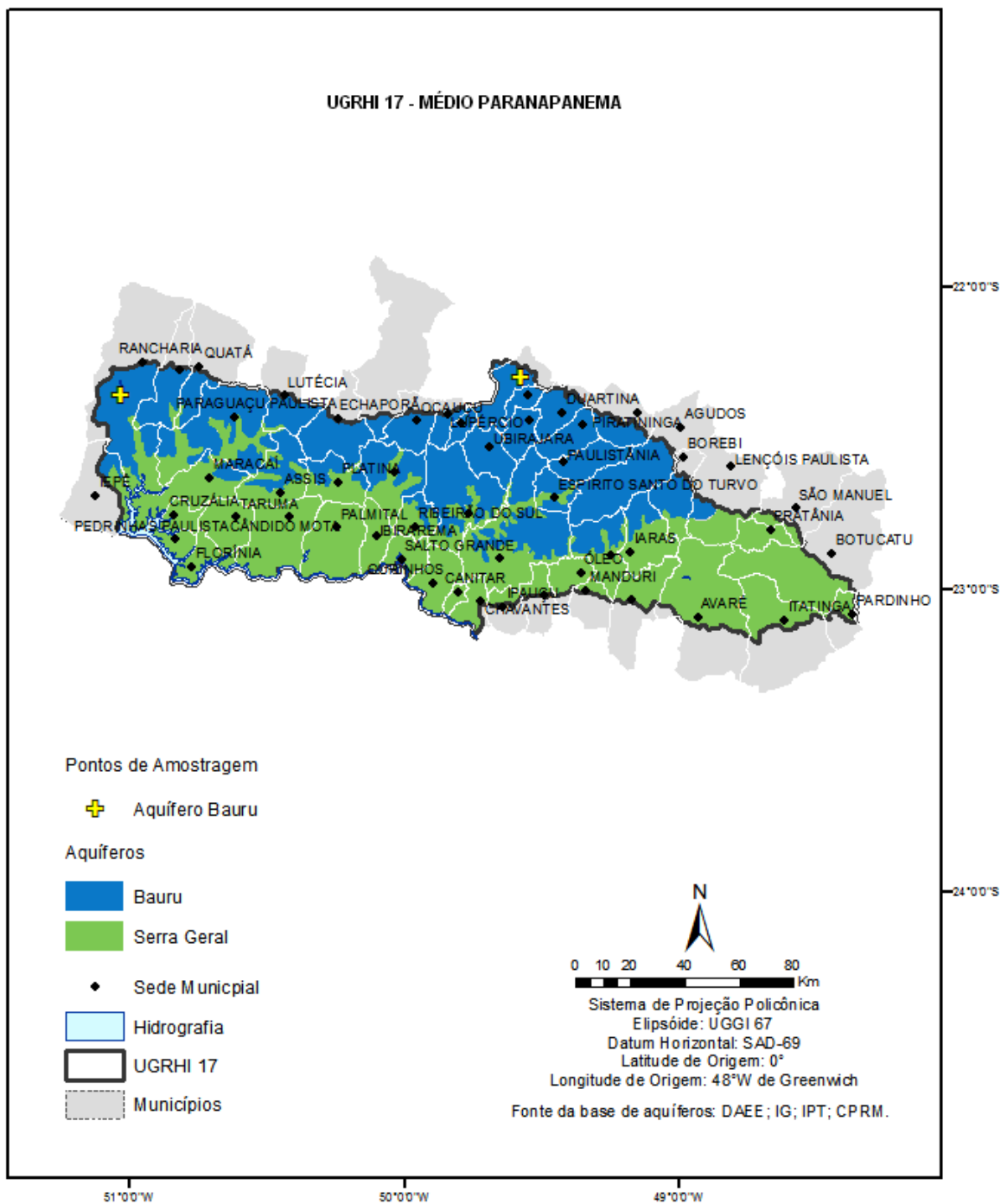
Município	Descrição	Aquífero	Profundidade de Captação (m)	Latitude S	Longitude O
Gália	SABESP	Bauru	132 a 194	22° 17' 20"	49° 32' 59"
Rancharia	Balneário, DAEE**/ Pref.***	Bauru	28 a 93	22° 19' 45"	50° 58' 33"

\*Sabesp: Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo

\*\* DAEE: Departamento de Águas e Energia Elétrica

\*\*\*Pref.: Prefeitura Municipal

Fonte: CETESB (2009 - modificado).



**Figura 11:** Localização dos pontos de amostragem da UGRHI 17 – Médio Paranapanema  
 Fonte: CETESB (2009 - modificado).

*UGRHI 18 São - José dos Dourados*

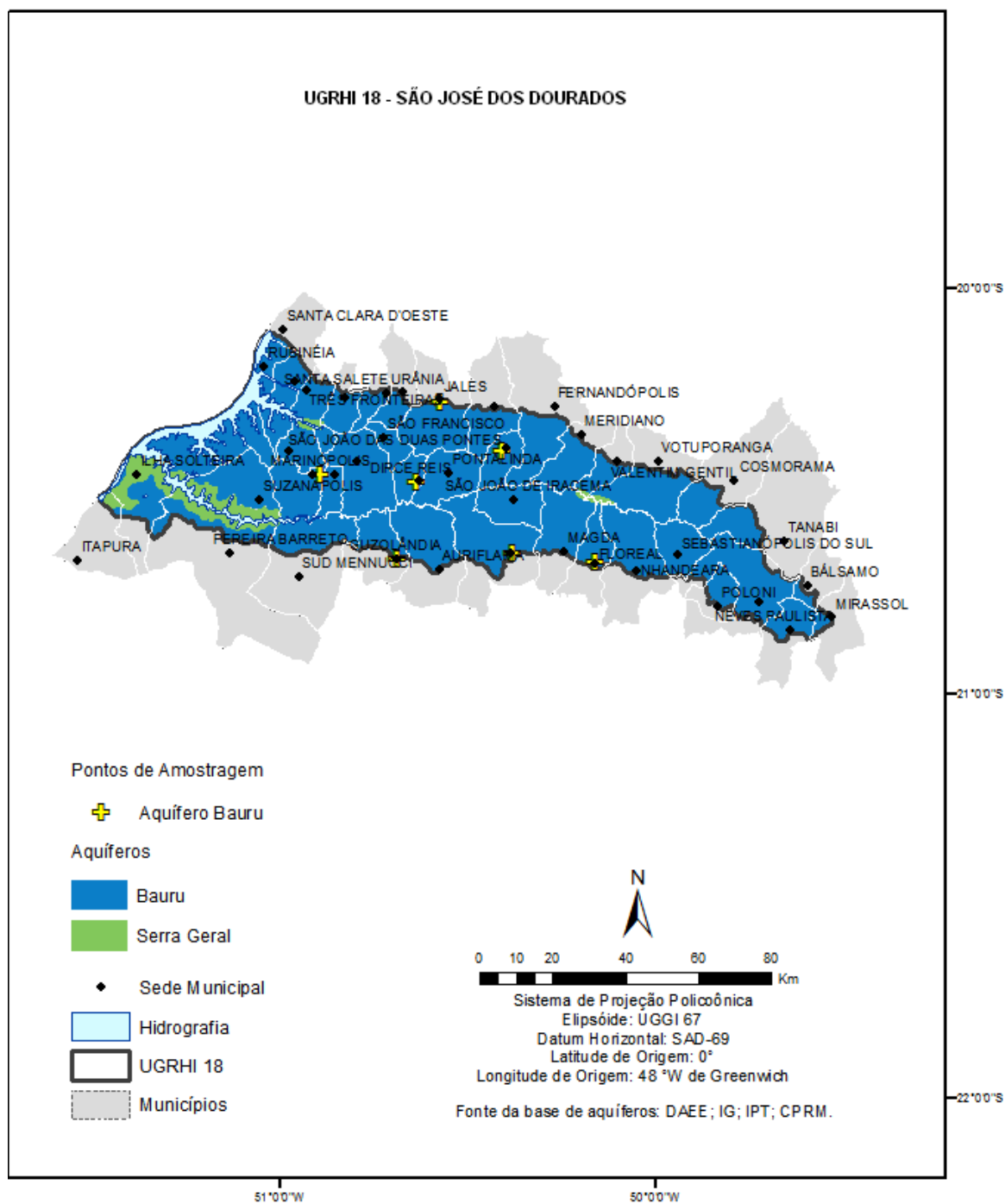
Classificada como uma região agropecuária, a UGRHI 18 – São José dos Dourados tem como principais produtos do setor primário a produção de laranja, cana de açúcar e pastagem e como principais atividades industriais a sucroalcooleira e curtumes (CETESB, 2009). A população dos seus 25 municípios é estimada em 227 874 habitantes (IBGE, 2009), o que representa cerca de 0,5% da população do Estado de São Paulo. Outro ponto interessante nessa UGRHI é que a coleta e o tratamento de esgotos sanitários apresentam um percentual de 97,3% e 97,1%, respectivamente (CETESB, 2009).

Nesta UGRHI foram coletadas amostras em sete municípios, como descrito na Tabela 9 e ilustrados na Figura 12.

**Tabela 9:** Municípios da UGRHI 18 – São José dos Dourados, aonde foram coletadas as amostras, nos meses de março e setembro de 2010 e 2011.

Município	Descrição	Aquífero	Profundidade de Captação (m)	Latitude S	Longitude O
Aparecida d'Oeste	SABESP*	Bauru	49 a 110	20° 26' 28"	50° 51' 31"
Dirce Reis	SABESP	Bauru	47 a 98	20° 27' 50"	50° 36' 22"
Floreal	SABESP	Bauru	-	20° 40' 14"	50° 08' 37"
General Salgado	SABESP	Bauru	-	20° 38'35"	50° 21'30"
Guzolândia	SABESP	Bauru	115 a 183	20° 39' 13"	50° 39' 47"
Jales	Almoxarifado, SABESP	Bauru	36 a 142	20° 15' 54"	50° 32' 37"
São João das Duas Pontes	SABESP	Bauru	90 a 114	20° 23' 21"	50° 22' 48"

\*Sabesp: Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo  
Fonte: CETESB (2009 - modificado).



**Figura 12:** Localização dos pontos de amostragem da UGRHI 18 – São José dos Dourados  
 Fonte: CETESB (2009 - modificado).

*UGRHI 19 - Baixo Tietê*

A UGRHI 19 – Baixo Tietê, com 42 municípios, ocupa uma área de 15.558Km<sup>2</sup> e população de 758 977 habitantes (IBGE, 2009). É classificada como uma região agropecuária cujos principais produtos do setor primário são cana-de-açúcar, e pastagem e as principais atividades industriais são curtumes, frigoríficos (CETESB, 2009).

Nesta UGRHI foram coletadas amostras em seis municípios, como descrito na Tabela 10 e ilustrados na Figura 13.

**Tabela 10:** Municípios da UGRHI 19 – Baixo Tietê, aonde foram coletadas as amostras, nos meses de março e setembro de 2010 e 2011.

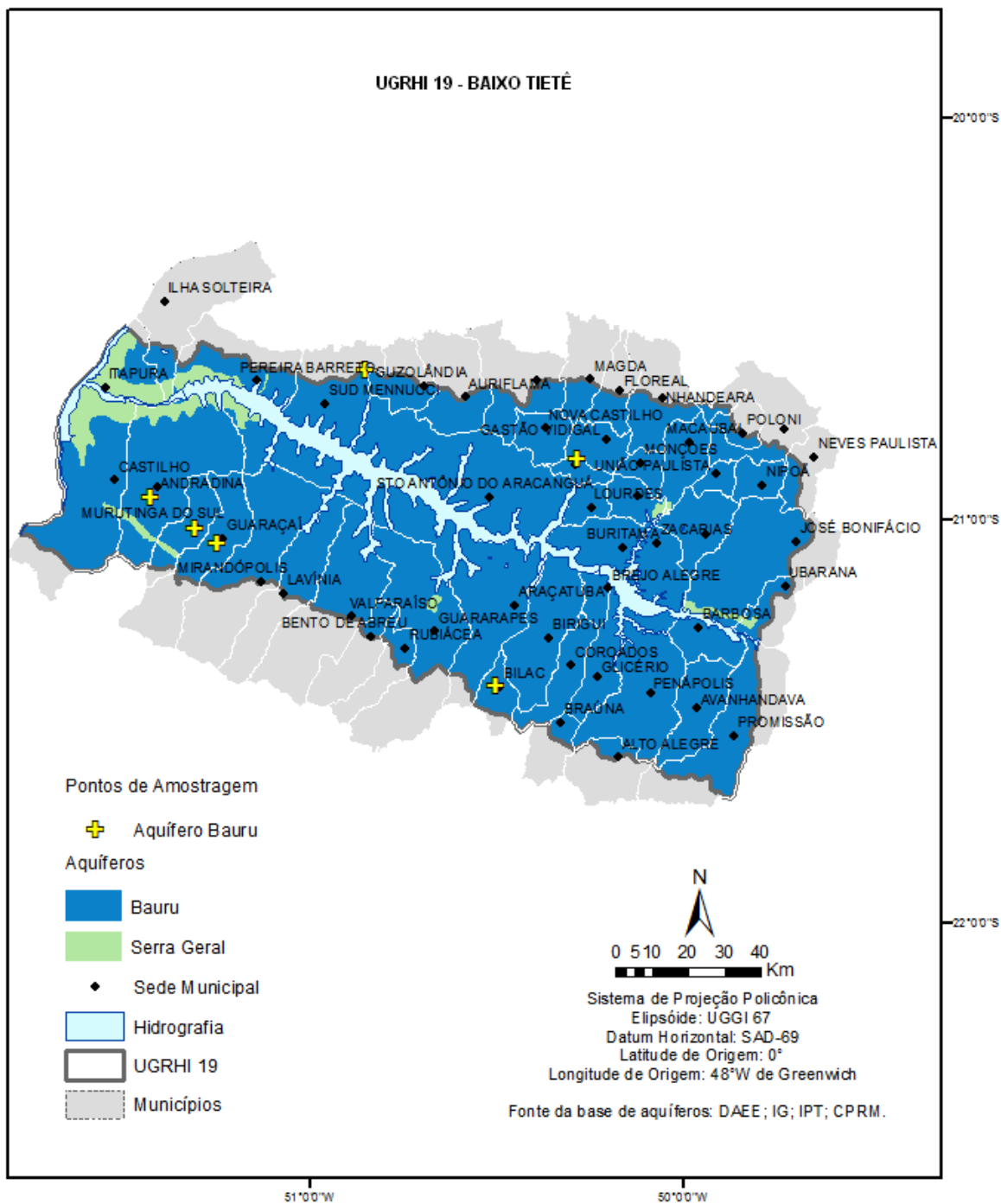
Município	Descrição	Aquífero	Profundidade de Captação (m)	Latitude S	Longitude O
Andradina	DAEE*	Bauru	54 a 102	20° 54' 48"	51° 23' 19"
Bilac	DAEE / Pref.**	Bauru	26 a 122	21° 23' 47"	50° 28' 57"
Guaraçai	DAEE / Pref.	Bauru	56 a 152	21° 01' 55"	51° 12' 46"
Muritinga do Sul	DAEE / Pref.	Bauru	35 a 130	20° 59' 32"	51° 16' 19"
Nova Luzitânia	SABESP***	Bauru	56 a 93	20° 50' 09"	50° 15' 27"
Sud Mennucci	SABESP	Bauru	67 a 144	20° 36' 28"	50° 48' 53"

\* DAEE: Departamento de Águas e Energia Elétrica

\*\*Pref.: Prefeitura Municipal

\*\*\*Sabesp: Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo

Fonte: CETESB (2009 - modificado).



