

CETESB

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO

PROJETO

“Atualização de Metodologias Analíticas para Avaliação e Monitoramento dos Impactos dos Efluentes Dispostos nas Águas Superficiais da Bacia do Alto Tietê – São Paulo”

**PROJETO FINANCIADO PELO FEHIDRO – FUNDO ESTADUAL DE RECURSOS
HÍDRICOS**

CONTRATO Nº 153-AT 604

RELATÓRIO FINAL

SÃO PAULO, MAIO DE 2017





COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO

CETESB



COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO

	ÍNDICE	
1. TÍTULO		3
2. INTRODUÇÃO		3
3. OBJETIVOS		9
4. ATIVIDADES		10
5. AVALIAÇÃO DO CUMPRIMENTO DOS OBJETIVOS DO PROJETO		13
6. INVESTIMENTOS E CONTRAPARTIDA		15
7. EQUIPE DO PROJETO		17
8. CRONOGRAMA DE ATIVIDADES		19
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		21
10. ANEXOS		49



1. TÍTULO

“Atualização de Metodologias Analíticas para Avaliação e Monitoramento dos Impactos dos Efluentes Dispostos nas Águas Superficiais da Bacia do Alto Tietê – São Paulo”

2. INTRODUÇÃO

2.1. Aspectos Gerais

É sabido que um dos principais problemas relacionados à qualidade das águas superficiais deve-se à carga orgânica e nutrientes, provenientes principalmente dos lançamentos de efluentes urbanos nos corpos d’água. Estes são os principais responsáveis pela eutrofização e conseqüentes florações excessivas de algas no ambiente aquático, o que invariavelmente compromete o uso da água em abastecimento público, gerando consideráveis custos adicionais ao seu tratamento, (CETESB-2013). Preocupa também a possibilidade da presença de compostos químicos com potencial mutagênico, como fenóis e hidrocarbonetos aromáticos polinucleares (ROUBICEK-2003), provenientes dos lançamentos de efluentes industriais, além dos metais pesados, comuns em ambientes industrializados e urbanos densamente povoados (FRANKLIN,2009,2011,2012, 2013).

Os parâmetros físico-químicos comumente utilizados na avaliação de carga orgânica, baseados na demanda de oxigênio, mostram-se obsoletos, de baixa robustez e cada vez mais, insuficientes para representar este tipo de impacto nos corpos d’água. Existem propostas de sua substituição por parâmetros de medida instrumental, como o carbono orgânico e o nitrogênio total, para os quais se busca valores de referência que orientem propostas de revisão da legislação ambiental e subsídios a políticas públicas de saúde e proteção ambiental (SILVA-2013).

Este projeto visou o diagnóstico da problemática da contaminação dos recursos hídricos, na Bacia Hidrográfica do Alto Tietê, por efluentes urbanos e industriais, através da avaliação da carga orgânica, nutrientes, metais pesados e atividade mutagênica. Foram analisadas, em sete campanhas de coleta, amostras de água superficial e sedimento de oito pontos da UGRHI-6 (Bacia Hidrográfica do Alto



COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO

Tietê). Pretendeu-se, com a consolidação deste projeto, obter-se dados mais precisos e atualizados sobre as concentrações e impactos ambientais da matéria orgânica, nutrientes e metais naquele ambiente aquático, além da presença de compostos mutagênicos e sua origem. Os resultados deste estudo deverão subsidiar medidas de controle da poluição e mecanismos de proteção do ambiente estudado, com possibilidade de expansão para outros corpos d'água do Estado de São Paulo.

Outro benefício do projeto foi a formação de recursos humanos através do apoio a estudos de pós-graduação, em colaboração com a Universidade de São Paulo - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares e Universidade Federal do ABC.

2.2. Detalhamento do Projeto

A Região Metropolitana de São Paulo – RMSP abrange a maior parte do território da Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos (UGRHI) do Alto Tietê e está localizada a 23°S e 46°W, na porção sudeste do Brasil. O sítio urbano situa-se na Bacia Sedimentar de São Paulo, cujo principal vale é o do Rio Tietê, orientado no sentido leste-oeste, com uma altitude média de 720 metros e uma extensa planície de inundação. Essa bacia é cercada ao norte pela Serra da Cantareira, orientada no sentido leste-oeste e com altitudes que atingem até 1200 metros e a leste-sul pelo reverso da Serra do Mar com altitudes que, em geral, ultrapassam os 800 metros. Está distante cerca de 45 km do Oceano Atlântico (CETESB-2013).

Essa UGRHI é composta por 34 municípios e abrange a parte superior do Rio Tietê, desde a sua cabeceira até a barragem do Reservatório de Pirapora, numa extensão de 133 km. Abriga quase metade da população do Estado, aproximadamente 20,8 milhões de habitantes, e conta com coleta de 83% do esgoto produzido e com um índice de tratamento da ordem de 52% do esgoto gerado. O abastecimento público de água nessa região envolve uma série de reservatórios entre os quais a Represa Billings e os Reservatórios Rio Grande e Guarapiranga (CETESB-2013).



COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO

CETESB

Esta região constitui-se no maior polo de riqueza nacional e responde pela geração de cerca de 15% do Produto Interno Bruto (PIB) brasileiro. A metrópole de São Paulo, concentrando o comando do grande capital privado nacional, centraliza a sede dos mais importantes complexos industriais, comerciais e financeiros que controlam as atividades econômicas do País. Abriga uma série de serviços sofisticados, definidos pela interdependência dos setores, que se integram e se complementam. O setor de serviços é o mais expressivo e mostra uma grande complementaridade com a indústria. Ressalta-se, ainda, o setor de transportes, de serviços técnicos às empresas, de saúde e de telecomunicações (CETESB-2013).

Essa complexa estrutura física, social, econômica e financeira requer uma atuação eficiente da CETESB, através da implantação de políticas públicas de saúde e proteção ambiental.

Com o intenso processo de urbanização da região, os cursos d'água da RMSP perderam suas características naturais, implicando em profundas alterações nos regimes de vazão e de qualidade. A implantação do sistema Tietê - Billings no início do século XX, a progressiva impermeabilização da superfície, as reversões de água de bacias circunvizinhas e o lançamento de enormes quantidades de esgotos não tratados nos cursos d'água, trouxeram como consequência a descaracterização dos processos naturais de escoamento superficial e drenagem nessa porção da bacia do Alto Tietê (CETESB-2013).

A Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos do Alto Tietê conta com uma série de rios e reservatórios de usos múltiplos, sendo os principais: Rios Tietê, Claro, Paraitinga, Biritiba-Mirim, Jundiaí, Taiaçupeba-Mirim, Embu-Guaçu, Embu-Mirim, Cotia, Baquirivu-Guaçu, Tamandateí, Pinheiros, Juqueri e córregos Aricanduva e Cabuçu de Baixo. Podem ser citados, ainda os Reservatórios: Billings, Rio Grande, Rio das Pedras, Ribeirão do Campo, Ponte Nova, Paraitinga, Biritiba, Jundiaí, Taiaçupeba, Pedro Beicht, Cachoeira da Graça, Juqueri ou Paiva Castro, Edgard de Souza, Pirapora, Águas Claras e Guarapiranga (CETESB-2013).



COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO

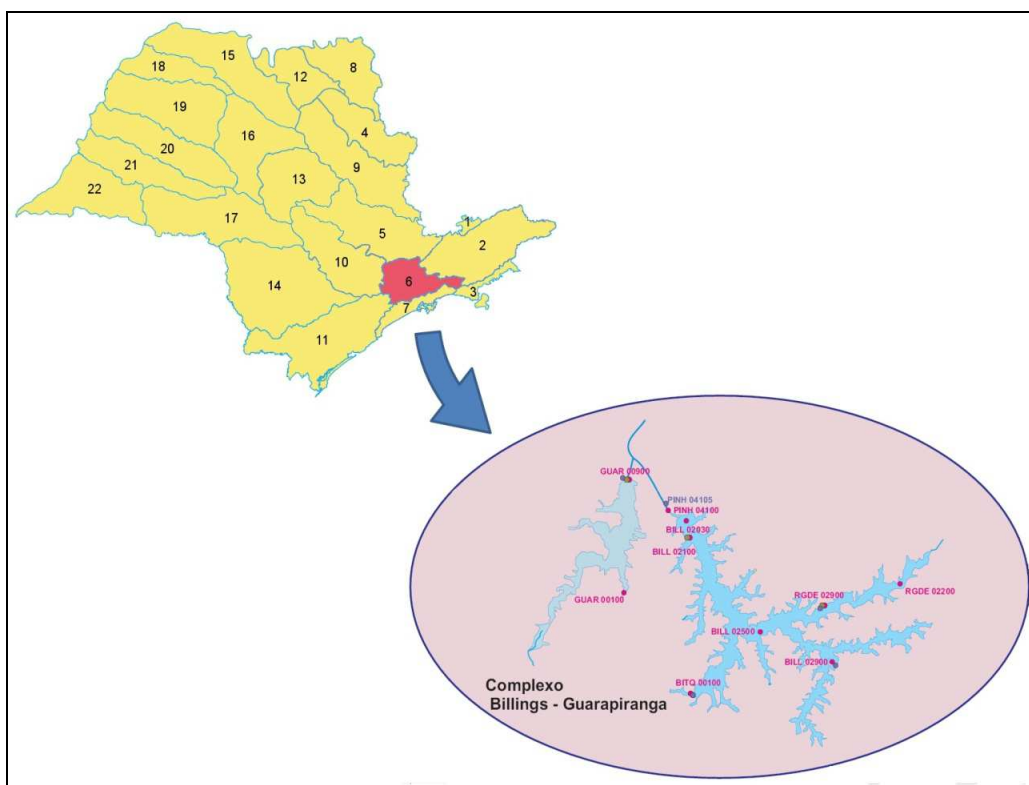
A importância desses cursos d'água, dada sua localização em sub-bacias extremamente povoadas e a utilização intensa de suas águas para diversos fins, tornam o seu monitoramento imprescindível. Os lançamentos de esgotos sanitários tratados e não tratados acima da capacidade de suporte desses corpos d'água continuam sendo responsáveis pelos elevados valores de coliformes termotolerantes, DBO, nutrientes como fósforo e nitrogênio nessa região. A floração de algas e cianobactérias nos reservatórios ainda é um problema constante. A presença de metais pesados no sedimento, principalmente cobre, está associada à utilização de sulfato de cobre para controlar as florações de algas e cianobactérias (CETESB-2013).

A Rede de Monitoramento da Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo foi criada em 1974, em atendimento à lei Estadual Nº 118, promulgada em 29/06/1973. Hoje atende também as legislações federais, Resoluções CONAMA 357 e 274 do Ministério do Meio Ambiente, bem como a Portaria 518/2004, do Ministério da Saúde, que também exige em seu artigo 19, um plano de monitoramento para os mananciais compatível com a legislação vigente (CETESB-2013)

A rede conta atualmente com 449 pontos de monitoramento manual e 13 estações de monitoramento automático de águas onde são avaliadas uma ampla gama de parâmetros físico-químicos, microbiológicos, hidrobiológicos e ecotoxicológicos. Na UGRHI do Alto Tietê são monitorados 14 pontos para avaliação da qualidade das águas no que tange sua Balneabilidade, 71 pontos da Rede Básica, 10 pontos de monitoramento dos sedimentos, além de 9 pontos da Rede de Monitoramento Automático, sendo 2 no Rio Tietê, 1 no Rio Pinheiros e 6 nos mananciais Guarapiranga, Billings, Águas Claras, Cotia e Rio Grande. Nessas estações são medidos os seguintes parâmetros: pH, Oxigênio Dissolvido, Condutividade, Temperatura e Turbidez (CETESB-2013).

Despoluir cursos d'água é um grande desafio para qualquer governo, despoluir rios e córregos de uma metrópole que abriga mais de 20 milhões de pessoas é um desafio maior ainda.

A figura abaixo mostra as UGRHIs do Estado de São Paulo, com destaque para a área de estudo:



Fonte: Adaptado de CETESB, 2013.

A matéria orgânica, invariavelmente presente nos efluentes urbanos, consta como a principal responsável pela deterioração da qualidade das águas. Quando decomposta no ambiente por processos de oxidação induzidos por ação microbiológica, leva ao consumo do oxigênio dissolvido na água, exatamente aquele utilizado para respiração pela comunidade aquática. A morte destes organismos



COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO

enriquece ainda mais o ambiente com matéria orgânica, o que realimenta o processo e a degradação do ambiente (QUINÁGLIA-2006).

Outro item de interesse primordial é que a matéria orgânica carrega consigo consideráveis concentrações de nutrientes, responsáveis pelos processos de eutrofização dos corpos d'água, um dos mais preocupantes problemas da poluição ambiental aquática.

Por nutrientes em ambientes aquáticos, entende-se principalmente os compostos de nitrogênio e fósforo. As principais fontes antrópicas de nitrogênio são os esgotos sanitários urbanos, que enriquecem o ambiente aquático com amônia, devido a hidrólise da ureia, e nitrogênio orgânico, proveniente das proteínas e aminoácidos (QUINÁGLIA-2006).

A amônia é altamente solúvel em água, onde se apresenta como espécie livre não ionizada (NH_3) e cátion amônio (NH_4^+). Cabe à espécie não ionizada o maior efeito tóxico. É usual representar-se a somatória das concentrações de amônia e nitrogênio orgânico de uma amostra aquosa como nitrogênio kjeldahl, em especial para amostras com alto teor de matéria orgânica. Processos instrumentais modernos permitem obter-se esta determinação em níveis de concentração consideravelmente menores que o tradicional, com expressivos ganhos de exatidão da análise (QUINÁGLIA-2006).

O nitrogênio orgânico, em geral proveniente de moléculas de proteínas e aminoácidos presentes no esgoto urbano com alto teor de matéria orgânica pode, nos processos de decomposição desta, levar à formação de nitrito e nitrato, espécies químicas mais disponíveis como nutrientes para microalgas (QUINÁGLIA-2006).

Já dentre os compostos de fósforo, o nutriente principal é o orto-fosfato (PO_4^{3-}), proveniente sobretudo dos detergentes domésticos que contém polifosfatos em sua



formulação. Por ser espécie reguladora do crescimento de algas, excessos de ortofosfato no ambiente aquático representam uma superfertilização que incondicionalmente levará a grande desequilíbrio. O crescimento excessivo e descontrolado de algas leva à formação de toxinas, reduz a concentração do oxigênio dissolvido na água, devido a decomposição de algas mortas, desenvolve gosto e odores desagradáveis e comprometem os usos mais nobres da água (QUINÁGLIA-2006).

Conhecer e controlar as concentrações de nutrientes em ambientes aquáticos é requisito fundamental na sua proteção.

Os metais pesados, intensamente estudados quando se trata de proteção ambiental, interessam sobretudo por sua toxicidade. Conhecer suas concentrações no ambiente é fundamental no entendimento dos mecanismos de degradação, e posterior recuperação de áreas degradadas.

Estes componentes químicos, matéria orgânica, nutrientes e metais têm especial atenção da CETESB nas investigações sobre a qualidade das águas e sedimento dos corpos d'água constituintes da Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos do Alto Tietê (UGRHI-6).

O teste de mutagenicidade conhecido como *Salmonella*/microssoma, ou Teste de Ames, é um teste de triagem, utilizado para detectar a presença de substâncias genotóxicas em uma amostra ou avaliar o potencial genotóxico de compostos químicos ou misturas, produtos naturais e outros.

Compostos genotóxicos são aqueles que reagem com a molécula do DNA, diretamente ou após biotransformação, produzindo alterações, que se perpetuadas nas células filhas, são denominadas mutações. As mutações gênicas são causa de algumas doenças genéticas e existem evidências substanciais de que as mutações pontuais em oncogenes ou genes supressores de tumor em células somáticas estão envolvidas na formação de tumores em seres humanos e em animais de



COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO

experimentação, daí a importância da identificação de compostos capazes de induzi-las.

Uma resposta positiva para o teste de Ames indica a presença na amostra de um ou mais compostos que são capazes de interagir com o material genético e causar uma mutação.

Na avaliação da qualidade ambiental, no entanto, raramente um efeito observado é devido à ação de um único composto. No ambiente, o que se encontra são misturas complexas, compostas de inúmeras substâncias que podem ou não interagir entre si, podendo modificar as respostas esperadas para cada uma das substâncias isoladamente. Desta forma, ao testar a genotoxicidade presente em amostras ambientais, o que se observa é o efeito daquela mistura como um todo.

Como o teste de Ames é o ensaio mais utilizado para avaliação da genotoxicidade de misturas complexas, principalmente por se tratar de um teste relativamente simples, de baixo custo e de grande reprodutibilidade, existe uma vasta base de dados, que nos permite comparar a contribuição de fontes específicas para a genotoxicidade de uma dada mistura. (Umbuzeiro & Roubicek, 2006)

Os compostos mutagênicos presentes em águas superficiais podem ser provenientes de fontes fixas, como efluentes e resíduos industriais, podem resultar da deposição de material vindo de área urbana ou agrícola carregado pelas chuvas, ou ainda da descarga acidental de algum produto no corpo d'água. Muitos dos contaminantes podem depositar-se no fundo do corpo d'água, tornando-se parte do sedimento do local. Os sedimentos são considerados depósitos de contaminantes antropogênicos e também fonte de poluição para os organismos de fundo e para a coluna d'água, já que podem ser ressuspensos. (Roubicek & Umbuzeiro, 2006)

Os resultados do teste de Ames individualmente não são suficientes para estimar o risco para a saúde dos organismos, mas servem para iniciar uma investigação de possíveis fontes de contaminação e priorizar locais de intervenção, além de servir de indicador da presença de alguns tipos de contaminantes, podendo direcionar as



COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO

CETESB

análises químicas. Como ferramenta de monitoramento serve para auxiliar ações de controle de poluição.



3. OBJETIVOS

Objetivo geral: Avaliar os impactos da carga orgânica e nutrientes provenientes dos lançamentos de efluentes urbanos, e o potencial mutagênico dos efluentes industriais, lançados nas águas superficiais da Bacia Hidrográfica do Alto Tietê.

Objetivos específicos:

- Avaliar a possibilidade da substituição dos parâmetros tradicionais de determinação da carga orgânica através das demandas química e bioquímica de oxigênio, por medidas instrumentais de carbono orgânico e nitrogênio total como referência na avaliação dos impactos da carga orgânica em águas superficiais.
- Obter valores orientadores de carbono orgânico, nitrogênio total e mutagenicidade para posterior proposta de revisão da legislação ambiental no Estado de São Paulo, como subsídios a políticas públicas de saúde e proteção ambiental
- Avaliar a possibilidade da utilização destes novos parâmetros na composição dos índices de qualidade das águas do Estado de São Paulo, em substituição aos parâmetros de demanda de oxigênio.
- Introduzir a utilização do parâmetro de mutagenicidade na avaliação da qualidade da água superficial na UGRHI-6 (Bacia Hidrográfica do Alto Tietê) em águas não utilizadas para captação.
- Identificar, caso sejam verificados, os possíveis compostos mutagênicos lançados nos corpos d'água estudados.
- Manter a disponibilização destes e demais dados de monitoramento ambiental nos relatórios de qualidade das águas do Estado de São Paulo.



COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO

CETESB

- Produzir estudos de iniciação científica e de pós-graduação (mestrado), em parceria com a Universidade Federal do ABC e Universidade de São Paulo.
- Expandir os benefícios do projeto para estudos semelhante em outras bacias hidrográficas do Estado de São Paulo.

4. ATIVIDADES

4.1. Aquisição dos Equipamentos e Implementação da Estrutura Analítica Laboratorial

Esta etapa consistiu na compra dos equipamentos necessários à realização das metodologias laboratoriais propostas no projeto e implementação das novas técnicas.

Foram adquiridos:

- 01 Analisador Automático de Nitrogênio em Água, marca SKALAR, modelo Formacs, registro de patrimônio ME-11570, instalado e operante no Setor de Química Inorgânica (ELAI).



O equipamento Analisador de Nitrogênio Total- Skalar/Formacs foi recebido pela CETESB em setembro de 2014. A instalação e treinamento do mesmo ocorreu unicamente no mês de março de 2015, após a adequação da estrutura laboratorial. A técnica de Aplicação e Produto da empresa Pensalab Ltda Ana Paula Santos foi a responsável pelo treinamento dos colaboradores Gustavo Barbosa Ferreira (Químico) e Fernanda de Mendonça (Técnica Ambiental I). Os Certificados de Treinamento são apresentados nos Anexos II.



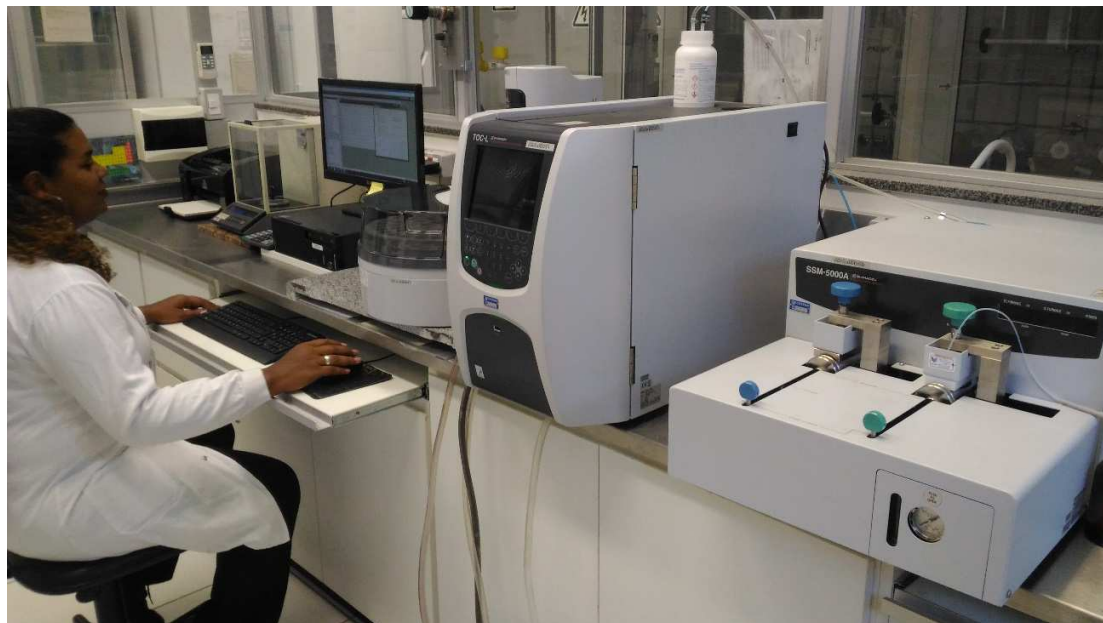
COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO

O equipamento apresentou problemas do detector ainda na semana do treinamento e foi retirado para devida manutenção, sendo reinstalado no mês de maio de 2015 .

O desenvolvimento da metodologia iniciou-se em agosto de 2015, com testes de volume adequado de amostragem, levantamento de curva analítica, linearidade, avaliação de materiais de referência (padrões) e comparação entre métodos, que se concluiu em outubro de 2015. Em novembro de 2015 foram levantados os valores de Limite de Detecção e Limite de Quantificação, além da participação em programa de ensaios de proficiência interlaboratoriais, com aproveitamento favorável.

O início de operação do equipamento na rotina do laboratório ocorreu janeiro de 2016 com o Lote 01/16 , mantendo-se até hoje com uma média de 260 análises/mês.

- 01 Analisador Automático de Carbono em Água e Sedimento, marca SHIMADZU, modelo TOC-L, registro de patrimônio ME-11500, instalado e operante no Setor de Química Orgânica (ELAQ).