**Figura 13:** Localização dos pontos de amostragem da UGRHI 19 – Baixo Tietê  
Fonte: CETESB (2009 - modificado).



*UGRHI 20 - Aguapeí*

Com 32 municípios, população de 366 320 habitantes (IBGE, 2009) e ocupando uma área de 13.196 Km<sup>2</sup>, é classificada como uma região agropecuária. As principais atividades industriais são mineração, com extração de areia e argila e os principais produtos de setor primário são amendoim, pastagem, milho e cana de açúcar (CETESB, 2009).

Nesta UGRHI foram coletadas amostras em onze municípios, como descrito na Tabela 11 e ilustrados na Figura 14.

**Tabela 11:** Municípios da UGRHI 20 – Aguapeí, aonde foram coletadas as amostras, nos meses de março e setembro de 2010 e 2011.

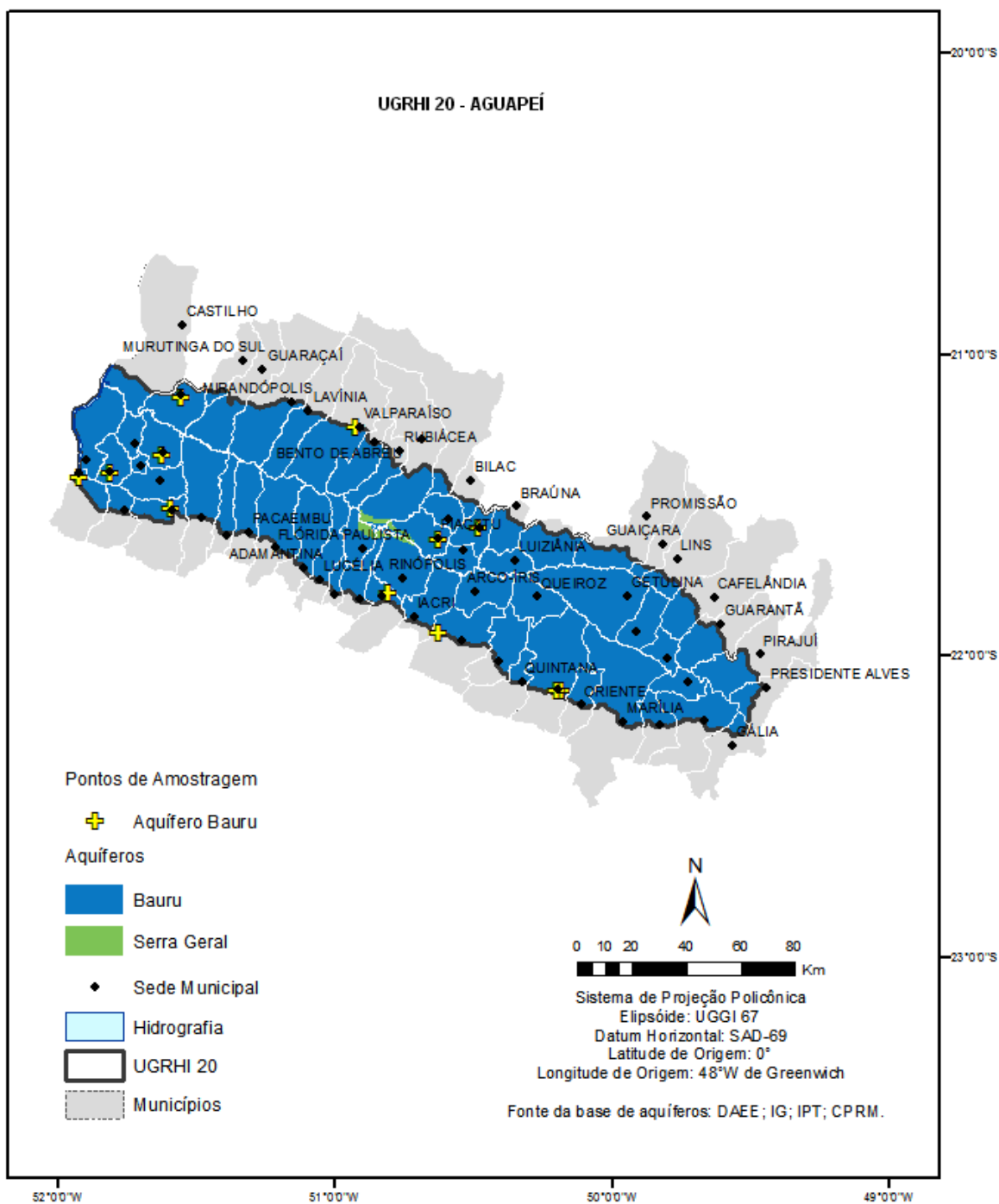
Município	Descrição	Aquífero	Profundidade de Captação (m)	Latitude S	Longitude O
Clementina	DAEE*	Bauru	22 a 84	21° 33' 39"	50° 26' 46"
Dracena	DAEE/Pref.	Bauru	70 a 170	21° 28' 51"	51° 32' 12"
Monte Castelo	DAEE, Próximo ao Reservatório	Bauru	32 a 98	21° 17' 58"	51° 33' 54"
Nova Independência	DAEE/Pref.	Bauru	32 a 86	21° 06' 30"	51° 29' 25"
Panorama	Av. K, DAEE	Bauru	64 a 100	21° 22' 01"	51° 51' 38"
Parapuã	SABESP***	Bauru	55 a 128	21° 46' 05"	50° 46' 15"
Piacatu	SABESP	Bauru	88 a 142	21° 35' 47"	50° 33' 47"
Pompéia	SAAE****	Bauru	52 a 233	22° 06' 04"	50° 09' 44"
Pompéia	SAAE, Poço Caixa d'Água	Bauru		22° 06' 10"	50° 10' 40"
Santa Mercedes	SABESP, R. Marcílio Dias	Bauru	82 a 153	21° 21' 22"	51° 44' 58"
Tupã	SABESP	Bauru	38 a 114	21° 54' 16"	50° 35' 47"
Valparaíso	DAEE	Bauru	66 a 166	21° 13' 12"	50° 52' 40"

\* DAEE: Departamento de Águas e Energia Elétrica

\*\*Pref.: Prefeitura Municipal

\*\*\*Sabesp: Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo

Fonte: CETESB (2009 - modificado).



**Figura 14:** Localização dos pontos de amostragem da UGRHI 20 – Aguapeí  
 Fonte: CETESB (2009 - modificado).

## UGRHI 21 - Peixe

Ocupa uma área de 10.769 Km<sup>2</sup>, com 26 municípios, e população estimada em 465 448 habitantes (IBGE, 2009), com um grau de urbanização da bacia que é de aproximadamente 89%. É classificada como uma região agropecuária, sendo que os principais produtos do setor primário são cana-de-açúcar, amendoim e predominantemente pastagem. As principais atividades industriais são o curtumes e produtos alimentícios. Na UGRHI 21 a água para abastecimento público nos municípios é captada dos aquíferos Bauru e Guarani, (CETESB, 2009).

Nesta UGRHI foram coletadas amostras em doze municípios, como descrito na Tabela 12 e ilustrados na Figura 15.

**Tabela 12:** Municípios da UGRHI 21 – Peixe, aonde foram coletadas as amostras, nos meses de março e setembro de 2010 e 2011.

Município	Descrição	Aquífero	Profundidade de Captação (m)	Latitude S	Longitude O
Alfredo Marcondes	SABESP*	Bauru	84 a 192	21° 57' 30"	51° 24' 42"
Álvares Machado		Bauru	70 a 252	22° 05' 08"	51° 27' 36"
Caiabu	SABESP	Bauru	85 a 185	22° 00' 43"	51° 14' 24"
Flórida Paulista	SABESP	Bauru	81 a 156	21° 36' 58"	51° 10' 18"
Indiana	Pref.**	Bauru	-	22° 10' 32"	51° 15' 04"
Inúbia Paulista	SABESP	Bauru	70 a 192	21° 46' 07"	50° 57' 39"
Irapuru	Pref.	Bauru	60 a 190	21° 33' 45"	51° 20' 52"
Mariópolis	SABESP	Bauru	102 a 220	21° 47' 29"	48° 11' 44"
Marília	DAEM*** - Poço Bairro Marajó	Guarani	-	22° 14' 24"	49° 54' 58"
Presidente Prudente	SABESP	Bauru	95 a 134	22° 03' 15"	51° 20' 42"
Quatá	Indústria Açucareira	Bauru	0 a 108	22° 15' 53"	50° 38' 48"
Sagres	SABESP	Bauru	0 a 131	21° 52' 32"	50° 57' 32"

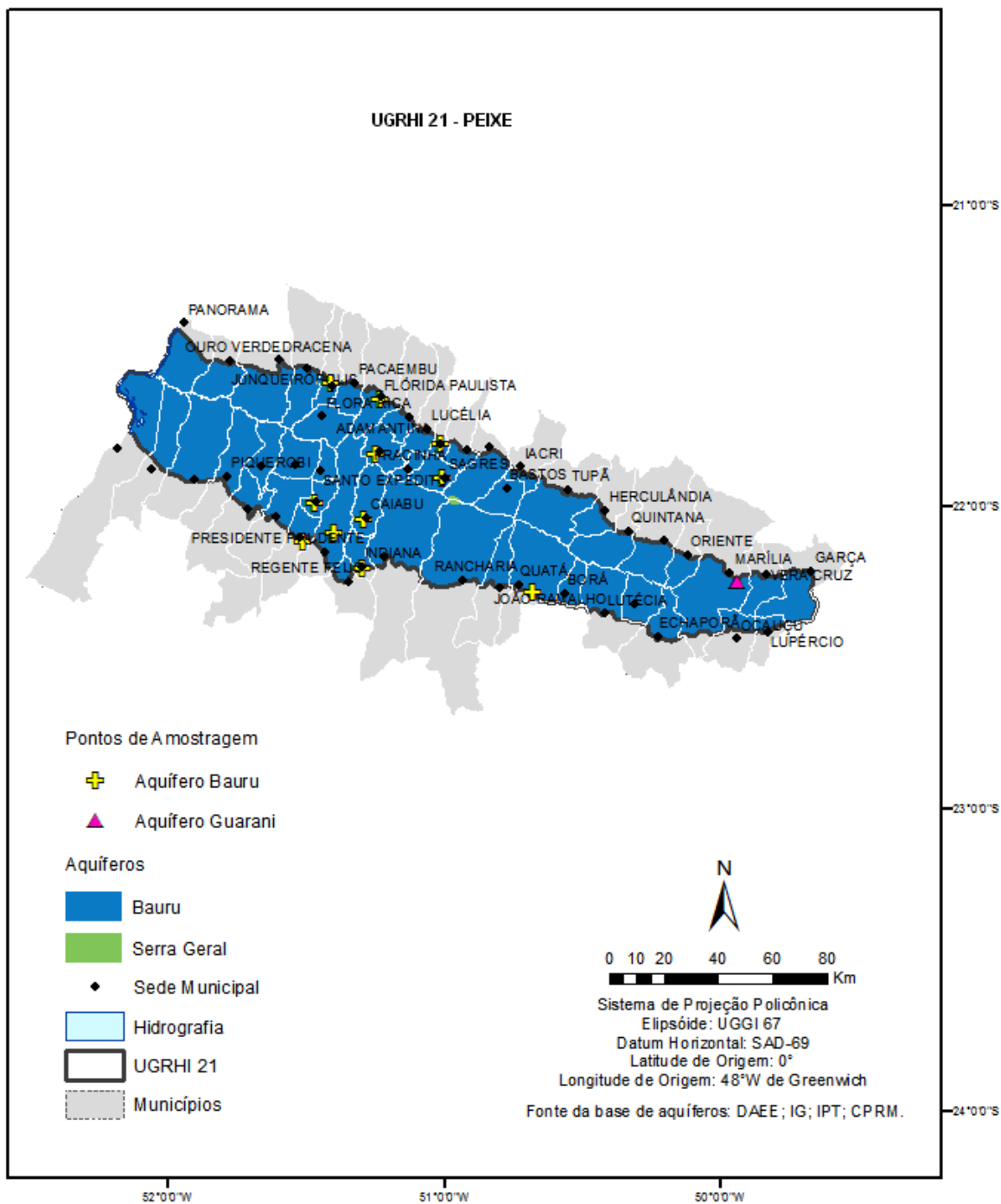
\*Sabesp: Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo

\*\*Pref.: Prefeitura Municipal

\*\*\*DAEM: Departamento de Água e Esgoto de Marília

\*\* DAEE: Departamento de Águas e Energia Elétrica

Fonte: CETESB (2009 - modificado).



**Figura 15:** Localização dos pontos de amostragem da UGRHI 21 – Peixe  
 Fonte: CETESB (2009 - modificado).

*UGRHI 22 - Pontal do Paranapanema*

Classificada como uma região agropecuária, a UGRHI 22 – Pontal do Paranapanema tem como principais produtos do setor primário a produção de cana-de-açúcar, milho, soja e pastagem e como principais atividades industriais a sucroalcooleira e frigoríficos (CETESB, 2009). A população é estimada em 483 114 habitantes distribuídos em 21 municípios em uma área de 12.395 Km<sup>2</sup> (IBGE, 2009).

Nesta UGRHI foram coletadas amostras em quatro municípios, como descrito na Tabela 13 e ilustrados na Figura 16.

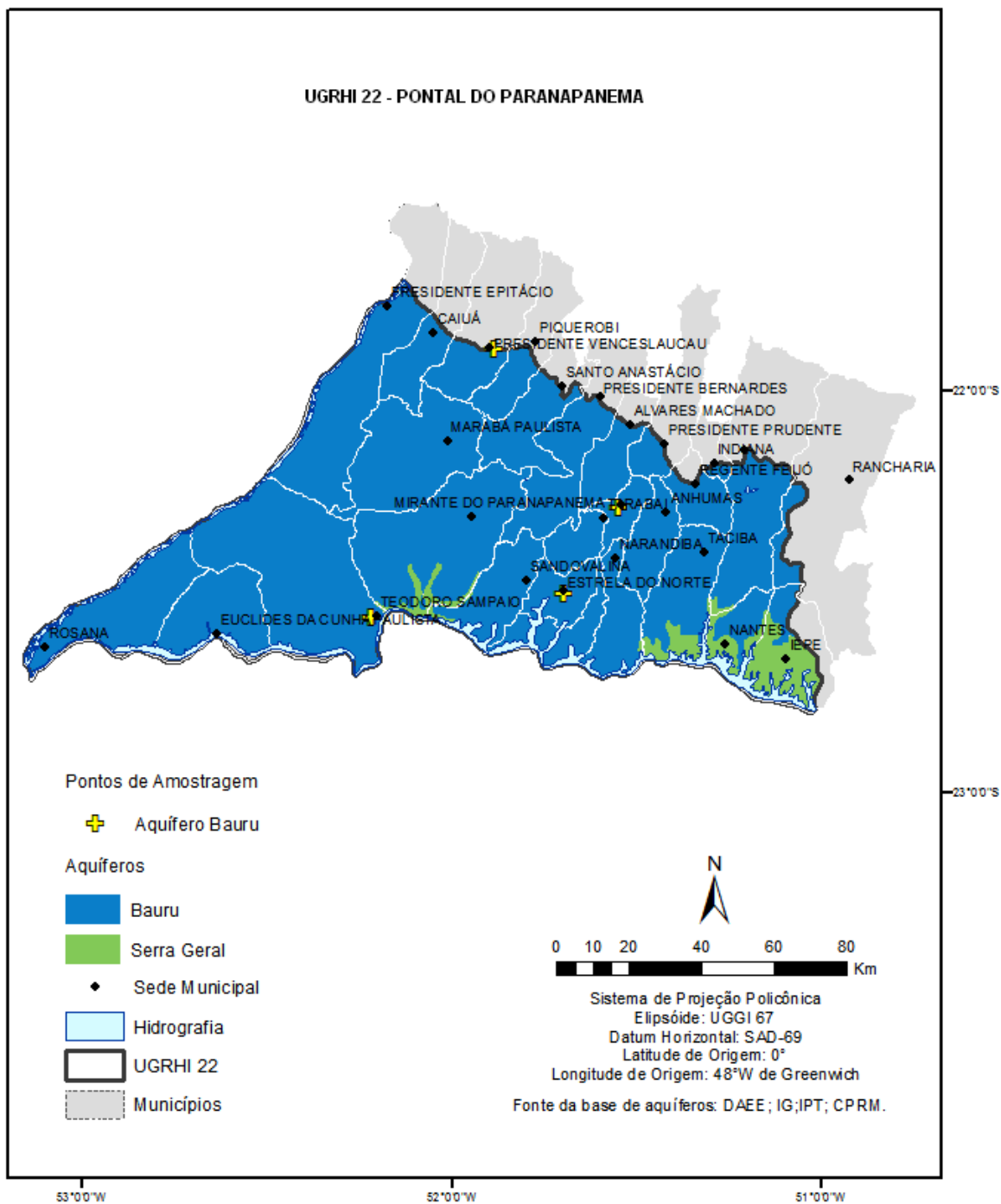
**Tabela 13:** Municípios da UGRHI 22 – Pontal do Paranapanema aonde foram coletadas as amostras, nos meses de março e setembro de 2010 e 2011.