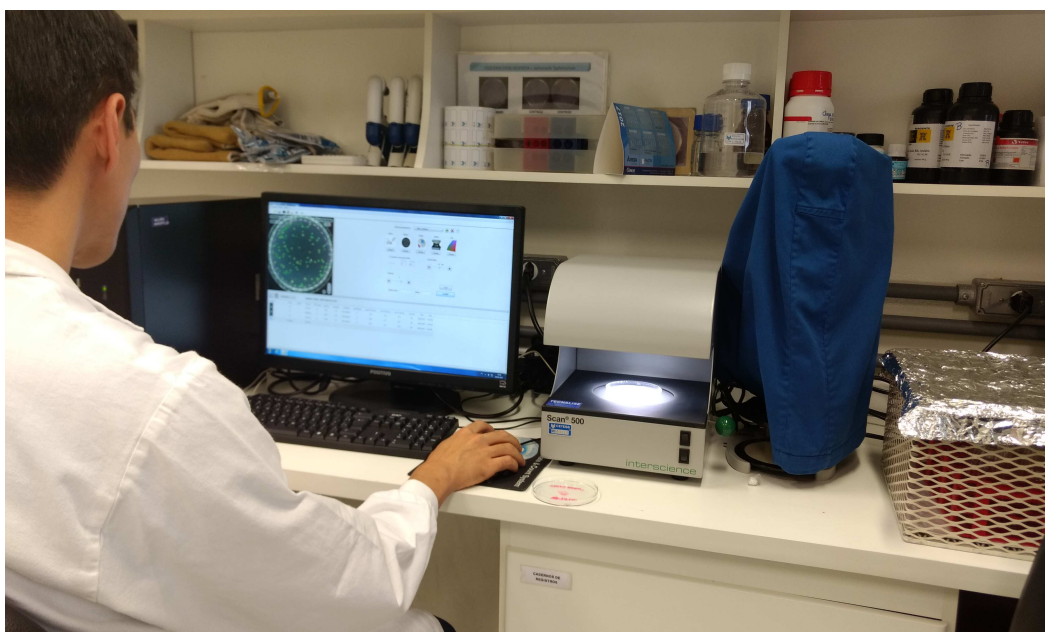


O equipamento Analisador de Carbono Orgânico SHIMADZU TOC-L foi recebido pela CETESB em março de 2015, mês em que ocorreu instalação e treinamento operacional. O técnico de Aplicação e Produto da empresa SINC DO BRASIL LTDA Daniel Martins Neves foi o responsável pelo treinamento dos colaboradores Carlos Barbosa Pinto (Químico) e Tibério César de Oliveira Brandi (Técnica Ambiental II). Os Certificados de Treinamento são apresentados nos Anexos II.

Atualmente o equipamento atende uma rotina média de 200 amostras/mês para carbono orgânico total em água e sólidos e carbono orgânico dissolvido em água.

- 01 Contador de Colônias.

Foi adquirido um contador automático de colônias, marca Interscience, modelo Scan 500. O equipamento, registro de patrimônio ME-11449, foi recebido em novembro de 2014, e instalado no início de 2015, no laboratório do Setor de Toxicologia e Genotoxicidade (ELTT). O Relatório de Instalação e Treinamento é apresentado nos Anexos II.



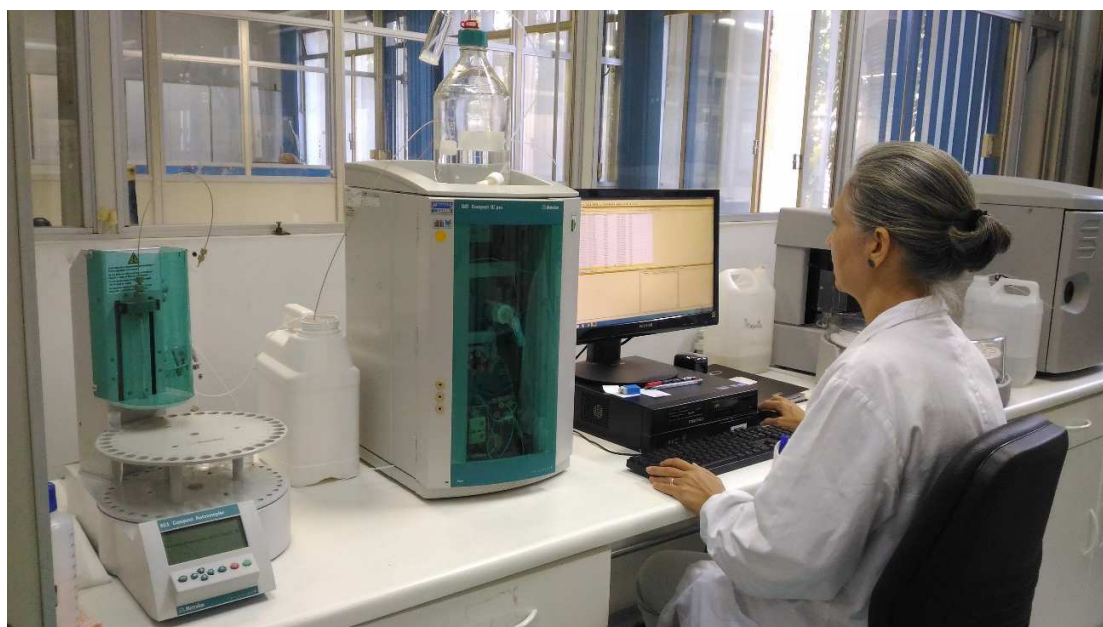
- 02 Refrigeradores de Laboratório.

Foram adquiridos um Refrigerador marca FANEM, modelo HEMATOIMUNO 3347, capacidade 380 litros, recebido e instalado em julho de 2014, registro de patrimônio ME-11181, e um refrigerador marca INDREL CIENTIFICO, modelo RC 330D, capacidade 380 litros; recebido e instalado em agosto de 2016 . Este segundo equipamento foi adquirido através de verba remanescente das aquisições do analisador automático de nitrogênio e analisador automático de carbono orgânico e estão instalados e operantes no Setor de Química Inorgânica (ELAI).



- 01 Coluna Cromatográfica para Amônia

Também adquirida através de verba remanescente das aquisições do analisador automático de nitrogênio e analisador automático de carbono orgânico, a coluna cromatográfica para amônia, marca Metrohm, permitiu a simplificação do procedimento analítico pela eliminação da necessidade de uma etapa de destilação na preparação da amostra para análise. Foi recebida em dezembro de 2015 e instalada em Cromatógrafo Iônico marca METROHM, modelo Compact 881, alocado no Setor de Química Inorgânica (ELAI).





4.2. Instalação, Treinamentos e Operação dos Equipamentos.

Atividade inserida no termo de referência para aquisição dos equipamentos, foi implementada com assessoria dos técnicos especializados dos fornecedores dos equipamentos Analisador de Carbono, Analisador de Nitrogênio e Contador de Colônias.

A instalação e treinamento operacional para o analisador de nitrogênio Skalar/Formacs ocorreu em março de 2015, tendo participado os técnicos Químico Gustavo Barbosa Ferreira e Técnica Ambiental Fernanda de Mendonça (certificados Anexos II).

A instalação e treinamento operacional para o equipamento analisador de carbono orgânico também ocorreu em março de 2015, tendo participado os técnicos Químico Carlos Barbosa Pinto (ELAQ) e Técnico Ambiental Tibério César de Oliveira Brandi (ELAI), (certificados Anexos II).

O treinamento operacional para o equipamento contador automático de colônias foi realizado em 23/04/2015 pelo representante do fabricante no Brasil, Tecnal Equipamentos para Laboratórios, para a equipe do Setor de Toxicologia e Genotoxicidade, conforme certificado apresentado nos Anexos II.

Estes equipamentos estão operantes e atendendo as demandas de análises da CETESB, nos laboratórios contemplados.