Município	Descrição	Aquífero	Profundidade de Captação (m)	Latitude S	Longitude O
Estrela do Norte	SABESP*	Bauru	122 a 162	22° 29' 09"	51° 39' 38"
Pirapozinho	SABESP	Bauru	59 a 196	22° 16' 29"	51° 30' 24"
Presidente Venceslau	Reservatório Vila Sumaré, Pref.**	Bauru	141 a 233	21° 52' 25"	51° 49' 53"
Teodoro Sampaio	SABESP	Bauru	78 a 150	22° 31' 56"	52° 10' 31"

\*Sabesp: Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo

\*\*Pref.: Prefeitura Municipal

Fonte: CETESB (2009 - modificado).



**Figura 16:** Localização dos pontos de amostragem da UGRHI 22 – Pontal do Paranapanema  
 Fonte: CETESB (2009 - modificado).

### 3.6 Método Analítico

Como já citado, foi empregada a metodologia padronizada pela norma EPA 6010C (EPA, 2007). Os comprimentos de ondas para os elementos foram:

Cobalto	( $\lambda$ – 228,616nm),
Estanho	( $\lambda$ – 189,927nm),
Fósforo	( $\lambda$ – 213,618nm),
Lítio	( $\lambda$ – 670,784nm),
Molibdênio	( $\lambda$ – 203.846nm),
Níquel	( $\lambda$ – 231,604nm),
Prata	( $\lambda$ – 328,068nm),
Tálio	( $\lambda$ – 377,57nm),
Titânio	( $\lambda$ – 334,941nm),
Vanádio	( $\lambda$ – 292,402nm).

O ICP OES foi operado nas seguintes condições:

potência:	1,0 KW
fluxo de gás no plasma:	15 L.min <sup>-1</sup>
fluxo de gás auxiliar:	2,25 L.min <sup>-1</sup>
pressão do nebulizador:	200 KPa
introdução da amostra:	60 s
estabilização do equipamento:	15 s
leitura das replicatas:	45 s
replicatas das amostras:	2
lavagem:	60 s
coeficiente de correlação:	0,99000

O nebulizador ultrassônico operado nas seguintes condições

temperatura de aquecimento	150°C
temperatura de resfriamento	4°C

O procedimento analítico está descrito a seguir:

Foi transferido aos tubos descartáveis aproximadamente 15 mL das soluções padrão das curvas de calibração, branco ( $\text{HNO}_3$  1% v/v), amostras fortificadas (*spike*), duplicata, solução padrão do *spike*, solução padrão da carta de controle e das amostras a serem analisadas. Os tubos descartáveis foram acondicionados no rack do amostrador automático. A concentração da solução estoque para preparo da solução padrão de recuperação está descrito na tabela 14 e as concentrações das soluções para calibração do comprimento de onda com as soluções padrão P1, P2 e P3, conforme Tabela 15.

**Tabela 14:** Concentração da solução estoque para preparo da solução padrão de recuperação

Elementos	Símbolos	Conc. ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )
Cobalto	Co	10
Estanho	Sn	100
Fósforo	P	48
Lítio	Li	100
Molibdênio	Mo	100
Níquel	Ni	30
Prata	Ag	20
Tálio	Tl	100
Titânio	Ti	48
Vanádio	V	50



**Tabela 15:** Preparação das soluções padrão de Co, Sn, P, Mo, Ni, Ag, Tl, Ti e V para curva de calibração

<b>Elemento Químico</b>	<b>P1</b>	<b>P2</b>	<b>P3</b>	<b>P4</b>
Cobalto ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	0	10	50	100
Estanho ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	0	100	500	1000
Fósforo ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	0	50	250	500
Lítio ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	0	100	500	1000
Molibdênio ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	0	100	500	1000
Níquel ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	0	30	150	300
Prata ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	0	20	100	200
Tálio ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	0	100	500	1000
Titânio ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	0	50	250	500
Vanádio ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	0	50	250	500

**Tabela 16:** Preparação das soluções padrão de controle de Co, Sn, P, Li, Mo, Ni, Ag, Tl, Ti e V para curva de calibração.

<b>Elemento Químico</b>	<b>Padrão de Controle (<math>\mu\text{g.L}^{-1}</math>)</b>
Cobalto	50
Estanho	500
Fósforo	250
Lítio	500
Molibdênio	500
Níquel	150
Prata	100
Tálio	250
Titânio	250
Vanádio	250

Para cada lote de amostra foi construída uma curva de calibração utilizada para o cálculo da concentração de cada metal.

As curvas de calibração foram feitas a partir da solução estoque de  $1,0\text{mg.mL}^{-1}$  de cobalto, estanho, fósforo, lítio, molibdênio, níquel, prata, tálio, titânio e vanádio, preparando-se os padrões P1, P2 e P3 nas concentrações indicadas nas tabelas 14

e 15. As soluções foram preservadas diretamente no balão com HNO<sub>3</sub> concentrado de acordo com o volume da solução para obter uma concentração de 1% de HNO<sub>3</sub>.

Após a calibração inicial analisou-se um padrão de controle e um branco. A cada lote de dez amostras foi lido o padrão P2 da curva de calibração e, no final de cada lote analisou-se novamente os padrões de controle, e um branco.

## ***RESULTADOS***

---

## 4 RESULTADOS

### 4.1 Limites de Quantificação do Método: Cobalto, Estanho, Fósforo, Lítio, Molibdênio, Níquel, Prata, Tálcio, Titânio e Vanádio

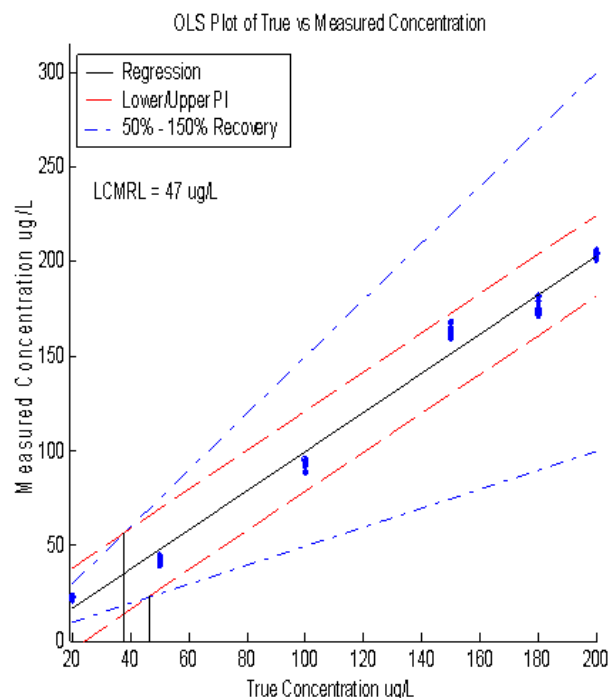
Os Limites de Quantificação do Método (LQM), ou seja, as concentrações mínimas na qual serão expressos os resultados do presente trabalho foram calculados de acordo com a Norma EPA Document 815-R-05-006 (EPA, 2010).

Os valores dos LQM dos elementos químicos, expressos em  $\mu\text{g.L}^{-1}$  estão descritos na Tabela 17.

**Tabela 17:** Limite de Quantificação do Método para os elementos cobalto, estanho, fósforo, lítio, molibdênio, níquel, prata, tálcio, titânio e vanádio.

<b>Elemento Químico</b>	<b>LQM (<math>\mu\text{g.L}^{-1}</math>)</b>
Cobalto	3
Estanho	50
Fósforo	50
Lítio	10
Molibdênio	10
Níquel	5
Prata	5
Tálcio	100
Titânio	5
Vanádio	10

A Figura 17 ilustra a utilização do programa estatístico para determinação do Limite de Quantificação do Método.



**Figura 17:** Gráfico ilustrando o Limite de Quantificação do Método para o elemento químico Estanho.

## 4.2 Linearidade

Para todas as curvas de calibração calculadas para determinar a concentração dos elementos químicos, objetos deste estudo, apresentaram um coeficiente de correlação linear acima de 0,99. O software do ICP Varian calcula os coeficientes angulares e lineares, bem como permite que o operador do equipamento limite o valor mínimo para o coeficiente de correlação linear. Os resultados são expressos em  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

### 4.3 Resultados das Análises das Amostras de Água

Para definição de Valores de Referência de Qualidade (VRQ) a CETESB adota, desde o ano de 2001, o 3º quartil (75%) como sendo representativo do conjunto de amostras e as informações foram tabuladas por aquífero. Quando todos os resultados, para uma determinada substância, ou um elemento químico apresentarem resultados menor que o Limite de Quantificação do Método (LQM), adota-se a metade do valor numérico do LQM para os cálculos do VRQ. Os resultados do 3º quartil para os elementos químicos, seus valores mínimos, máximos, medianas e VQR, por aquífero são apresentados nas Tabelas 18 e 19.

**Tabela 18:** Resultado do cálculo do 3º quartil para o Aquífero Bauru para os elementos cobalto, estanho, fósforo, lítio, molibdênio, níquel, prata, tálio, titânio e vanádio nas campanhas de março e setembro de 2010 e março de 2011

Elemento Químico	Resultados expressos em $\mu\text{g.L}^{-1}$					
	3º quartil	Mínimo	Máximo	Mediana	LQM*	VRQ**
Cobalto	<3	<3	4	<3	<3	1,5
Estanho	<50	<50	<50	<50	<50	25
Fósforo	70	<50	398	<50	<50	70
Lítio	11	<10	19	<10	<10	11
Molibdênio	<10	<10	<10	<10	<10	5
Níquel	<5	<5	13	<5	<5	2,5
Prata	<5	<5	<5	<5	<5	2,5
Tálio	<100	<100	<100	<100	<100	50
Titânio	<5	<5	<5	<5	<5	2,5
Vanádio	21	<10	116	11	<10	21

\*LQM: Limite de Quantificação do Método

\*\*VQR.: Valor de Referência de Qualidade

**Tabela 19:** Resultado do cálculo do 3º quartil para o Aquífero Guarani para os elementos cobalto, estanho, fósforo, lítio, molibdênio, níquel, prata, tálio, titânio e vanádio nas campanhas de março e setembro de 2010 e março de 2011.

Elemento	Resultados expressos em $\mu\text{g.L}^{-1}$						
	Químico	3º quartil	Mínimo	Máximo	Mediana	LQM*	VRQ**
Cobalto		<3	<3	<3	<3	<3	1,5
Estanho		<50	<50	<50	<50	<50	25
Fósforo		86	<50	554	<50	<50	86
Lítio		11	<10	29	<10	<10	11
Molibdênio		<10	<10	<10	<10	<10	5
Níquel		<5	<5	17	<5	<5	2,5
Prata		<5	<5	<5	<5	<5	2,5
Tálio		<100	<100	<100	<100	<100	50
Titânio		<5	<5	<5	<5	<5	2,5
Vanádio		11	<10	66	<10	<10	11

\*LQM: Limite de Quantificação do Método

\*\*VQR.: Valor de Referência de Qualidade

Os resultados obtidos por UGRHI das análises das amostras coletadas nos aquíferos Bauru e Guarani, nos meses de março de setembro de 2010 (campanhas 1 e 2) e nos meses de março e setembro de 2011 (campanhas 3 e 4) estão apresentados no Apêndice.

#### **4.3.1 UGRHI 4 - Pardo**

As concentrações de fósforo no município de Jardinópolis, variaram entre 239 a 289  $\mu\text{g.L}^{-1}\text{P}$  e, em duas campanhas foram determinados concentrações de lítio entre 14 e 17  $\mu\text{g.L}^{-1}\text{Li}$

No município de Sales de Oliveira as concentrações encontradas para o fósforo foram entre 138 a 168  $\mu\text{g.L}^{-1}\text{P}$  e as concentrações de vanádio variaram entre 12 a 15  $\mu\text{g.L}^{-1}\text{V}$ .

Em Santa Cruz da Esperança na campanha de março de 2010 determinou-se uma concentração de 138  $\mu\text{g.L}^{-1}\text{P}$  e, em uma única campanha, a de setembro de 2010, determinou se uma concentração de vanádio de 15  $\mu\text{g.L}^{-1}\text{V}$ .

No município de Serrana, as concentrações de fósforo variaram entre 77 a 90  $\mu\text{g.L}^{-1}\text{P}$ .

As concentrações de lítio nos dois poços do município de Ribeirão Preto variaram entre o LQM e 16  $\mu\text{g.L}^{-1}\text{Li}$ , bem como as concentrações de Vanádio que variaram entre o LQM e 19  $\mu\text{g.L}^{-1}\text{Li}$ , valores muito próximos ao terceiro quartil.

Nas campanhas de março e setembro de 2010 determinou-se, no município de Jardinópolis, concentrações de lítio na ordem de 14 e 17  $\mu\text{g.L}^{-1}\text{Li}$

#### **4.3.2 UGRHI 8 – Sapucaí / Grande**

As concentrações de Vanádio no Aquífero Guarani, nos municípios de Guará e São Joaquim da Barra, variaram entre 13 e 27  $\mu\text{g.L}^{-1}\text{V}$ .

#### **4.3.3 UGRHI 9 – Mogi-Guaçu**

Dos seis poços de monitoramento do Aquífero Guarani da UGRHI 9 – Mogi-Guaçu, as concentrações de Fósforo no município de Dumont foram entre 130 a 143  $\mu\text{g.L}^{-1}\text{P}$ . Rincão entre 205 e 245  $\mu\text{g.L}^{-1}\text{P}$ . Em Santa Lúcia, entre 184 e 211  $\mu\text{g.L}^{-1}\text{P}$  e, para o município de Sertãozinho foram encontrados concentrações entre 70 a 85  $\mu\text{g.L}^{-1}\text{P}$ .

No município de Guariba as concentrações de Vanádio nas quatro campanhas variaram entre 23 a 27  $\mu\text{g.L}^{-1}\text{V}$ , acima do valor do terceiro quartil que é de 11  $\mu\text{g.L}^{-1}\text{V}$ .