4.3. Amostragem e Análises Laboratoriais


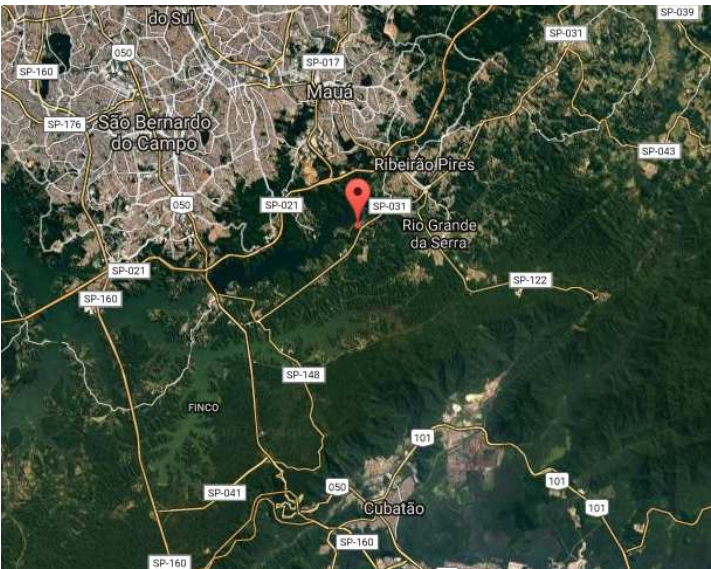
4.3.1 . As amostragens foram realizadas por equipe técnica especializada da Divisão de Amostragens (ELC) da CETESB, que dispõe de completa estrutura, capacitação e experiência para realizar a tarefa.

Os pontos de coleta, já referenciados e devidamente caracterizados pela CETESB, escolhidos para este estudo em função de sua relevância ambiental para o sistema, estão descritos na Tabela 1:

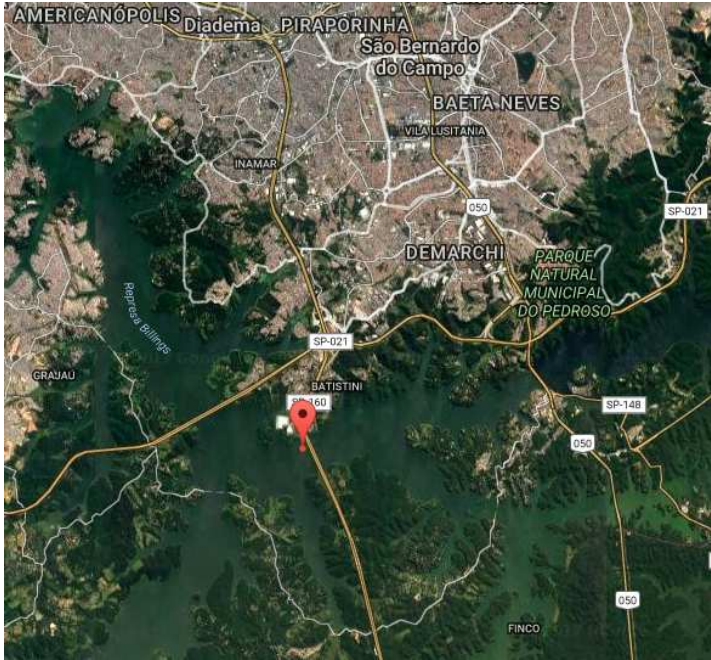

Tabela 1: Locais de amostragem

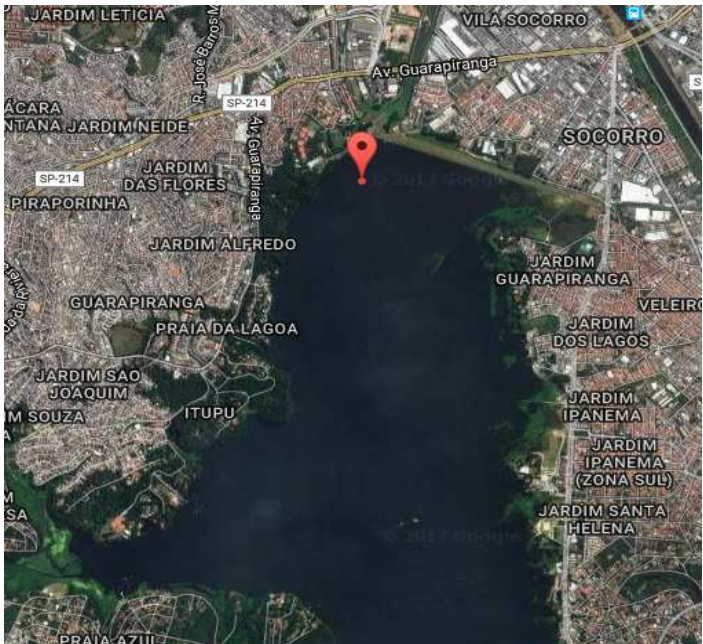
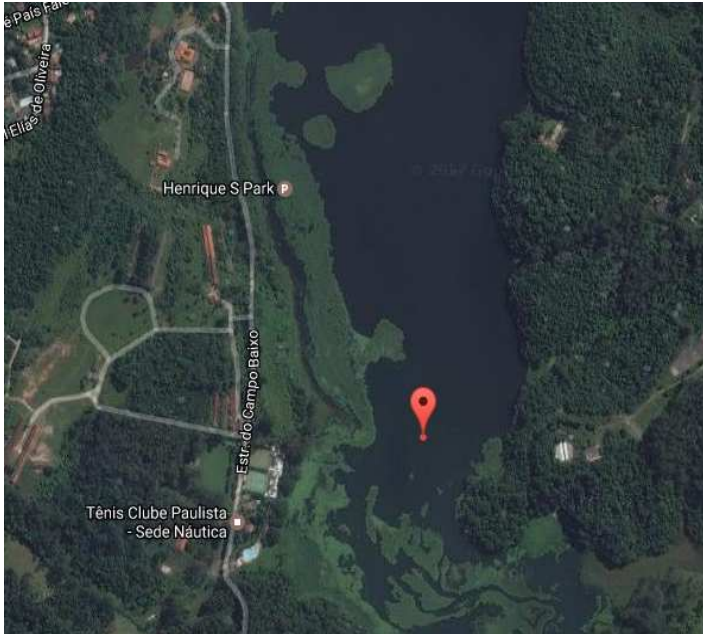
PONTOS	Denominação do Ponto de Coleta	Descrição
1	RGDE02900	Reservatório do Rio Grande, próximo à Rodovia Anchieta, junto à captação da SABESP
2	RGDE02200	Reservatório do Rio Grande, no Clube Prainha Tahiti Náutica, altura do Km 42 da Rodovia SP-31
3	BILL02100	Represa Billings, no meio do corpo central, na direção do braço do Bororé
4	BILL02030	Represa Billings, no meio do corpo central, cerca de 1,5 km da Barragem de Pedreira
5	BILL02500	Represa Billings, no meio do corpo central, sob a ponte da Rodovia dos Imigrantes
6	BILL02900	Represa Billings, próximo à barragem reguladora Billings-Pedras
7	GUAR00900	Represa Guarapiranga, na captação da SABESP, junto à casa de bombas
8	GUAR00100	Represa Guarapiranga, no meio do braço do Rio Pinheiros, no bairro do Balneário São José

4.3.2. Documentação Fotográfica, Posicionamento Geográfico e Característica dos Pontos

	CARACTERÍSTICAS	LOCAL
<p>RGDE2900</p> <p>Latitude: 23° 46' 07" Longitude: 46° 32' 00"</p>	<p>-Localiza-se próximo à captação da Sabesp.</p> <p>-Representativa da qualidade das águas destinadas ao abastecimento público.</p>	
<p>RGDE2200</p> <p>Latitude: 23° 44' 23" Longitude: 46° 26' 44"</p>	<p>-Representativo da qualidade das águas do trecho inicial do reservatório Rio Grande, que recebe as águas dos córregos Rio Grande e Ribeirão Pires, sendo estes as principais fontes de poluição que afluem no reservatório.</p>	

	CARACTERÍSTICAS	LOCAL
<p>BILL02100</p> <p>Latitude: 23° 44' 57" Longitude: 46° 38' 52"</p>	<ul style="list-style-type: none"> - a 7 km da barragem de Pedreira; - à margem esquerda, inúmeras habitações sem infraestrutura adequada; - ponto de recebimento de esgotos e/ ou efluentes; - eutrofização das águas, presença de algas; - a margem direita apresenta locais de áreas verdes e preservadas; 	

	CARACTERÍSTICAS	LOCAL
<p>BILL02500</p> <p>Latitude: 23° 47' 27" Longitude: 46° 35' 54"</p>	<ul style="list-style-type: none"> - No meio do corpo central, sob a ponte da rod. dos Imigrantes. 	
<p>BILL02900</p> <p>Latitude: 23° 49' 06" Longitude: 46° 31' 25"</p>	<ul style="list-style-type: none"> - área preservada; - maior parte do entorno de área verde; - sem grandes impactos de origem antrópica; - aparente ausência de algas nas águas do entorno. 	