No município de Monte Alto, único ponto de monitoramento do Aquífero Bauru na UGRHI 9 foram determinadas concentrações de Vanádio entre 17 e 21 $\mu\text{g.L}^{-1}\text{V}$

#### **4.3.4 UGRHI 12 – Baixo Pardo e Grande**

O único ponto de coleta nesta UGRHI do Aquífero Guarani está situado no município de Orlandia, que apresentou resultados abaixo do terceiro quartil para todos os elementos químicos exceto para o fósforo, com concentrações de 128 e 139 $\mu\text{g.L}^{-1}\text{P}$ .

#### **4.3.5 UGRHI 13 – Tietê / Jacaré**

As concentrações de fósforo no poço de coleta do município de Araraquara, em três campanhas apresentaram resultados entre 484 e 554 $\mu\text{g.L}^{-1}\text{P}$ , concentrações cerca de cinco vezes acima do terceiro quartil para o Aquífero Guarani.

Em Macatuba encontrou-se concentrações de vanádio entre 14 a 18 $\mu\text{g.L}^{-1}\text{V}$ .

#### **4.3.6 UGRHI 15 – Turvo e Grande**

Nesta UGRHI o único ponto de coleta do Aquífero Guarani é no município de São José do Rio Preto, tem como característica uma profundidade de captação entre 721 a 1292 metros e temperatura da água em média de 43° C. As concentrações de lítio nas quatro campanhas variaram entre 10 e 29 $\mu\text{g.L}^{-1}\text{Li}$  e, para o vanádio, entre 42 e 66 $\mu\text{g.L}^{-1}\text{V}$ . Nesse poço a concentração para esses dois elementos químicos, foram as mais altas determinadas no Aquífero Guarani.

Nos pontos de monitoramento do Aquífero Bauru, nos municípios de Cajobi, Cândido Rodrigues, Catiguá, Indiaporã, Macedônia, e Uchôa, os resultados das concentrações de vanádio em pelo menos duas campanhas variaram entre <10 a 24 $\mu\text{g.L}^{-1}\text{V}$

Nos municípios de Pedranópolis e São José do Rio Preto as concentrações de Fósforo variaram, respectivamente, entre 59 e 109 $\mu\text{g.L}^{-1}\text{P}$  e 80 e 99 $\mu\text{g.L}^{-1}\text{P}$ .

#### **4.3.7 UGRHI 16 – Tiête e Batalha**

Nos pontos de coleta do Aquífero Guarani, no município de Matão as concentrações dos elementos químicos determinadas nas campanhas de 2010 e 2011 estão abaixo do terceiro quartil.

Para o Aquífero Bauru, a concentração de fósforo no município de Fernando Prestes variaram entre 151 e 178  $\mu\text{g.L}^{-1}\text{P}$  e no município de Potirendaba as concentrações de Vanádio foram de 78 a 86  $\mu\text{g.L}^{-1}\text{V}$ .

#### **4.3.8 UGRHI 17 – Médio Paranapanema**

As concentrações de lítio no município de Gália variaram entre <10 a 15  $\mu\text{g.L}^{-1}\text{Li}$ , e as concentrações de vanádio foram acima do terceiro quartil nas três campanhas, respectivamente de 31, 21 e 23  $\mu\text{g.L}^{-1}\text{V}$ .

#### **4.3.9 UGRHI 18 – São José dos Dourados**

Uma característica observada nos resultados obtidos para a UGRHI 18 – São José dos Dourados - é que em todos os pontos de coleta os resultados da concentração de vanádio, em pelo menos uma campanha foi acima do terceiro quartil, sendo que a média dos resultados obtidos foi de 27  $\mu\text{g.L}^{-1}\text{V}$ .

No município de Jales, as concentrações de fósforo determinadas nas quatro campanhas foram, em média de 123  $\mu\text{g.L}^{-1}\text{P}$ .

#### **4.3.10 UGRHI 19 – Baixo Tiête**

As concentrações de vanádio nos municípios de Nova Luzitânia e Sud Mennucci e nas campanhas de março e setembro de 2010 e de 2011 foram respectivamente entre 22 a 103 e 22 a 43  $\mu\text{g.L}^{-1}\text{V}$ . A concentração de fósforo no município de Bilac variou entre 89 e 97  $\mu\text{g.L}^{-1}\text{P}$ .

#### **4.3.11 UGRHI 20 – Aguapeí**

Os valores das concentrações de fósforo nos municípios de Cementina e Piacatu variaram entre 266 a 343  $\mu\text{g.L}^{-1}\text{P}$ .

#### **4.3.12 UGRHI 21 – Peixe**

Nos municípios de Álvares Machado, Inúbia Paulista e Sagres as concentrações de fósforo variou entre 70 e 398 $\mu\text{g.L}^{-1}\text{P}$ .

As concentrações de vanádio nos municípios de Alfredo Marcondes, Álvares Machado, Caiabu, Flórida Paulista, Mariópolis e Presidente Prudente apresentaram resultados que variaram entre 17 e 116 $\mu\text{g.L}^{-1}\text{V}$ .

#### **4.3.13 UGRHI 22 – Pontal do Paranapanema**

O fósforo apresentou concentrações entre 79 a 111 $\mu\text{g.L}^{-1}\text{P}$  nas campanhas do ano de 2010 e 2011 nos municípios de Pirapozinho e Teodoro Sampaio e a concentração de lítio município de Presidente Venceslau entre o limite de quantificação e 18 $\mu\text{g.L}^{-1}\text{Li}$ .

A concentração de vanádio variou entre 10 a 19 $\mu\text{g.L}^{-1}\text{V}$  no município de Pirapozinho.

***DISCUSSÃO***

---

## 5 DISCUSSÃO

A classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas, bem como os Valores de Referência de Qualidade são de extrema importância, tendo em vista que este recurso é intensamente utilizado para o consumo humano no estado de São Paulo.

É importante ressaltar que o controle da qualidade da água de abastecimento para consumo humano é atribuição das Vigilâncias Sanitárias Municipais. Neste trabalho, as coletas das amostras foram efetuadas nas saídas de poços de abastecimento, sendo avaliada a qualidade das águas subterrâneas brutas obtidas nos aquíferos Bauru e Guarani, não levando em consideração, se há ou não tratamento pós captação. Entretanto, ressalta-se a importância da realização, pelos usuários alternativos de abastecimento que utilizam a água subterrânea, de um monitoramento periódico da qualidade da água captada, visando evitar ingestão de substâncias acima das concentrações consideradas seguras no atual estágio do conhecimento.

Define-se Limite de Quantificação Praticável (LQP), de acordo com a Resolução CONAMA nº. 396, a menor concentração de uma substância que pode ser determinada quantitativamente com precisão e exatidão pelo método utilizado e, para aplicação desta Resolução. Os LQP considerados como aceitáveis são:  $10\mu\text{g.L}^{-1}$  para o cobalto,  $100\mu\text{g.L}^{-1}$  para o lítio,  $10\mu\text{g.L}^{-1}$  para o molibdênio,  $10\mu\text{g.L}^{-1}$  para o níquel,  $10\mu\text{g.L}^{-1}$  para a prata e,  $20\mu\text{g.L}^{-1}$  para o vanádio (BRASIL, 2008). Dessa forma, os Limites de Quantificação do Método (LQM) obtidos no presente trabalho para esses elementos químicos atendem a exigência da Resolução. Para o estanho, fósforo, tálio e titânio os LQP ainda não foram determinados na Resolução. Porém, o estabelecimento dos valores do LQM para esses elementos permite a detecção de traços os elementos químicos em água e a análise de tendência de aumento gradativo de suas concentrações no caso de aporte antrópico através do solo, mesmo antes de se confirmar uma contaminação, caracterizada pela ultrapassagem dos valores de intervenção.

Conforme já mencionado, a OMS, não estabelece, devido a sua baixa toxicidade, um Valor Máximo Permitido, em água para consumo humano, para compostos inorgânicos de estanho (WHO, 2004). No entanto é crescente a preocupação da comunidade científica quantos aos possíveis efeitos deletérios a

saúde humana, resultantes da exposição aos compostos organoestânicos, provenientes do consumo de água contaminada, bebidas e alimentos marinhos (ANTIZAR-LADISLAO, B.; 2008). Dessa forma, torna-se importante o monitoramento do elemento químico estanho em águas subterrâneas utilizadas para consumo humano, pois pode ser um indicativo da presença de compostos organoestânicos e, quando da sua detecção, sugere-se empregar técnicas analíticas para especiação iônica do metal, ou seja, verificar quais compostos existentes. Uma vez que propriedades químicas, biológicas e, conseqüentemente a toxicidade de um elemento químico depende da forma química em que ele está presente, sugere-se também que, quando da detecção, em águas subterrâneas, de outros elementos químicos, como por exemplo, mercúrio e arsênio (não estudados no presente trabalho) é importante a realização da especiação química, pois compostos orgânicos de mercúrio - metilmercúrio e diferentes valências de arsênio (III e V) apresentam diferentes níveis de toxicidade.

Quanto ao vanádio, não houve diferenças significativas para os resultados obtidos em relação ao terceiro quartil calculado para o Aquífero Guarani. No Aquífero Bauru as concentrações de vanádio apresentaram uma variação maior em relação ao terceiro quartil calculado. Com concentrações variando entre o LQM e  $116\mu\text{g.L}^{-1}\text{V}$ , bem como observa-se também que há diferenças significativas nos resultados encontrados numa mesma UGRHI, como por exemplo, na UGRHI 21, ou resultados acima do terceiro quartil, mas com valores próximos, no caso da UGRHI 18.

Estudos para avaliar a presença de vanádio em águas subterrâneas na Argentina, sudoeste da Província de Buenos Aires, determinaram uma concentração variando entre 50 e  $2470\mu\text{g.L}^{-1}\text{V}$ , sendo que a maioria das amostras analisadas variaram entre 200 a  $1000\mu\text{g.L}^{-1}\text{V}$ . Os autores sugerem a necessidade de estudos mineralógicos nas áreas aonde foram encontradas as maiores concentrações de vanádio, com o objetivo de identificar sua origem (FIORENTINO, et al, 2006).

WRIGHT. e BELITZ (2010) realizaram um estudo em que coletaram mais de 8400 amostras de águas subterrâneas no estado da Califórnia, (E.U.A.), aonde classificaram as amostras com concentrações de vanádio menores que  $3\mu\text{g.L}^{-1}\text{V}$  como muito baixas, entre 3 a  $24\mu\text{g.L}^{-1}\text{V}$  como baixas, de 25 a  $49\mu\text{g.L}^{-1}\text{V}$  como moderadas e concentrações maiores que  $50\mu\text{g.L}^{-1}\text{V}$ , como altas. Cerca de 90% das amostras variaram entre concentrações muito baixas e baixas, 8,5% classificadas

como moderadas e 1,5% das amostras com concentrações altas, variando entre 50 a 140  $\mu\text{g.L}^{-1}\text{V}$ . Com base nesta classificação, neste trabalho foram encontradas concentrações altas de vanádio no Aquífero Bauru, chegando a 116  $\mu\text{g.L}^{-1}\text{V}$ . O estudo de WRIGHT. e BELITZ (2010) concluiu que a presença ou ausência de vanádio em águas subterrâneas, dá se devido a presença de rochas que contem em sua composição o vanádio, aliado ao potencial de oxirredução e potencial hidrogeniônico (pH) da água. Concentrações moderadas e altas de vanádio foram encontradas em regiões com formações de rochas máficas (mineral escuro rico em magnésio e ferro) ou em bacias delimitadas por essas rochas. No entanto nem todas as amostras coletadas em regiões associadas a rochas com altas concentrações de vanádio apresentaram concentrações altas ou moderadas desse elemento químico. Nessas áreas o pH da água e as condições de oxirredução podem não favorecer a dissolução desse metal em águas subterrâneas. O estudo sugere que a concentração de vanádio tem maior prevalência sob condições oxidantes e alcalinas, que são fatores importantes na solubilidade de vanádio em águas subterrâneas (WRIGHT; BELITZ, 2010).

Nos municípios da UGRHI 21, Alfredo Marcondes, Alvares Machado, Caiabu, Mariápolis, Presidente Prudente, aonde os valores da concentração de vanádio foram superior a  $50\mu\text{g.L}^{-1}\text{V}$  também apresentaram valores de alcalinidade de bicarbonato entre 63 a 93  $\text{mgCaCO}_3 \text{L}^{-1}$  e alcalinidade de carbonato entre 15 a 57  $\text{mg CaCO}_3 \text{L}^{-1}$ , conforme publicado pela CETESB no Relatório das Águas Subterrâneas no Estado de São, 2012. No Aquífero Bauru, os Valores de Referência de Qualidade para o parâmetro alcalinidade de bicarbonato é de 110  $\text{mgCaCO}_3 \text{L}^{-1}$ , e para as alcalinidades carbonato e hidróxido, são de 0  $\text{mgCaCO}_3 \text{L}^{-1}$  (CETESB, 2013).

Alcalinidade de uma amostra de água traduz sua capacidade de neutralização de ácidos. Essa propriedade reflete a soma das concentrações de todas as bases tituláveis presentes na amostra. Para a maioria das águas naturais, a alcalinidade é devida primariamente ao teor de bicarbonatos, carbonatos e hidróxidos, sendo então tomada como um indicador da concentração desses constituintes, usualmente expressa em  $\text{mg CaCO}_3 \text{L}^{-1}$  (STANDARD METHODS, 2011d).

Assim, para o entendimento do comportamento do vanádio no Aquífero Bauru, aonde as concentrações são superiores a  $50 \mu\text{g.L}^{-1}\text{V}$  e a concentração da alcalinidade de carbonato também é quantificada sugere-se que sejam realizados

estudos específicos para relacionar a presença de vanádio com a alcalinidade da água.

Adicionalmente, devido à grande variação nos resultados encontrados para o vanádio, não se deve atribuir um único Valor de Referência de Qualidade (VRQ) para todo o aquífero. O VRQ pode ser atribuído a partes dos aquíferos ou por UGRHI, como por exemplo, a UGRHI 18 aonde a mediana da concentração de vanádio dos poços é de  $27\mu\text{L}^{-1}\text{V}$  e o terceiro quartil calculado a partir dos resultados encontrados nas campanhas de março e setembro de 2010 e 2011 é de  $33\mu\text{L}^{-1}\text{V}$ .

Com base nos nossos resultados, os Valores de Referência de Qualidade para o elemento químico vanádio nos aquíferos Bauru e Guarani são, respectivamente de 21 e  $11\mu\text{g.L}^{-1}\text{V}$ .

O fósforo é um dos principais nutrientes limitantes nos processos de eutrofização de águas brutas superficiais, sendo que a principal fonte antrópica vem da disposição de efluentes domésticos (HOLMAN, et al, 2008). Até o momento pouca atenção tem sido dada para avaliar a presença de fósforo em águas subterrâneas, pois a sua forma mais comum, o ortofosfato, prontamente reage com matrizes geológicas, reduzindo sua mobilidade e provocando longos períodos de permanência no solo. HOLMAN et al, (2008), utilizando dados históricos sobre as concentrações de fósforo em águas subterrâneas disponíveis no monitoramento de rotina na Inglaterra, País de Gales, Escócia Irlanda do Norte e República da Irlanda, sugere que as principais fontes antropogênicas de fósforo em águas subterrâneas são:

- Agrícola, devido a aplicação, ao longo dos anos, de fertilizantes no solo, causando um acúmulo e, por processo de lixiviação atingindo os aquíferos;
- Fossas sépticas, pois as concentrações de fósforo nesses efluentes podem atingir uma concentração média de  $38\text{ mg L}^{-1}\text{PO}_4$ ;
- Vazamento em redes de esgoto sem tratamento. As concentrações de fósforo variam entre 9 e  $15\text{ mg L}^{-1}\text{P}$  (HOLMAN. et al, 2008).

Concentrações de fósforo quantificadas em alguns poços de monitoramento do Aquífero Bauru também apresentaram, no período entre os anos 2001 a 2012, concentrações de nitrato (não estudado nesse trabalho) cujos valores ultrapassaram o Valor de Prevenção, que é de  $5,0\text{ mg L}^{-1}\text{NO}_3 -\text{N}$ , conforme publicado pela CETESB no Relatório das Águas Subterrâneas no Estado de São, 2012 (CETESB,



2013). Os municípios são Pedranópolis, São José do Rio Preto e Uchôa, situados na UGRHI 15. Jales na UGRHI 18. Bilac na UGRHI 19. Clementina, Nova Independência e Valparaíso na UGRHI 20. Álvares Machado, Flórida Paulista e Sagres, UGRHI 21 e Teodoro Sampaio, UGRHI 22.

O nitrato, por apresentar alta mobilidade e atingir áreas extensas, é um contaminante comumente encontrado em águas subterrâneas e um parâmetro utilizado mundialmente como indicador de contaminação em águas subterrâneas. Da mesma forma que o fósforo, as potenciais fontes de poluição de nitrato são as fossas sépticas e negras, vazamentos em redes coletoras em áreas urbanas (VARNIER, et al, 2009). Segundo MODESTO et al (2009), há uma tendência de aumento generalizado da concentração de nitrato no aquífero Bauru, com poços que apresentam concentrações acima de  $5,0 \text{ mg L}^{-1} \text{NO}_3 -\text{N}$  (MODESTO. et al, 2009). Outro ponto a ser considerado é que, nos municípios acima citados, a profundidade de captação dos poços variam entre 22 a 166 metros.

Outro ponto a ser considerado a respeito da quantificação de fósforo em alguns pontos de monitoramento nas UGRHI's 4 (Pardo), 9 (Mogi-Guaçu), 12 (Baixo Pardo), 13 (Tietê / Jacaré), 15 (Turvo / Grande), 16 (Tietê / Batalha), 18 (São José dos Dourados), 19 (Baixo Tietê) e 21 (Peixe), é que um dos principais produtos do setor primário nessas UGRHI's é a produção de cana-de-açúcar, que tem como característica a disposição de vinhaça no solo para fins de fertirrigação, nas plantações de cana de açúcar (CETESB, 2009).

A vinhaça, também conhecida como restilo ou vinhoto, é um subproduto da produção de álcool, sendo que para cada litro de álcool são produzidos entre dez a dezoito litros de vinhaça, caracterizada como alto poder poluente e alto valor fertilizante. Estudos sobre os efeitos no pH do solo, as propriedades físico-químicas, efeitos na cultura de cana-de-açúcar estão sendo realizados, mas poucos avaliaram o real potencial poluidor da vinhaça sobre o solo e aquíferos freáticos (SILVA, GRIEBELER, BORGES). A caracterização físico-química da vinhaça apresenta altos níveis de sais solúveis, principalmente potássio, nitrogênio e fósforo, em média, respectivamente,  $1700 \text{ mg L}^{-1} \text{K}$ ,  $252 \text{ mg L}^{-1} \text{NH}_3$  e  $34,4 \text{ mg L}^{-1} \text{P}$ , variando suas quantidades conforme a origem do mosto (NICOCELLI, et al, 2012).

Com relação ao elemento químico fósforo, observa-se que há diferenças nos resultados encontrados numa mesma UGRHI, como por exemplo, na UGRHI 4 onde todos os pontos de coleta são do Aquífero Guarani, como também na UGRHI 20

para o aquífero Bauru. Devido a essa grande diferença encontrada nos pontos monitorados neste trabalho e levando-se em consideração a Resolução CONAMA nº. 396, sugere-se realizar uma avaliação quanto as suas origens:

- Se for natural devido às características do solo, que por processo de lixiviação podem atingir os aquíferos ou por contribuição de rochas que estão em contato direto com água subterrânea;
- Ou se as origens são antrópicas, uma vez que as concentrações de fósforo encontradas em diferentes pontos dos aquíferos Bauru e Guarani podem ser provenientes da ocupação do solo e de atividades humanas.
- O monitoramento de águas subterrâneas feito pela CETESB no Estado de São Paulo é realizado principalmente em poços de abastecimento público e estão localizados, predominantemente, em áreas urbanas. Sugerimos ampliação no número de pontos em áreas rurais, principalmente em regiões onde há a predominância da produção de cana-de-açúcar.
- Sugerimos ainda que estudos específicos sejam implementados para relacionar as quantidades de fósforo determinadas neste trabalho com os níveis de nitrato já detectados pela CETESB (CETESB, 2013).
- Adicionalmente, o elemento químico fósforo deve ser inserido regularmente no monitoramento de águas subterrâneas para verificar se, ao longo do tempo haverá tendência de aumento da concentração.

A partir da avaliação da origem deste elemento, pode-se classificar o aquífero de acordo com a referida Resolução, bem como a formulação de planos de ação, no caso de reconhecimento da alteração de sua qualidade devido a sua origem antrópica, pois há uma grande variação nos resultados encontrados, acima e abaixo do terceiro quartil calculado.

Os Valores de Referência de Qualidade, para o elemento químico fósforo, encontrado no Aquífero Bauru foi de  $70\mu\text{g.L}^{-1}\text{P}$  e, no Aquífero Guarani de  $86\mu\text{g.L}^{-1}\text{P}$ .

O Departamento de Águas e Energia Elétrica (DAEE) recomenda cuidado quanto à utilização de água do Aquífero Guarani, principalmente na área aflorante, para consumo humano devido à eventual presença de contaminantes provenientes de fossas negras, aplicação de insumos agrícolas, água dos basaltos, dissolução de minerais presentes nas rochas sedimentares do aquífero (SÃO PAULO, 2005).

Para os metais lítio e níquel não houveram diferenças significativas nos resultados obtidos para a maioria dos pontos de coleta das campanhas de março e setembro de 2010 e de 2011, nos Aquíferos Bauru e Guarani, sendo que os valores das concentrações máximas e mínimas encontradas são próximas ao terceiro quartil calculado. Os VRQ's de lítio e níquel calculados em ambos aquíferos foram, respectivamente, de  $11\mu\text{g.L}^{-1}\text{Li}$  e  $2,5\mu\text{g.L}^{-1}\text{Ni}$ . A presença de lítio e níquel nos aquíferos Bauru e Guarani podem ser proveniente de fontes naturais, rochas ricas em minerais, pois é pouco provável a disposição no solo de resíduos e efluentes contendo esses metais.

As análises efetuadas nos cinquenta e sete pontos de coleta do Aquífero Bauru e nos trinta e um pontos do Aquífero Guarani nas quatro campanhas de coleta (março e setembro de 2010 e 2011) apresentaram concentrações menores que o Limite de Quantificação do Método para os elementos químicos cobalto ( $<3\mu\text{g.L}^{-1}$ ), estanho ( $<50\mu\text{g.L}^{-1}$ ), molibdênio ( $<10\mu\text{g.L}^{-1}$ ), prata ( $<5\mu\text{g.L}^{-1}$ ), tálio ( $<100\mu\text{g.L}^{-1}$ ) e titânio ( $<5\mu\text{g.L}^{-1}$ ). Para esses elementos químicos sugere-se que o Valor de Referência de Qualidade seja a metade do Limite de Quantificação do Método, conforme resultados do terceiro quartil das tabelas 24 e 25.

Quanto a sugestão para incluir Valores de Referência de Qualidade para os elementos químicos cobalto, estanho, lítio, molibdênio, níquel, prata, tálio e titânio deve ser levado em consideração os seguintes aspectos:

Primeiro, normalmente esses reservatórios subterrâneos, aquíferos Bauru e Guarani, possuem água de boa qualidade para o uso humano por serem relativamente protegidas devido ao fato de não ficarem na superfície, e assim não tendo contato direto com poluentes (SABESP, 2006). As camadas do solo muitas vezes funcionam como um filtro que restringe a contaminação dos aquíferos, porém, dependendo das concentrações e características físico-químicas dos agentes tóxicos depositados no solo, esse filtro pode não ser eficiente e permitir que os poluentes atinjam as águas subterrâneas. Como essas águas apresentam baixa capacidade de depuração e de suporte, principalmente por apresentarem baixa atividade biológica, baixo potencial de oxi-redução e pequena capacidade de diluição os compostos tóxicos são de difícil remoção (CETESB 2004)

Segundo, conforme já mencionado Resolução CONAMA 396, em seus artigos 12 e 13, estabelece que, para enquadramento das águas subterrâneas, devem ser considerados minimamente os parâmetros sólidos dissolvidos totais, nitrato,

coliformes termotolerantes, pH, turbidez, condutividade elétrica e medição do nível da água. Para outros parâmetros a serem selecionados, para subsidiar o esse enquadramento, deve se levar em conta os usos preponderantes, as características hidrogeológicas e hidrogeoquímicas, as fontes de poluição ou outros critérios técnicos. (BRASIL, 2008).

Terceiro, quanto a frequência, também deverá ser definida em função das características do aquífero, fontes de poluição e usos preponderantes, sendo que inicialmente as amostragens deverão ser, no mínimo, semestral e reavaliados após um período representativo. Uma caracterização da qualidade da água deverá ser feita a cada cinco anos, contemplando todos os parâmetros listados no Anexo 1 da Resolução CONAMA 396, bem como outros que sejam considerados necessários (BRASIL, 2008).

Quarto, levando-se em consideração o custo das análises laboratoriais, bem como o fato das concentrações dos elementos químicos permanecerem constantes, ou dentro de uma faixa de tolerância, ao longo do tempo, as informações obtidas semestralmente tornam-se onerosas, excessivas, supérfluas.

Dessa forma, considerando-se as condições nos quatro parágrafos acima, os resultados das concentrações dos elementos químicos que apresentaram valores abaixo do limite de quantificação do método – cobalto, estanho, molibdênio, prata, tálio e titânio nas quatro campanhas realizadas, bem como para os elementos químicos lítio e níquel, sugere-se que o monitoramento desses elementos químicos deve ser implementado nas seguintes condições:

- Calcular os Valores de Referência de Qualidade VRQ utilizando-se de dados de amostragens semestrais;
- Definir a periodicidade de amostragem por ponto de monitoramento, ou seja, por poço monitorado, sendo uma amostragem a cada três anos. Período que coincide com a publicação, pela CETESB, do Relatório de Qualidade das Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo;
- A distribuição das amostragens tri anuais seja feita de forma igualitária para todo o aquífero ou por regiões, no caso por UGRHI. Dessa forma, em todas as campanhas haverá, em partes dos aquíferos o monitoramento dos elementos químicos em questão;
- As amostragens nos poços de monitoramento a cada triênio deve ser alternada, uma realizada no mês de março e outra no mês de setembro,

que coincidem, respectivamente, com os finais dos períodos de chuva e estiagem;

- Quando da quantificação desses elementos químicos, seja por aprimoramento, ou mudança da técnica analítica, e o Valor de Referência de Qualidade calculado a partir de dados quantificados, deve se seguir o mesmo critério de periodicidade, mas empregando-se métodos estatísticos definidos, considerando-se as incertezas de medições dos métodos analíticos e adotando-se limites de aceitação para as concentrações encontradas para o enquadramento e a classificação do aquífero, ou porção deste.

Por fim, tais premissas devem ser empregadas se, e somente se, a ocorrência desses elementos químicos na água seja em função da ocorrência solo – água, ou seja, compõem a hidrogeoquímica natural do aquífero, ou porções desse. Quando da ocorrência antrópica o monitoramento deve ser semestral. Tal sugestão pode ser estendida para outros elementos químicos, ou substâncias que fazem parte do monitoramento de águas subterrâneas realizado pela CETESB no Estado de São Paulo, que sabidamente são de origem natural e que historicamente apresentam valores não quantificáveis pelas atuais técnicas analíticas empregadas, ou que apresentam concentrações constantes ao longo do tempo em que são monitoradas.

A Resolução CONAMA 396 descreve os Valores Máximos Permitidos para o uso mais restritivo, que é para o consumo humano, concentrações para o molibdênio ( $70\mu\text{.L}^{-1}\text{Mo}$ ), níquel ( $20\mu\text{.L}^{-1}\text{Ni}$ ), prata ( $100\mu\text{.L}^{-1}\text{Ag}$ ), e vanádio ( $50\mu\text{.L}^{-1}\text{V}$ ), que pode ser adotado como Valores de Interferência. Para os elementos químicos cobalto, estanho, fósforo, lítio, tálio e titânio a referida Resolução, bem como a Portaria 2914 não especificam Valores Máximos Permitidos para o consumo humano.

A medida que este trabalho foi se desenvolvendo, os resultados das concentrações dos elementos químicos estanho, lítio, níquel, titânio e vanádio foram apresentados a CETESB e, como consequência foram incluídos no Relatório das Águas Subterrâneas no Estado de São, 2012 (CETESB, 2013).

## ***CONCLUSÕES***

---

## 6 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos no presente trabalho podemos concluir que:

- O método para determinação de cobalto, estanho, fósforo, lítio, molibdênio, níquel, prata, tálio, titânio e vanádio é aplicável para a determinação desses elementos químicos, permitindo análises de tendência de contaminação no caso de aporte antrópico.
- As concentrações dos elementos químicos cobalto, estanho, lítio, molibdênio, níquel, prata, tálio e titânio não são preocupantes nos Aquíferos Bauru e Guarani.
- A presença de vanádio nos poços cujas concentrações encontradas foram acima de  $50\mu\text{.L}^{-1}\text{V}$  deve ser avaliada de forma mais criteriosa para verificar se há tendência de aumento de concentração.
- Existe uma variação significativa nas concentrações de fósforo encontradas nos Aquíferos Bauru e Guarani. Por isso é necessário investigar a origem deste elemento químico, se é natural ou antrópica, a fim de formular planos de ação, bem como a gestão de recursos hídricos.
- Os Valores de Referência de Qualidade deveriam ser estabelecidos por porções dos Aquíferos que possuem a mesma hidrogeoquímica.
- Para os elementos químicos, ou substâncias que compõem a hidrogeoquímica natural do aquífero, ou porções desse, sugere-se que os Valores de Referência de Qualidade sejam calculados e as amostragens para monitoramento podem ser feitas a cada três anos, alternando as campanhas nos meses de março e setembro, de forma igualitária para todo o aquífero ou por regiões, no caso por UGRHI.

## ***REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS***

---



## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (ANA), 2006. INFORMAÇÕES HIDROLÓGICAS PROJETOS E PROGRAMAS. ÁGUAS SUBTERRÂNEAS. Disponível em: <[http://www.ana.gov.br/GestaoRecHidricos/InfoHidrologicas/projetos\\_aguasSubterr2.asp](http://www.ana.gov.br/GestaoRecHidricos/InfoHidrologicas/projetos_aguasSubterr2.asp)>. Acesso em 31 de Maio de 2006.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). **Toxicological Profile for Cobalt**. Atlanta, 2004. Disponível em <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp24.pdf>> Acesso em 18 de agosto de 2009

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). **Toxicological Profile for Nickel**. Atlanta, 2005. Disponível em <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp24.pdf>> Acesso em 18 de agosto de 2009.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). **Priority list of hazardous substances, 2012**. Disponível em <<http://www.atsdr.cdc.gov/spl/index.html>>. Acesso em 21 de novembro de 2012.

ANTIZAR-LADISLAO, B. Environmental levels, toxicity and human exposure to tributyltin (TBT)-contaminated marine environment: A review. **Environment International**, Torrelavega, v.34, n. 2, p.292-308, 2008.