	CARACTERÍSTICAS	LOCAL
<p>GUAR0900</p> <p>Latitude: 23° 40' 27" Longitude: 46° 43' 40"</p>	<p>- na Captação da SABESP, junto à casa de Bombas.</p>	
<p>GUAR0100</p> <p>Latitude: 23° 45' 15" Longitude: 46° 43' 37"</p>	<p>- No meio do Braço do Rio Parrelheiros, no bairro do Balneário São José.</p>	

Estes oito pontos são representativos do Sistema Billings-Guarapiranga, conforme já demonstrado nos programas de monitoramento da CETESB e servem para esta



COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO

CETESB

avaliação de curta duração. Não se pretende, entretanto, que a atividade seja encerrada com o fim deste projeto, ao contrário, deverá ter continuidade com a avaliação de novos pontos ao longo da Bacia Hidrográfica do Alto Tietê.

Especificamente no caso deste estudo foram previstas seis campanhas de amostragem ao longo de 12 meses, que deveriam ocorrer com intervalos mínimos de dois meses cada, para coleta de amostras de água e sedimento em cada ponto selecionado. As amostras de sedimento foram previstas para serem coletadas unicamente na primeira e na última campanha. Entretanto, devido a detalhes operacionais e de andamento do projeto as amostragens de água foram efetuadas entre janeiro de 2015 e novembro de 2016 não tendo seguido a frequência bimensal. Também, as amostragens de sedimento ocorreram em 3 campanhas, nas datas de 21/05/2015, 02/07/2015 e 12/11/2015. A motivação para uma nova campanha de coleta e análise das amostras de sedimento foi a grande dispersão entre os resultados das duas primeiras amostragens.

O total de amostras coletado e analisado foi de 24 para sedimento e 56 para água, nas quais foram determinados metais e nutrientes. Mutagenicidade foi avaliada apenas em amostras de água.

As determinações de metais e semi- metais (alumínio, bário, cádmio, chumbo, cobre, cromo, estanho, ferro, fósforo, lítio, manganês, mercúrio, níquel, prata, urânio, zinco, arsênio, selênio, antimônio) e nutrientes (nitrito, nitro- fosfato, amônia, nitrogênio orgânico) foram efetuadas por técnicos especializados do Setor de Química Inorgânica (ELAI) da CETESB.

As determinações de carbono orgânico foram efetuadas por técnicos especializados do Setor de Química Orgânica (ELAQ) da CETESB.

As determinações de mutagenicidade foram efetuadas por técnicos especializados do Setor de Toxicologia e Genotoxicidade (ELTT) da CETESB.



4.4. Metodologia

Neste projeto, foram desenvolvidos métodos analíticos para determinação de nitrogênio total e carbono orgânico em amostras de água e sedimento. Os dados das análises químicas, juntamente com os de mutagenicidade, foram utilizados como mais um instrumento de avaliação dos impactos causados por lançamentos de efluentes urbanos e industriais na área estudada.

A área de estudo compreendeu pontos do Complexo de represas Billings e Guarapiranga, situado na UGRH 6 (Alto Tietê), todos eles com um considerável histórico de informações ambientais, porém necessitando informações atualizadas por métodos analíticos mais robustos e de melhor exatidão.

As amostragens de água superficial e sedimento foram efetuadas segundo os procedimentos descritos no documento “Procedimento Operacional Padrão – SQ PR/LB 128 – **Estratégias para Coleta de Água Superficial, de Profundidade, de Abastecimento Público e Residuárias**”, da CETESB, e o “**Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras: Água, Sedimento, Comunidades Aquáticas e Efluentes Líquidos**”, da Agência Nacional de Águas (ANA) e CETESB.

Análises Químicas

As determinações de nitrogênio total foram efetuadas pelo processo da combustão catalítica e detecção por quimioluminescência, segundo método oficial **ISO 11905-2**.

As determinações de carbono orgânico foram efetuadas pelo processo da combustão catalítica e detecção espectrométrica por infra-vermelho não dispersivo, segundo método oficial **USEPA 9060 A**.

As determinações de metais e fósforo foram realizadas por espectrometria ótica de emissão, segundo procedimentos já consolidados no Setor de Química Inorgânica



da CETESB e referenciados em APHA- método 3113, 2011 e US-EPA método 3051/ US-EPA método 6110C, 2007.

Análise Biológica – Teste de Mutagenicidade

Para avaliação da presença de compostos com atividade mutagênica nas amostras de água, foi utilizado o ensaio Salmonella/microssoma, também conhecido por Teste de Ames. Os testes foram realizados segundo a **Norma CETESB L5.620**.

Na avaliação do potencial mutagênico das amostras foram empregadas as linhagens de *Salmonella* Typhimurium TA98 [*hisD3052* (pKM101), Δ *uvrB*, Δ *bio*, *rfa*] que detecta mutações que deslocam o quadro de leitura do DNA e TA100 [*hisG46* (pKM101), Δ *uvrB*, Δ *bio*, *rfa*] que detecta mutações de substituição de pares de bases. Os ensaios foram realizados na ausência e na presença de ativação metabólica e a cada ensaio foram incluídos um controle negativo, dimetilsulfóxido (DMSO), e controles positivos, 4-nitroquinolina-1-óxido (4NQO – 0,5µg/placa) para ensaios sem metabolização. Nos testes com ativação metabólica foi utilizado o 2-aminoantraceno (2AA) em concentrações de 2,5µg/placa para todas as linhagens.

A extração orgânica das amostras de água foi executada em um sistema automatizado SPE-DEX 4790[®] utilizando-se acetona, acetato de etila e 1% NH₄OH em metanol como solventes. Após a extração, o solvente orgânico foi evaporado em atmosfera gasosa de nitrogênio e trocado por dimetilsulfóxido.

As amostras foram testadas em doses crescentes, de 5 a 50mL equivalentes de água, em triplicata. Os resultados foram expressos em número de revertentes por litro de amostra; quanto maior este valor, maior a quantidade ou a potência dos compostos genotóxicos presentes na amostra analisada.



Gestão da Qualidade

Os ensaios realizados pelos laboratórios da CETESB seguem critérios estabelecidos em normas internacionais de qualidade, especificamente a **NBR ISO/IEC 17025:2005**, que os habilita a integrar a Rede Brasileira de Laboratórios de Ensaio (RBLE), o que constitui a expressão formal de sua competência, cujo cumprimento culminou, desde 1999, na acreditação junto ao CGCRE-INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial, para atender à legislação vigente e à sociedade em geral.

4.5. Apresentação e Discussão dos Dados Obtidos.

Os dados obtidos nas análises Físico-Químicas são apresentados nas tabelas 6 a 13 (Água) e 14 a 21 (Sedimento) dos Anexos I.

A Tabela 2 apresenta os valores médios das concentrações dos poluentes avaliados, para as amostras de água, calculados a partir dos resultados obtidos em cada campanha de amostragem.