ARAL, HAL e VECCHIO-SADUS, ANGELICA. Toxicity of lithium to humans and the environment – a literature review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, Clayton South, V70, p 349-356, 2008.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria MS nº 2914/2011, 12 de dezembro de 2011. **Diário Oficial da União**. Brasília,DF, 4 de janeiro de 2012, Seção 1, p. 43.

BRASIL, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Classificação e Diretrizes Ambientais para o Enquadramento de Águas Subterrâneas. Resolução n. 396, 03.de abril de 2008. **Diário Oficial da União**. Brasília, DF, 07.de abril de 2008, Seção 1, p 64-68.

BROBERG, KARIN; CONCHA, GABRIELA; ENGSTROM, KARIN; LINDWALL, MAGNUS; GRANDER, MARGARETA; VAHTR MARIE. Lithium in drinking water and thyroid function. **Environmental Health Perspective**, Lund, V 119, n6, p 827-830, 2011.

CANADIAN FOOD INSPECTION AGENCY (CFIA). **Trade Memorandum**. T-4-93. Standards for metals in fertilisers and supplements, 2011. Disponível em <<http://www.inspection.gc.ca/english/plaveg/fereng/tmemo/t-4-93e.shtml>>. Acesso em 6 de Agosto de 2013

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **Relatório de qualidade de águas subterrâneas no Estado de São Paulo 2001-2003**. São Paulo, 2004

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **Relatório de qualidade de águas subterrâneas no Estado de São Paulo 2004-2006**. São Paulo, 2007

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **Relatório de qualidade de águas subterrâneas no Estado de São Paulo 2007-2009**. São Paulo, 2009

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **Relatório de qualidade de águas subterrâneas no Estado de São Paulo 2010-2012**. São Paulo, 2013

COMPANHIA DE SANEAMENTO BÁSICO DO ESTADO DE SÃO PAULO (SABESP). **Poluição**. Disponível em: <tp://www.sabesp.com.br/sabesp\_ensina/intermediário/default.htm> Acesso em: 31 de Maio de 2006.

DAS, ARABINDA K.; DUTTA, MILLI; CERVERA, M. LUISA; GUARDIA, MIGUEL de La. Determination of thallium in water samples. **Microchemical Journal**, Burdwan, V86, p2-8, 2007.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA). **A água nossa de cada dia**, 2009. Disponível em <http://www.embrapa.br/imprensa/artigos/2009/a-agua-nossa-de-cada-dia/?searchterm= Aquífero Guarani> Acesso em 05 de agosto de 2009

FIORENTINO, C. E.; PAOLONI, J. D.; SEQUEIRA, M. E.; AROSTEGUY, P. The presence of vanadium in groundwater of southeastern extreme the pampean region Argentina Relationship with other chemical elements. **Journal of Contaminant hydrology**, Bahía Blanca, V93, p 122-129, 2007

GINÉ, M.F; **Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES)**, Piracicaba – CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR DE AGRICULTURA [CENA] UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO [USP], 1998

HIRATA, R.; CONICELLI, B.P. Groundwater resources in Brazil: a review of possible impacts caused by climate change. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, São Paulo, v 84(2): 297-312. 2012

HOGAN, C.M.; KUNDELL, J.; HASSAN, G.; HUSSEIN, G. Groundwater. **Encyclopedia of Earth**. <<http://www.eoearth.org/article/Groundwater?topic=58075>>. Acesso em 01 de outubro de 2012.

HOLMAN, I.P. et al. Phosphorus in groundwater – an overlooked contributor to eutrophication?. **Hidrological Process**. Bedford, V22, p 5151-5127, 2008

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Metodologia das estimativas das populações residentes nos municípios brasileiros para 1º de julho de 2009**. Brasília: IBGE, 2009. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/estimativa2009/POP\_2009\_TCU.pdf.>. Acesso em 07 de agosto de 2012

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA (INMETRO). **Orientação Sobre validação de Métodos de Ensaio Químicos:** Documento de Caráter Orientativo. Rio de Janeiro, 2007. Disponível em <[http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8\\_02.pdf](http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_02.pdf)> Acesso em 05 de maio de 2007.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH OF CANCER (IARC). **Cobalt in Hard Metals and Cobalt Sulfate, Gallium Arsenide, Indium Phosphide and Vanadium Pentoxide.** Monograph, Vol. 86 IARC, Lyon, France, 2006.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH OF CANCER (IARC). **Agents Classified by the IARC Monographs,** 2012. Disponível em <<http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/ClassificationsAlphaOrder.pdf>>. Acesso em 21 de novembro de 2012

LEEUWEN, V. R. X. F. Safe drinking water: the toxicologist's approach. **Food and Chemical Toxicology.** v. 38, p. 51-58, 2000.

LIU, J, GOYER, R. A., WAALKES, M. P.. **Toxic effects of metals.** In CASARETT and DOULL'S, The Basic Science of Poisons, 7th Edition, McGraw-Hill, USA, 2008, p 956-957, 967-968, 969, 970.

MODESTO, R. P.; DIAS, C. L.; TOFFOLI, F.F.;VALE, F. R.C.. Evolução das Concentrações de Nitrato no Sistema Aquífero Bauru no Estado de São Paulo – 1992 a 2007. **I Congresso Internacional do Meio Ambiente Subterrâneo,** 2009

NATIONAL AERONAUTICS AND SPACE ADMINISTRATIONS (NASA), **Program e Missions. Historical Log, 2012.** Disponível em <<http://mars.jpl.nasa.gov/programmissions/missions/log/>>. Acesso em 06 de novembro de 2012 a

NATIONAL AERONAUTICS AND SPACE ADMINISTRATIONS (NASA). **Program e Missions. Mars Science Laboratory, 2012.** Disponível em <<http://mars.jpl.nasa.gov/programmissions/missions/present/msl/>>. Acesso em 06 de novembro de 2012 b.

NICOHELLI, LORENA M.; NASCENTES, R.;LIMA,E. B. R.;SOARES,F. S. C.. Sorção de potássio em amostras de solo submetidas a aplicação de vinhaça. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental.** Campina Grande, V16, n. 7, p 754-760, 2012.

NORDBERG, G.F.; FOWLER, B.A.; NORDBERG, M.; FRIBERG, L. (Eds. ) **Handbook on the Toxicology of Metals,** Third Edition. Elsevier Londres, 2007. pp. 975.

ROCHA, G.A. O Grande manancial do Cone Sul. **Estudos Avançados,** Curitiba, v. 30, n. 11, p.191-212, 1997.

SÃO PAULO (ESTADO). **Lei nº 9.034. Plano Estadual de Recursos Hídricos de 27 de dezembro de 1994.** Disponível em

<[http://licenciamento.cetesb.sp.gov.br/legislacao/estadual/leis/1994\\_Lei\\_Est\\_9034.pdf](http://licenciamento.cetesb.sp.gov.br/legislacao/estadual/leis/1994_Lei_Est_9034.pdf)>. Acesso em 11 de junho de 2012

SÃO PAULO (ESTADO). **Mapa de Águas Subterrâneas do Estado de São Paulo**: Escala de 1:1.000.000. Nota Explicativa. São Paulo: DAEE: IG: IPT: CPRM, 2005.

SILVA, M. A. S.; GRIEBELER, N. P.; BORGES, L. C.. Uso de vinhaça e impactos nas propriedades do solo e lençol freático. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. V 11, n 1, p108-114, 2007

STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. **1020 Quality Assurance**, 22ª Edição, 2011a. Disponível em <<http://www.standardmethods.org/store/ProductView.cfm?ProductID=536>>. Acesso em 21 de novembro de 2012.

STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. **1060 Collection and Preservation of Samples**, 22ª Edição, 2011b. Disponível em <<http://www.standardmethods.org/Store/ProductView.cfm?ProductID=533>>. Acesso em 21 de novembro de 2012.

STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. **3120 Metals by Plasma Emission Spectroscopy**, 22ª Edição, 2011c. Disponível em <<http://www.standardmethods.org/applications/UserCenter/DownloadFile.cfm?ProductID=489>>. Acesso em 21 de novembro de 2012.

STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. **2320 Alcalynity**, 22ª Edição, 2011d. Disponível em <<http://www.standardmethods.org/applications/UserCenter/DownloadFile.cfm?ProductID=439>>. Acesso em 03 de dezembro de 2013.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **Statistical Protocol for the Determination of the Single-Laboratory Lowest Concentration Minimum Reporting Level (LCMRL) and Validation of Laboratory Performance at or Below the Minimum Report Level (MRL)** .EPA document 815-R-05-006. p.1-23, 2004

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry**. Method 6010C. p.1-34, 2007

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **EPA's Internet-accessible LCMRL calculator**, 2010. Disponível em <[http://www.epa.gov/safewater/methods/analyticalmethods\\_ogwdw.html](http://www.epa.gov/safewater/methods/analyticalmethods_ogwdw.html)>. Acesso em 25 de maio de 2010

VARNIER, C.; GUERRA, s. P.; HIRATA, R. Metodologia de Avaliação dos Padrões de Ocupação Urbana e Contaminação por Nitrato na Águas Subterrâneas do Sistema Aquífero Bauru, Centro Oeste do Estado de São Paulo. **I Congresso Internacional do Meio Ambiente Subterrâneo**, 2009.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Vanadium pentoxide and other inorganic vanadium compounds**, 2001. Disponível em <<http://www.who.int/ipcs/publications/cicad/en/cicad29.pdf>>. Acesso em 20 de setembro de 2012.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Domestic Water Quantity, Service, Level and Health**, 2003. Disponível em [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/diseases/WSH03.02.pdf](http://www.who.int/water_sanitation_health/diseases/WSH03.02.pdf). Acesso em 02 de outubro de 2012

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Silver in drinking water**, 2003. Disponível em <[http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/chemicals/silver.pdf](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/silver.pdf)>. Acesso em 15 de setembro de 2012.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Inorganic Tin in drinking water**, 2004. Disponível em <[http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/chemicals/tin.pdf](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/tin.pdf)>. Acesso em 10 de setembro de 2012.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Guidelines for Drinking-water Quality**, 2011. Disponível em <[http://whqlibdoc.who.int/publications/2011/9789241548151\\_eng.pdf](http://whqlibdoc.who.int/publications/2011/9789241548151_eng.pdf)>. Acesso em 04 de setembro de 2012.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Water Sanitation Health**, 2012. Disponível em <[http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/diseases/burden/en/index.html](http://www.who.int/water_sanitation_health/diseases/burden/en/index.html)> Acesso em 03 de setembro de 2012

WRIGHT, MICHAEL T. e BELITZ, KENNETH. Factors controlling the regional distribution of vanadium in groundwater. **Ground Water**, San Diego, V 48, n. 4, p 515-525, 2010

***APÊNDICE***

---

## 8 APÊNDICE

**APÊNDICE A Tabelas da UGRHI 4 – Pardo dos resultados, em  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , dos elementos químicos Co, Sn, P, Li, Mo, Ni, Ag, TI, Ti e V das amostras coletadas no meses de março e setembro dos anos de 2010 e 2011.**

**Tabela 20:** Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de março/2010 na UGRHI 4 – Pardo.

Município	Resultados das análises, em $\mu\text{g.L}^{-1}$ , das amostras coletadas em março/2010									
	Co	Sn	P	Li	Mo	Ni	Ag	TI	Ti	V
Cravinhos	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Jardinópolis	<3	<50	239	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Ribeirão Preto (P137)	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Ribeirão Preto (P176)	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Sales Oliveira	<3	<50	138	<10	<10	<5	<5	<100	<5	16
Santa Cruz da Esperança	<3	<50	138	<10	<10	<5	<5	<100	<5	16
São Simão	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Serrana	<3	<50	90	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10

**Tabela 21:** Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de março/2011 na UGRHI 4 – Pardo

Município	Resultados das análises, em $\mu\text{g.L}^{-1}$ , das amostras coletadas em março/2011									
	Co	Sn	P	Li	Mo	Ni	Ag	Tl	Ti	V
Cravinhos	<3	<50	57	14	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Jardinópolis	<3	<50	289	14	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Ribeirão Preto (P137)	<3	<50	<50	14	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Ribeirão Preto (P176)	<3	<50	<50	14	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Sales Oliveira	<3	<50	167	10	<10	<5	<5	<100	<5	15
Santa Cruz da Esperança	<3	<50	<50	16	<10	<5	<5	<100	5	<10
São Simão	<3	<50	<50	15	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Serrana	<3	<50	84	13	<10	<5	<5	<100	<5	<10

**Tabela 22:** Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de setembro/2010 na UGRHI 4 – Pardo

Município	Resultados das análises, em $\mu\text{g.L}^{-1}$ , das amostras coletadas em setembro/2010									
	Co	Sn	P	Li	Mo	Ni	Ag	Tl	Ti	V
Cravinhos	<3	<50	< 50	16	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Jardinópolis	<3	<50	266	17	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Ribeirão Preto (P137)	<3	<50	<50	16	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Ribeirão Preto (P176)	<3	<50	< 50	16	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Sales Oliveira	<3	<50	166	<10	<10	<5	<5	<100	<5	19
Santa Cruz da Esperança	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	15
São Simão	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Serrana	<3	<50	77	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10



**Tabela 23:** Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de setembro/2011 na UGRHI 4 – Pardo

Município	Resultados das análises, em $\mu\text{g.L}^{-1}$ , das amostras coletadas em setembro/2011									
	Co	Sn	P	Li	Mo	Ni	Ag	Tl	Ti	V
Cravinhos	<3	<50	56	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Jardinópolis	<3	<50	287	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Ribeirão Preto	<3	<50	139	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Ribeirão Preto	<3	<50	336	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Ribeirão Preto	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Sales Oliveira	<3	<50	166	<10	<10	<5	<5	<100	<5	12
Santa Cruz da Esperança	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
São Simão	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Serrana	<3	<50	78	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10

**APÊNDICE B Tabelas da UGRHI 8 – Sapucaí / Grande dos resultados, em  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , dos elementos químicos Co, Sn, P, Li, Mo, Ni, Ag, TI, Ti e V das amostras coletadas no meses de março e setembro dos anos de 2010 e 2011.**

**Tabela 24:** Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de março/2010 na UGRHI 8 – Sapucaí / Grande

Município	Resultados das análises, em $\mu\text{g.L}^{-1}$ , das amostras coletadas em março/2010									
	Co	Sn	P	Li	Mo	Ni	Ag	TI	Ti	V
Batatais	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Buritizal	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Guará	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	26
Pedregulho	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
São Joaquim da Barra	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	14

**Tabela 25:** Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de março/2011 na UGRHI 8 – Sapucaí / Grande

Município	Resultados das análises, em $\mu\text{g.L}^{-1}$ , das amostras coletadas em março/2011									
	Co	Sn	P	Li	Mo	Ni	Ag	TI	Ti	V
Batatais	<3	<50	<50	11	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Buritizal	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Guará	<3	<50	<50	15	<10	<5	<5	<100	<5	27
Pedregulho	<3	<50	<50	11	<10	<5	<5	<100	<5	<10
São Joaquim da Barra	<3	<50	<50	11	<10	<5	<5	<100	<5	16

**Tabela 26:** Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de setembro/2010 na UGRHI 8 – Sapucaí / Grande

Município	Resultados das análises, em $\mu\text{g.L}^{-1}$ , das amostras coletadas em setembro/2010									
	Co	Sn	P	Li	Mo	Ni	Ag	Tl	Ti	V
Batatais	<3	<50	<50	16	<10	17	<5	<100	<5	12
Buritizal	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Guará	<3	<50	<50	10	<10	<5	<5	<100	<5	24
Pedregulho	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
São Joaquim da Barra	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	13

**Tabela 27:** Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de setembro/2011 na UGRHI 8 – Sapucaí / Grande

Município	Resultados das análises, em $\mu\text{g.L}^{-1}$ , das amostras coletadas em setembro/2011									
	Co	Sn	P	Li	Mo	Ni	Ag	Tl	Ti	V
Batatais	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Buritizal	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Guará	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	24
Pedregulho	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
São Joaquim da Barra	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	13

**APÊNDICE C Tabelas da UGRHI 9 – Mogi - Guaçu dos resultados, em  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , dos elementos químicos Co, Sn, P, Li, Mo, Ni, Ag, Tl, Tl e V das amostras coletadas no meses de março e setembro dos anos de 2010 e 2011.**

**Tabela 28:** Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de março/2010 na UGRHI 9 – Mogi-Guaçu

Município	Resultados das análises, em $\mu\text{g.L}^{-1}$ , das amostras coletadas em março/2010									
	Co	Sn	P	Li	Mo	Ni	Ag	Tl	Tl	V
Dumont	<3	<50	131	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Guariba	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	26
Luís Antônio	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Monte Alto	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	21
Rincão	<3	<50	214	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Santa Lúcia	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Sertãozinho	<3	<50	70	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10

**Tabela 29:** Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de março/2011 na UGRHI 9 – Mogi-Guaçu

Município	Resultados das análises, em $\mu\text{g.L}^{-1}$ , das amostras coletadas em março/2011									
	Co	Sn	P	Li	Mo	Ni	Ag	Tl	Tl	V
Dumont	<3	<50	130	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Guariba	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	27
Luís Antônio	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Monte Alto	<3	<50	<50	15	<10	<5	<5	<100	<5	17
Rincão	<3	<50	223	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Santa Lúcia	<3	<50	199	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Sertãozinho	<3	<50	73	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10

**Tabela 30:** Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de setembro/2010 na UGRHI 9 – Mogi-Guaçu

Município	Resultados das análises, em $\mu\text{g.L}^{-1}$ , das amostras coletadas em setembro/2010									
	Co	Sn	P	Li	Mo	Ni	Ag	Tl	Ti	V
Dumont	<3	<50	143	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Guariba	<3	<50	<50	<10	<10	13	<5	<100	<5	27
Luís Antônio	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Monte Alto	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	17
Rincão	<3	<50	245	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Santa Lúcia	<3	<50	211	<10	<10	<5	<5	<100	<5	11
Sertãozinho	<3	<50	85	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10

**Tabela 31:** Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de setembro/2011 na UGRHI 9 – Mogi-Guaçu

Município	Resultados das análises, em $\mu\text{g.L}^{-1}$ , das amostras coletadas em setembro/2011									
	Co	Sn	P	Li	Mo	Ni	Ag	Tl	Ti	V
Dumont	<3	<50	123	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Guariba	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	23
Luís Antônio	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Monte Alto	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	17
Rincão	<3	<50	205	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Santa Lúcia	<3	<50	184	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Sertãozinho	<3	<50	72	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10

**APÊNDICE D Tabelas da UGRHI 12 – Baixo Pardo / Grande dos resultados, em  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , dos elementos químicos Co, Sn, P, Li, Mo, Ni, Ag, Tl, Tl e V das amostras coletadas no meses de março e setembro dos anos de 2010 e 2011.**

**Tabela 32:** Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de março/2010 na UGRHI 12 – Baixo Pardo / Grande

Município	Resultados das análises, em $\mu\text{g.L}^{-1}$ , das amostras coletadas em março/2010									
	Co	Sn	P	Li	Mo	Ni	Ag	Tl	Tl	V
Orlândia	<3	<50	128	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10

**Tabela 33:** Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de março/2011 na UGRHI 12 – Baixo Pardo / Grande

Município	Resultados das análises, em $\mu\text{g.L}^{-1}$ , das amostras coletadas em março/2011									
	Co	Sn	P	Li	Mo	Ni	Ag	Tl	Tl	V
Orlândia	<3	<50	<50	11	<10	<5	<5	<100	<5	<10

**Tabela 34:** Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de setembro/2010 na UGRHI 12 – Baixo Pardo / Grande

Município	Resultados das análises, em $\mu\text{g.L}^{-1}$ , das amostras coletadas em setembro/2010									
	Co	Sn	P	Li	Mo	Ni	Ag	Tl	Tl	V
Orlândia	<3	<50	139	<10	<10	<5	<5	<100	<5	14

**Tabela 35:** Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de setembro/2011 na UGRHI 12 – Baixo Pardo / Grande

Município	Resultados das análises, em $\mu\text{g.L}^{-1}$ , das amostras coletadas em setembro/2011									
	Co	Sn	P	Li	Mo	Ni	Ag	Tl	Tl	V
Orlândia	<3	<50	124	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10

**APÊNDICE E Tabelas da UGRHI 13 – Tietê / Jacaré dos resultados, em  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , dos elementos químicos Co, Sn, P, Li, Mo, Ni, Ag, Tl, Ti e V das amostras coletadas no meses de março e setembro dos anos de 2010 e 2011.**

**Tabela 36:** Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de março/2010 na UGRHI 13 – Tietê / Jacaré

Município	Resultados das análises, em $\mu\text{L}^{-1}$ , das amostras coletadas em março/2010									
	Co	Sn	P	Li	Mo	Ni	Ag	Tl	Ti	V
Agudos	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Araraquara	<3	<50	531	<10	<10	<5	<5	<100	<5	13
Bauru	<3	<50	<50	11	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Dois Córregos	<3	<50	87	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Ibaté	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	13
Itirapina	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Macatuba	<3	<50	88	<10	<10	<5	<5	<100	<5	16
Pederneiras	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Ribeirão Bonito	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
São Manuel	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10

**Tabela 37:** Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de março/2011 na UGRHI 13 – Tietê / Jacaré

Município	Resultados das análises, em $\mu\text{L}^{-1}$ , das amostras coletadas em março/2011									
	Co	Sn	P	Li	Mo	Ni	Ag	Tl	Ti	V
Agudos	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	11
Araraquara	<3	<50	<50	14	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Bauru	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Dois Córregos	<3	<50	70	19	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Ibaté	<3	<50	<50	14	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Itirapina	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Macatuba	<3	<50	78	19	<10	<5	<5	<100	<5	18
Pederneiras	<3	<50	69	18	<10	<5	18	<100	<5	<10
Ribeirão Bonito	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
São Manuel	<3	<50	<50	19	<10	<5	<5	<100	<5	11



**Tabela 38:** Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de setembro/2010 na UGRHI 13 – Tietê / Jacaré

Município	Resultados das análises, em $\mu\text{L}^{-1}$ , das amostras coletadas em setembro/2010									
	Co	Sn	P	Li	Mo	Ni	Ag	Tl	Ti	V
Agudos	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Araraquara	<3	<50	554	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Bauru (26)	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Bauru (27)	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Dois Córregos	<3	<50	80	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Ibaté	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Itirapina	<3	<50	<50	15	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Macatuba	<3	<50	81	<10	<10	<5	<5	<100	<5	14
Pederneiras	<3	<50	65	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Ribeirão Bonito	<3	<50	<50	16	<10	<5	<5	<100	<5	<10
São Manuel	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10

**Tabela 39:** Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de setembro/2011 na UGRHI 13 – Tietê / Jacaré

Município	Resultados das análises, em $\mu\text{g.L}^{-1}$ , das amostras coletadas em setembro/2011									
	Co	Sn	P	Li	Mo	Ni	Ag	Tl	Ti	V
Agudos	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	10
Araraquara	<3	<50	484	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Bauru	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Dois Córregos	<3	<50	72	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Ibaté	<3	<50	51	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Itirapina	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Macatuba	<3	<50	75	<10	<10	<5	<5	<100	<5	15
Pederneiras	<3	<50	61	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Ribeirão Bonito	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
São Manuel	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10

**APÊNDICE F Tabelas da UGRHI 15 – Turvo / Grande dos resultados, em  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , dos elementos químicos Co, Sn, P, Li, Mo, Ni, Ag, Tl, Ti e V das amostras coletadas no meses de março e setembro dos anos de 2010 e 2011.**

**Tabela 40:** Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de março/2010 na UGRHI 15 – Turvo / Grande

Município	Resultados das análises, em $\mu\text{g.L}^{-1}$ , das amostras coletadas em março/2010									
	Co	Sn	P	Li	Mo	Ni	Ag	Tl	Ti	V
Cajobi	<3	<50	<50	11	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Cândido Rodrigues	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	20
Catiguá	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	24
Indiaporã	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	22
Macedônia	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	20
Nova Granada	<3	<50	231	<10	<10	<5	<5	<100	<5	13
Palmares Paulista	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	24
Pedranópolis	<3	<50	99	<10	<10	9	<5	<100	<5	15
São José do Rio Preto (DAEE)	<3	<50	99	<10	<10	5	<5	<100	<5	10
São José do Rio Preto (Sto Ant.)	<3	<50	<50	17	<10	<5	<5	<100	<5	66
Uchôa	<3	<50	89	<10	<10	<5	<5	<100	<5	21

**Tabela 41:** Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de março/2011 na UGRHI 15 – Turvo / Grande

Município	Resultados das análises, em $\mu\text{g.L}^{-1}$ , das amostras coletadas em março/2011									
	Co	Sn	P	Li	Mo	Ni	Ag	Tl	Ti	V
Cajobi	<3	<50	<50	17	<10	<5	<5	<100	<5	13
Cândido Rodrigues	<3	<50	<50	17	<10	<5	<5	<100	<5	14
Catiguá	<3	<50	<50	18	<10	<5	<5	<100	<5	16
Indiaporã	<3	<50	<50	16	<10	<5	<5	<100	<5	11
Macedônia	<3	<50	<50	18	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Nova Granada	<3	<50	247	14	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Palmares Paulista	<3	<50	54	18	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Pedranópolis	4	<3	59	14	<10	13	<5	<100	<5	<10
São José do Rio Preto (DAEE)	<3	<50	88	14	<10	<5	<5	<100	<5	<10
São José do Rio Preto (Sto Ant.)	<3	<50	<50	29	<10	<5	<5	<100	<5	60
Uchôa	<3	<50	84	17	<10	<5	<5	<100	<5	14

**Tabela 42:** Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de setembro/2010 na UGRHI 15 – Turvo / Grande

Município	Resultados das análises, em $\mu\text{g.L}^{-1}$ , das amostras coletadas em setembro/2010									
	Co	Sn	P	Li	Mo	Ni	Ag	Tl	Ti	V
Cajobi	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	17
Cândido Rodrigues	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	18
Catiguá	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	18
Indiaporã	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	17
Macedônia	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	12
Nova Granada	<3	<50	253	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Palmares Paulista	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Pedranópolis	<3	<50	109	<10	<10	6	<5	<100	<5	<10
São José do Rio Preto (DAEE)	<3	<50	80	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
São José do Rio Preto (Sto Ant.)	<3	<50	107	10	<10	<5	<5	<100	<5	42
Uchôa	<3	<50	109	<10	<10	<5	<5	<100	<5	12

**Tabela 43:** Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de setembro/2011 na UGRHI 15 – Turvo e Grande

Município	Resultados das análises, em $\mu\text{g.L}^{-1}$ , das amostras coletadas em setembro/2011									
	Co	Sn	P	Li	Mo	Ni	Ag	Tl	Ti	V
Cajobi	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Cândido Rodrigues	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	11
Catiguá	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Indiaporã	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	13
Macedônia	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Nova Granada	<3	<50	242	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Palmares Paulista	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	11
Pedranópolis	<3	<50	92	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
São José do Rio Preto (DAEE)	<3	<50	86	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
São José do Rio Preto (Sto Ant.)	<3	<50	<50	19	<10	<5	<5	<100	<5	54
Uchôa	<3	<50	78	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10

**APÊNDICE G Tabelas da UGRHI 16 – Tietê / Batalha dos resultados, em  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , dos elementos químicos Co, Sn, P, Li, Mo, Ni, Ag, Tl, Tl e V das amostras coletadas no meses de março e setembro dos anos de 2010 e 2011.**

**Tabela 44:** Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de março/2010 na UGRHI 16 – Tietê / Batalha

Município	Resultados das análises, em $\mu\text{g.L}^{-1}$ , das amostras coletadas em março/2010									
	Co	Sn	P	Li	Mo	Ni	Ag	Tl	Tl	V
Avaí	4	<50	<50	<10	<10	12	<5	<100	<5	11
Fernando Prestes	<3	<50	171	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Matão	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	15
Potirendaba	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	86
Presidente Alves	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	11

**Tabela 45:** Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de março/2011 na UGRHI 16 – Tietê / Batalha

Município	Resultados das análises, em $\mu\text{g.L}^{-1}$ , das amostras coletadas em março/2011									
	Co	Sn	P	Li	Mo	Ni	Ag	Tl	Tl	V
Avaí	<3	<50	<50	<10	<10	7	<5	<100	<5	<10
Fernando Prestes	<3	<50	151	11	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Matão	<3	<50	<50	15	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Potirendaba	<3	<50	<50	15	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Presidente Alves	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10

**Tabela 46:** Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de setembro/2010 na UGRHI 16 – Tietê / Batalha

Município	Resultados das análises, em $\mu\text{g.L}^{-1}$ , das amostras coletadas em setembro/2010									
	Co	Sn	P	Li	Mo	Ni	Ag	Tl	Ti	V
Avaí	<3	<50	<50	12	<10	<5	<5	<100	<5	21
Fernando Prestes	<3	<50	178	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Matão	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	11
Potirendaba	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	86
Presidente Alves	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10

**Tabela 47:** Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de setembro/2011 na UGRHI 16 – Tietê e Batalha

Município	Resultados das análises, em $\mu\text{g.L}^{-1}$ , das amostras coletadas em setembro/2011									
	Co	Sn	P	Li	Mo	Ni	Ag	Tl	Ti	V
Avaí	<3	<50	<50	<10	<10	10	<5	<100	<5	<10
Fernando Prestes	<3	<50	156	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Matão	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Potirendaba	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	78
Presidente Alves	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10



**APÊNDICE H Tabelas da UGRHI 17 – Médio Paranapanema dos resultados, em  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , dos elementos químicos Co, Sn, P, Li, Mo, Ni, Ag, Tl, Tl e V das amostras coletadas no meses de março e setembro dos anos de 2010 e 2011.**

**Tabela 48:** Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de março/2010 na UGRHI 17 – Médio Paranapanema

Município	Resultados das análises, em $\mu\text{g.L}^{-1}$ , das amostras coletadas em março/2010									
	Co	Sn	P	Li	Mo	Ni	Ag	Tl	Tl	V
Gália	<3	<50	<50	11	<10	<5	<5	<100	<5	31
Rancharia	<3	<50	<50	<10	<10	6	<5	<100	<5	<10

**Tabela 49:** Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de março/2011 na UGRHI 17 – Médio Paranapanema

Município	Resultados das análises, em $\mu\text{g.L}^{-1}$ , das amostras coletadas em março/2011									
	Co	Sn	P	Li	Mo	Ni	Ag	Tl	Tl	V
Gália	<3	<50	<50	15	<10	<5	<5	<100	<5	23
Rancharia	<3	<50	54	13	10	<5	<5	<100	<5	<10

**Tabela 50:** Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de setembro/2010 na UGRHI 17 – Médio Paranapanema

Município	Resultados das análises, em $\mu\text{g.L}^{-1}$ , das amostras coletadas em setembro/2010									
	Co	Sn	P	Li	Mo	Ni	Ag	Tl	Tl	V
Gália	<3	<50	<50	12	<10	<5	<5	<100	<5	21
Rancharia	<3	<50	54	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10