Tabela 2: Água-valores Médios dos Parâmetros físico-químicos por ponto de amostragem

Parâmetro	GUAR0900	GUAR0100	RGDE2200	RGDE2900	BILL02030	BILL02100	BILL02500	BILL02900
Alumínio total	0,17	0,43	0,39	0,58	0,35	0,24	0,21	0,27
Alumínio dissolvido	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
Bário total	0,03	0,02	0,02	0,04	0,03	0,03	0,03	0,02
Cádmio total	<0,0007	<0,0007	<0,0007	<0,0007	<0,0007	<0,0007	<0,0007	<0,0007
Chumbo total	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009
Cobre total	0,03	0,02	0,05	0,04	0,02	<0,01	<0,01	<0,01
Cobre dissolvido	0,02	0,01	<0,009	0,02	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009
Cromo total	0,03	0,04	<0,02	<0,02	<0,02	0,03	<0,02	<0,02
Ferro total	0,28	0,80	0,80	0,69	0,34	0,24	0,21	0,27
Ferro dissolvido	0,14	0,22	0,14	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
Fósforo total	0,06	0,12	0,08	0,06	0,41	0,35	0,09	0,06
Manganês total	0,07	0,08	0,06	0,08	0,07	0,06	0,05	0,03
Mercúrio total	<0,0002	<0,0007	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002
Níquel total	<0,02	<0,009	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Zinco	0,03	<0,02	<0,20	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	--
Nitrogênio nitrato	0,77	0,32	0,25	0,34	0,80	0,99	0,90	0,34
Nitrogênio nitrito	0,27	<0,10	<0,10	<0,10	0,22	<0,10	<0,10	<0,10
Nitrogênio amoniacal total	0,41	0,92	0,51	0,27	0,81	0,24	<0,10	<0,10
Nitrogênio kjeldahl total	1,16	1,95	1,35	0,76	3,07	1,22	0,87	0,68
Nitrogênio Total	1,66	2,68	1,50	0,97	3,89	3,03	1,56	0,91
DBO	5	6	4	<3	11	9	11	<3
Carbono orgânico dissolvido	4,73	5,28	4,62	3,49	5,97	6,36	4,86	4,48
Carbono orgânico total	5,53	6,07	6,21	4,12	8,19	7,58	6,31	5,71

Os metais Alumínio Dissolvido, Cádmio, Chumbo, Mercúrio e Níquel não foram quantificados em nenhuma das amostras analisadas.



COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO

Uma única ocorrência quantificável de concentrações de Zinco foi observada para o ponto GUAR 00900, tendo os demais pontos apresentados concentrações abaixo do limite de quantificação do método (0,02 mg Zn/L).

Apesar da ocorrência de concentrações quantificáveis de Ferro Total, o Ferro Dissolvido, a maioria dos resultados apresenta-se abaixo do limite de quantificação (0,10 mg Fe/L), o que indica que o ambiente possui característica oxidante, sem comprometimento das concentrações de Oxigênio Dissolvido.

Com exceção do Alumínio total, Ferro Total e Cobre Total e Dissolvido, os demais metais, estes apresentaram concentrações médias inferiores aos limites mais restritivos propostas na Resolução CONAMA 357-2005. Tanto o Alumínio quanto o Ferro são elementos comumente abundantes no solo brasileiro e juntamente com o Cobre não são incomuns em despejos urbanos.

As baixas ocorrências de metais nestes ambientes aquáticos atestam a eficiência das ações da CETESB no Licenciamento e Fiscalização de atividades potencialmente poluidoras.

Apesar da baixa ocorrência de matéria orgânica, evidenciada pelos resultados de Demanda Bioquímica de Oxigênio, Carbono Orgânico Total e Carbono Orgânico Dissolvido, foram observadas concentrações apreciáveis dos nutrientes Nitrato, Nitrito e Fósforo Total, além do Nitrogênio-amônia, oriundos principalmente de despejos urbanos. Estes nutrientes são os principais responsáveis pelos processos de eutrofização já identificados nos reservatórios da BH-AT.

Uma avaliação mais detalhada destes resultados de determinações físico-químicas nas amostras de água dos reservatórios da BH-AT é apresentada no “Relatório de Qualidade das Águas Superficiais – 2015” páginas 187 e de 313 a 327, disponível dentre as Publicações apresentadas no site da CETESB na internet.

A Tabela 3 apresenta os valores médios das concentrações dos poluentes avaliados, para as amostras de sedimento, calculados a partir dos resultados de análise obtidos em cada campanha de amostragem.

Tabela 3: Sedimento- valores Médios dos Parâmetros físico-químicos por ponto de amostragem

Parâmetro	GUAR0900	GUAR0100	RGDE2200	RGDE2900	BILL02030	BILL02100	BILL02500	BILL02900	TEL	PEL
Alumínio total	22667	55507	29259	4469	48993	66583	25897	30863	--	--
Antimônio total	5,36	2,63	<1,00	12,3	6,38	7,81	2,18	3,21	--	--
Arsênio total	6,79	6,64	<2,00	19,4	8,18	18,1	25,8	14,3	5,9	17
Bário total	126	101	7,21	289	273	182	30,8	120	--	--
Cádmio total	0,55	0,66	<0,50	<0,50	2,44	3,44	<0,50	0,74	0,6	3,5
Cálcio total	2296	2465	235	2657	6396	1868	330	5562	--	--
Chumbo total	53,6	37,5	<5,00	57,2	84,4	108	16,4	31,1	35	91,3
Cobre total	2273	56,7	24,5	2423	262	221	32,0	32,6	35,7	197
Cromo total	43,5	43,1	3,22	63,6	120	203	32,1	71,1	37,3	90,0
Escândio	9,25	7,21	1,22	10,5	12,2	13,9	3,18	5,88	--	--
Estrôncio total	18,0	18,03	1,41	27,9	48,6	18,4	3,32	29,69	--	--
Ferro total	21753	31953	16622	24350	43850	59677	40340	64983	--	--
Fósforo total	1317	1416	113	1453	3736	4437	478	767	--	--
Lítio total	29,8	23,1	1,57	12,5	22,8	19,7	7,81	11,59	--	--
Magnésio total	1386	1086	125	1876	3012	888	616	576	--	--
Manganês total	736	223	33,0	2012	421	712	458	766	--	--
Mercúrio total	0,18	0,12	<0,10	0,29	0,35	0,64	0,26	0,25	0,17	0,486
Níquel total	21,3	14	<2,00	25,3	50,4	80,2	35,2	33,5	18,0	35,9
Nitrogênio kjeldahl total	1833	1041	355	3577	8565	4531	246	6560	--	--
Potássio total	3134	1640	122	2264	2863	1920	1214	1738	--	--
Selênio total	4,42	3,34	<2,00	2,21	2,95	3,05	<2,0	2,67	--	--
Sódio total	198	157	30,4	225	287	273	66,9	207	--	--
Areia	49,8	40,1	92,7	--	13,5	5,05	79,2	47,9	--	--
Argila	29,4	27,8	1,72	--	46,6	71,8	4,92	29,2	--	--
Silte	20,8	32,1	5,59	--	39,9	23,2	15,9	22,9	--	--

Analisando a tabela 3 que apresenta as médias das concentrações dos parâmetros físico-químicos em cada ponto, observa-se valores acima de PEL (Probable Effect Level), que representa a concentração acima da qual é frequentemente esperado o citado efeito adverso para os organismos, que para os elementos As, Cd, Pb, Cu, Hg e Ni, praticamente em todos os pontos, com exceção do ponto RGDE2200 para o qual não há nenhum valor acima de PEL, o que é justificado por sua granulometria que é



COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO

predominantemente (92,7%) areia, e como já é de conhecimento estes elementos possuem grande afinidade com a fração fina (argila), em comparação a TEL (Threshold Effect Level), que representa a concentração abaixo da qual raramente são esperados efeitos adversos para os organismos, observa-se concentrações acima para As, Pb, Cr, Hg e Ni somente para o ponto BILL02500, ponto com menor fração de areia, o que indica maior possibilidade de acumular tais elementos.