**Tabela 51:** Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de setembro/2011 na UGRHI 17 – Médio Paranapanema

Município	Resultados das análises, em $\mu\text{g.L}^{-1}$ , das amostras coletadas em setembro/2011									
	Co	Sn	P	Li	Mo	Ni	Ag	Tl	Tl	V
Gália	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Rancharia	<3	<50	53	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10

**APÊNDICE I Tabelas da UGRHI 18 – São José dos Dourados dos resultados, em  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , dos elementos químicos Co, Sn, P, Li, Mo, Ni, Ag, Tl, Tl e V das amostras coletadas no meses de março e setembro dos anos de 2010 e 2011.**

**Tabela 52:** Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de março/2010 na UGRHI 18 – São José dos Dourados

Município	Resultados das análises, em $\mu\text{g.L}^{-1}$ , das amostras coletadas em março/2010									
	Co	Sn	P	Li	Mo	Ni	Ag	Tl	Tl	V
Aparecida d'Oeste	<3	<50	<50	11	<10	<5	<5	<100	<5	44
Dirce Reis	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	22
Floreal	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	33
General Salgado	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	20
Guzolândia	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	31
Jales	<3	<50	146	13	<10	<5	<5	<100	<5	14
São João das Duas Pontes	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	34

**Tabela 53:** Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de março/2011 na UGRHI 18 – São José dos Dourados

Município	Resultados das análises, em $\mu\text{g.L}^{-1}$ , das amostras coletadas em março/2011									
	Co	Sn	P	Li	Mo	Ni	Ag	Tl	Tl	V
Aparecida d'Oeste	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	37
Dirce Reis	<3	<50	<50	18	<10	<5	<5	<100	<5	15
Floreal	<3	<50	<50	16	<10	<5	<5	<100	<5	22
General Salgado	<3	<50	<50	12	<10	<5	<5	<100	<5	34
Guzolândia										
Jales	<3	<50	123	<10	<10	<5	<5	<100	<5	19
São João das Duas Pontes	<3	<50	<50	16	<10	<5	<5	<100	<5	29

**Tabela 54:** Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de setembro/2010 na UGRHI 18 – São José dos Dourados

Município	Resultados das análises, em $\mu\text{g.L}^{-1}$ , das amostras coletadas em setembro/2010									
	Co	Sn	P	Li	Mo	Ni	Ag	Tl	Ti	V
Aparecida d'Oeste	<3	<50	<50	<10	10	<5	<5	<100	<5	40
Dirce Reis	<3	<50	<50	<10	11	<5	<5	<100	<5	18
Floreal	<3	<50	<50	11	<10	<5	<5	<100	<5	23
General Salgado	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	32
Guzolândia	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Jales	<3	<50	118	<10	10	<5	<5	<100	<5	25
São João das Duas Pontes	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	32

**Tabela 55:** Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de setembro/2011 na UGRHI 18 – São José dos Dourados

Município	Resultados das análises, em $\mu\text{g.L}^{-1}$ , das amostras coletadas em setembro/2011									
	Co	Sn	P	Li	Mo	Ni	Ag	Tl	Ti	V
Aparecida d'Oeste	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	36
Dirce Reis	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	12
Floreal	<3	<50	69	<10	<10	<5	<5	<100	<5	17
General Salgado	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	32
Guzolândia	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	37
Jales	<3	<50	106	<10	<10	<5	<5	<100	<5	12
São João das Duas Pontes	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	24

**APÊNDICE J Tabelas da UGRHI 19 – Baixo Tietê dos resultados, em  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , dos elementos químicos Co, Sn, P, Li, Mo, Ni, Ag, Tl, Ti e V das amostras coletadas no meses de março e setembro dos anos de 2010 e 2011.**

**Tabela 56:** Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de março/2010 na UGRHI 19 – Baixo Tietê

Município	Resultados das análises, em $\text{mg.L}^{-1}$ , das amostras coletadas em março/2010									
	Co	Sn	P	Li	Mo	Ni	Ag	Tl	Ti	V
Andradina	<3	<50	<50	16	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Bilac	<3	<50	89	<10	<10	<5	<5	<100	<5	13
Guaraçai	<3	<50	<50	18	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Muritinga do Sul	<3	<50	<50	12	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Nova Luzitânia	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	34
Sud Mennucci	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	43

**Tabela 57:** Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de março/2011 na UGRHI 19 – Baixo Tietê

Município	Resultados das análises, em $\text{mg.L}^{-1}$ , das amostras coletadas em março/2011									
	Co	Sn	P	Li	Mo	Ni	Ag	Tl	Ti	V
Andradina	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Bilac	<3	<50	97	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Guaraçai	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	15
Muritinga do Sul	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Nova Luzitânia	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	22
Sud Mennucci	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	31

**Tabela 58:** Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de setembro/2010 na UGRHI 19 – Baixo Tietê

Município	Resultados das análises, em mg.L <sup>-1</sup> , das amostras coletadas em setembro/2010									
	Co	Sn	P	Li	Mo	Ni	Ag	Tl	Ti	V
Andradina	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Bilac	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Guaraçai	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	12
Muritinga do Sul	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Nova Luzitânia	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	103
Sud Mennucci	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	30

**Tabela 59:** Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de setembro/2011 na UGRHI 19 – Baixo Tietê

Município	Resultados das análises, em mg.L <sup>-1</sup> , das amostras coletadas em setembro/2011									
	Co	Sn	P	Li	Mo	Ni	Ag	Tl	Ti	V
Andradina	<3	<50	<50	13	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Bilac	<3	<50	97	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Guaraçai	<3	<50	68	15	<10	<5	<5	<100	<5	12
Muritinga do Sul	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Nova Luzitânia	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	22
Sud Mennucci	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	34

**APÊNDICE K Tabelas da UGRHI 20 – Aguapeí dos resultados, em  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , dos elementos químicos Co, Sn, P, Li, Mo, Ni, Ag, Tl, Tl e V das amostras coletadas no meses de março e setembro dos anos de 2010 e 2011.**

**Tabela 60:** Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de março/2010 na UGRHI 20 – Aguapeí

Município	Resultados das análises, em $\mu\text{g.L}^{-1}$ , das amostras coletadas em março/2010									
	Co	Sn	P	Li	Mo	Ni	Ag	Tl	Tl	V
Clementina	<3	<50	216	<10	<10	<5	<5	<100	<5	12
Dracena										
Monte Castelo	<3	<50	<50	11	<10	<5	<5	<100	<5	11
Nova Independência	<3	<50	74	12	<10	<5	<5	<100	<5	12
Panorama	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Parapuã	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Piacatu	<3	<50	325	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Pompéia (P1)	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Pompéia (SAEE)	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Santa Mercedes	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Tupã	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Valparaíso	<3	<50	149	11	<10	<5	<5	<100	<5	<10

**Tabela 61:** Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de março/2011 na UGRHI 20 – Aguapeí

Município	Resultados das análises, em $\mu\text{g.L}^{-1}$ , das amostras coletadas em março/2011									
	Co	Sn	P	Li	Mo	Ni	Ag	Tl	Ti	V
Clementina	<3	<50	266	18	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Dracena	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	0,023	<5	<10
Monte Castelo	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Nova Independência	<3	<50	64	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Panorama	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Parapuã	<3	<50	<50	18	<10	6	<5	<100	<5	<10
Piçacatu	<3	<50	324	18	<10	<5	<5	<100	<5	10
Pompéia (P1)	<3	<50	<50	12	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Pompéia (SAEE)	<3	<50	<50	18	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Santa Mercedes	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Tupã	<3	<50	<50	19	<10	8	<5	<100	<5	<10
Valparaíso	<3	<50	<50	15	<10	<5	<5	<100	<5	11

**Tabela 62:** Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de setembro/2010 na UGRHI 20 – Aguapeí

Município	Resultados das análises, em $\mu\text{g.L}^{-1}$ , das amostras coletadas em setembro/2010									
	Co	Sn	P	Li	Mo	Ni	Ag	Tl	Ti	V
Clementina	<3	<50	263	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Dracena	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Monte Castelo	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Nova Independência	<3	<50	51	10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Panorama	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Parapuã	<3	<50	53	<10	<10	5	<5	<100	<5	<10
Piacatu	<3	<50	343	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Pompéia (P1)	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Pompéia (SAEE)	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Santa Mercedes	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Tupã	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Valparaíso	<3	<50	79	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10



**Tabela 63:** Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de setembro/2011 na UGRHI 20 – Aguapeí

Município	Resultados das análises, em $\mu\text{g.L}^{-1}$ , das amostras coletadas em setembro/2011									
	Co	Sn	P	Li	Mo	Ni	Ag	Tl	Ti	V
Clementina	<3	<50	293	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Dracena	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Marília	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	13
Monte Castelo	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Nova Independência	<3	<50	63	15	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Panorama	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Parapuã	<3	<50	72	<10	<10	6	<5	<100	<5	<10
Piacatu	<3	<50	297	<10	<10	<5	<5	<100	<5	13
Pompéia	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Pompéia	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Salmourão	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	86
Santa Mercedes	<3	<50	60	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Tupã	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Valparaíso	<3	<50	51	<10	<10	<5	<5	<100	<5	10

**APÊNDICE L Tabelas da UGRHI 21 – Peixe dos resultados, em  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , dos elementos químicos Co, Sn, P, Li, Mo, Ni, Ag, Tl, Tl e V das amostras coletadas no meses de março e setembro dos anos de 2010 e 2011.**

**Tabela 64:** Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de março/2010 na UGRHI 21 – Peixe

Município	Resultados das análises, em $\mu\text{g.L}^{-1}$ , das amostras coletadas em março/2010									
	Co	Sn	P	Li	Mo	Ni	Ag	Tl	Tl	V
Alfredo Marcondes	<3	<50	<50	12	<10	<5	<5	<100	<5	80
Álvares Machado	<3	<50	112	12	<10	<5	<5	<100	<5	51
Caiabu	<3	<50	<50	14	<10	<5	<5	<100	<5	94
Flórida Paulista	<3	<50	58	<10	<10	<5	<5	<100	<5	26
Indiana	<3	<50	<50	17	<10	<5	<5	<100	<5	17
Inúbia Paulista	<3	<50	74	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Irapuru	<3	<50	<50	19	<10	<5	<5	<100	<5	14
Mariópolis	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	69
Marília	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	19
Presidente Prudente	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	68
Quatá	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	10
Sagres	<3	<50	85	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10

**Tabela 65:** Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de março/2011 na UGRHI 21 – Peixe

Município	Resultados das análises, em $\mu\text{g.L}^{-1}$ , das amostras coletadas em março/2011									
	Co	Sn	P	Li	Mo	Ni	Ag	Tl	Ti	V
Alfredo Marcondes	<3	<50	<50	13	10	<5	<5	<100	<5	99
Álvares Machado	<3	<50	398	12	<10	<5	<5	<100	<5	46
Caiabu	<3	<50	<50	15	10	<5	<5	<100	<5	109
Flórida Paulista	<3	<50	67	<10	<10	<5	<5	<100	<5	19
Indiana	<3	<50	<50	16	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Inúbia Paulista	<3	<50	70	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Irapuru	<3	<50	<50	12	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Mariópolis	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	49
Marília	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Presidente Prudente	<3	<50	<50	10	<10	<5	<5	<100	<5	62
Quatá	<3	<50	<50	12	10	<5	<5	<100	<5	<10
Sagres	<3	<50	84	13	<10	<5	<5	<100	<5	<10

**Tabela 66:** Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de setembro/2010 na UGRHI 21 – Peixe

Município	Resultados das análises, em $\mu\text{g.L}^{-1}$ , das amostras coletadas em setembro/2010									
	Co	Sn	P	Li	Mo	Ni	Ag	Tl	Ti	V
Alfredo Marcondes	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	103
Álvares Machado	<3	<50	217	<10	<10	<5	<5	<100	<5	63
Caiabu	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	116
Flórida Paulista	<3	<50	67	<10	<10	<5	<5	<100	<5	17
Indiana	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	14
Inúbia Paulista	<3	<50	75	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Irapuru	<3	<50	<50	15	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Mariópolis	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	30
Marília	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Presidente Prudente	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	61
Quatá	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Sagres	<3	<50	83	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10

**Tabela 67:** Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de setembro/2011 na UGRHI 21 – Peixe

Município	Resultados das análises, em $\mu\text{g.L}^{-1}$ , das amostras coletadas em setembro/2011									
	Co	Sn	P	Li	Mo	Ni	Ag	Tl	Ti	V
Alfredo Marcondes	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	76
Álvares Machado	<3	<50	78	<10	<10	<5	<5	<100	<5	50
Caiabu	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	82
Flórida Paulista	<3	<50	79	<10	<10	<5	<5	<100	<5	11
Indiana										
Inúbia Paulista	<3	<50	89	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Irapuru	<3	<50	<50	18	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Mariópolis	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	47
Marília	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Presidente Prudente	<3	<50	120	<10	<10	<5	<5	<100	<5	80
Quatá	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Sagres	<3	<50	92	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10

**APÊNDICE M Tabelas da UGRHI 22 – Pontal do Paranapanema dos resultados, em  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , dos elementos químicos Co, Sn, P, Li, Mo, Ni, Ag, TI, Ti e V das amostras coletadas no meses de março e setembro dos anos de 2010 e 2011.**

**Tabela 68:** Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de março/2010 na UGRHI 22 – Pontal do Paranapanema

Município	Resultados das análises, em $\mu\text{g.L}^{-1}$ , das amostras coletadas em março/2010									
	Co	Sn	P	Li	Mo	Ni	Ag	TI	Ti	V
Estrela do Norte	<3	<50	<50	10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Pirapozinho	<3	<50	86	<10	<10	<5	<5	<100	<5	18
Presidente Venceslau	<3	<50	<50	16	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Teodoro Sampaio	<3	<50	86	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10

**Tabela 69:** Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de março/2011 na UGRHI 22 – Pontal do Paranapanema

Município	Resultados das análises, em $\mu\text{g.L}^{-1}$ , das amostras coletadas em março/2011									
	Co	Sn	P	Li	Mo	Ni	Ag	TI	Ti	V
Estrela do Norte	<3	<50	<50	12	<10	<5	<5	<100	<5	11
Pirapozinho	<3	<50	79	11	<10	<5	<5	<100	<5	10
Presidente Venceslau	<3	<50	<50	18	<10	<5	<5	<100	<5	12
Teodoro Sampaio	<3	<50	82	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10

**Tabela 70:** Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de setembro/2010 na UGRHI 22 – Pontal do Paranapanema

Município	Resultados das análises, em $\mu\text{g.L}^{-1}$ , das amostras coletadas em setembro/2010									
	Co	Sn	P	Li	Mo	Ni	Ag	Tl	Ti	V
Estrela do Norte	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Pirapozinho	<3	<50	88	<10	<10	<5	<5	<100	<5	15
Presidente Venceslau	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	12
Teodoro Sampaio	<3	<50	92	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10

**Tabela 71:** Resultados das análises das amostras coletadas na campanha de setembro/2011 na UGRHI 22 – Pontal do Paranapanema

Município	Resultados das análises, em $\mu\text{g.L}^{-1}$ , das amostras coletadas em setembro/2011									
	Co	Sn	P	Li	Mo	Ni	Ag	Tl	Ti	V
Estrela do Norte	<3	<50	<50	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10
Pirapozinho	<3	<50	90	<10	<10	<5	<5	<100	<5	19
Presidente Venceslau	<3	<50	<50	14	<10	<5	<5	<100	<5	11
Teodoro Sampaio	<3	<50	111	<10	<10	<5	<5	<100	<5	<10