Os pontos da Represa Billings apresentaram as maiores concentrações médias entre os três reservatórios para alguns elementos, apontando a fragilidade desse reservatório que sofre com os despejos dos efluentes industriais e domésticos em seus mananciais. As altas concentrações obtidas para os parâmetros determinados corroboram com as concentrações obtidas em outros trabalhos realizados na região ao longo dos anos, indicando que não houve melhora em relação à qualidade do sedimento daqueles reservatórios, apesar do monitoramento e controle realizado pela CETESB.

Na tabela 4 apresentam-se os valores do fator de enriquecimento (FE), calculados utilizando-se o Escândio (Sc) como elemento normalizador e os Valores de NASC (North American Shale Composite) como referência. Por convenção considera-se que os valores de $0,5 < FE < 1,5$ são de origem crustal e que os valores de $FE > 1,5$ é indicativo de contribuição antrópica. Considerando-se este critério verifica-se que os elementos As e Sb, apresentam enriquecimento para todos os pontos analisados, há presença de enriquecimento para os elementos: Fe (BILL02500 E BILL02900), Mn (GUAR0900, RGDE2900 E BILL02900), Ni (BILL02500) e Cr (BILL02100). Por se tratar de uma região sujeita a várias contribuições não é possível determinar sua origem exata unicamente com os dados deste estudo.

Tabela 4: Valores de FE, tendo Sc como elemento normalizador e valores de concentração do NASC como valores de referência

Parâmetro	GUAR0900	GUAR0100	RGDE2200	RGDE2900	BILL02030	BILL02100	BILL02500	BILL02900
Alumínio total	0,4	1,3	4,0	0,1	0,7	0,8	1,4	0,9
Antimônio total	4,2	2,6	--	8,4	3,8	4,0	4,9	3,9
Arsênio total	5,5	6,9	--	13,9	5,0	9,8	60,8	18,2
Bário total	0,3	0,3	0,1	0,6	0,5	0,3	0,2	0,5
Cálcio total	0,1	0,2	0,1	0,1	0,3	0,1	0,1	0,5
Cromo total	0,6	0,7	0,3	0,7	1,2	1,7	1,2	1,4
Escândio	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Ferro total	0,8	1,5	4,7	0,8	1,3	1,5	4,4	3,8
Magnésio total	1,0	1,0	0,7	1,2	1,7	0,4	1,3	0,7
Manganês total	1,7	0,6	0,6	4,0	0,7	1,1	3,0	2,7
Níquel total	0,6	0,5	--	0,6	1,1	1,5	2,9	1,5

Pode-se observar com este estudo que apesar dos sedimentos apresentarem indícios de contribuições antrópicas para alguns elementos, os quais foram apresentados acima, destacam-se também apreciáveis concentrações de Fósforo e Nitrogênio que contribuem de forma determinante para o comprometimento da qualidade do reservatório por eutrofização.

Os resultados dos ensaios de mutagenicidade estão apresentados qualitativamente Figura 1, ou seja, evidenciando o número de amostras em que a atividade mutagênica foi detectada.



COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO

Data De Coleta	GUAR00900	BILL02030	BILL02100	BILL02500	BILL02900	GUAR00100	RGDE02200	RGDE02900
08/01/2015	positivo							
14/01/2015		positivo	positivo					
12/03/2015		positivo	positivo					
09/04/2015							ND	ND
23/04/2015		positivo	positivo	ND	ND			
14/05/2015	positivo							
21/05/2015		positivo	ND	ND	ND			ND
02/07/2015		positivo	positivo					
23/07/2015	ND							
12/11/2015		ND	ND					
26/11/2015	ND							
07/01/2016	positivo							
14/01/2016		positivo	positivo					
31/03/2016			ND					
13/05/2016	ND							
14/05/2016						positivo		
31/05/2016		positivo						
06/07/2016		positivo	positivo					
21/07/2016	ND							

ND – Mutagenicidade não detectada nas condições do ensaio; Positivo – Mutagenicidade detectada

Figura 1 – Resultados dos ensaios de mutagenicidade apresentados qualitativamente.

As potências das amostras, em revertentes por litro estão apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 – Resultados de mutagenicidade, em revertentes por litro

Local	data de coleta	TA98-S9	TA98+S9	TA100-S9	TA100+S9
GUAR00900	08/01/2015	ND	940	580	3300
	14/05/2015	ND	400	ND	ND
	23/07/2015	ND	ND	ND	ND
	26/11/2015	ND	ND	ND	ND
	07/01/2016	ND	540		
	13/05/2016	ND	ND		
	21/07/2016	ND	ND		
GUAR00100	14/05/2016	ND	630	ND	ND
RGDE02200	09/04/2015	ND	ND	ND	ND
RGDE02900	09/04/2015	ND	ND	ND	ND
	21/05/2015	ND	ND	ND	ND
BILL02030	14/01/2015	450	420	ND	ND
	12/03/2015	ND	780	ND	ND
	23/04/2015	ND	540	ND	ND
	21/05/2015	ND	650	ND	ND
	02/07/2015	1300	590	ND	ND
	12/11/2015	ND	ND	ND	ND
	14/01/2016	280	ND		
	31/05/2016	ND	530		
	06/07/2016	400	ND		
BILL02100	14/01/2015	440	ND	ND	ND
	12/03/2015	ND	470	ND	ND
	23/04/2015	1000	890	ND	ND
	21/05/2015	ND	ND	ND	ND
	02/07/2015	1000	500	ND	ND
	12/11/2015	ND	ND	ND	ND
	14/01/2016	ND	590		
	31/03/2016	ND	ND		
	06/07/2016	870	ND		
BILL02500	23/04/2015	ND	ND		
	21/05/2015	ND	ND		
BILL02900	23/04/2015	ND	ND		
	21/05/2015	ND	ND		

ND – Mutagenicidade não detectada nas condições de ensaio

S9 – ativação metabólica *in vitro*



COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO

Verifica-se que os pontos BILL02030 e BILL02100 apresentam atividade mutagênica recorrente nas diferentes campanhas de amostragem. De acordo com Umbuzeiro et al (2001), os resultados obtidos demonstram que a mutagenicidade encontrada nas amostras avaliadas são classificadas como mutagenicidade baixa (<500 revertentes/L) e moderada (500-2500 revertentes/L).

Historicamente, porém, ainda que sejam locais geralmente impactados pela presença de poluentes diversos, parece haver épocas de maior ou menor concentração de mutágenos. Nesta avaliação, a atividade mutagênica detectada está principalmente relacionada a compostos presentes na fração orgânica das amostras coletadas. Ainda que as análises químicas tenham evidenciado pelos resultados de DBO, COT e COD, a baixa ocorrência de matéria orgânica, ainda assim as análises indicaram concentrações significativas de nutrientes no sistema hídrico, que são também responsáveis pelos processos de eutrofização destes corpos d'água. Também se pode observar na Tabela 2 que as concentrações de carbono orgânico total e dissolvido são mais elevadas nos pontos BILL02030 e BILL02100. Importante considerar que é extremamente difícil determinar com precisão quais são os compostos responsáveis pela atividade mutagênica encontrada nestes locais e no ponto GUAR00900. Neste estudo, uma avaliação química mais aprofundada para determinar compostos presentes nos extratos orgânicos que apresentaram atividade mutagênica não foi possível por razões de cunho técnico. Em geral, respostas recorrentes de mutagenicidade em corpos hídricos costuma estar relacionadas a lançamentos resultantes de atividades industriais. No sistema Billings-Guarapiranga a influência de atividades industriais é pequena, porém o aporte de lançamentos de despejos domésticos é significativo. Neste sentido, as evidências químicas da presença de altas concentrações de nutrientes e consequente eutrofização devem estar relacionadas de direta ou indiretamente com a presença de compostos com atividade mutagênica nos reservatórios. Se considerarmos, por sua vez, o incremento de florações de algas em locais eutrofizados e a possibilidade de que parte destas florações podem ser de espécies de algas tóxicas, pode-se também



sugerir alguma relação entre estes eventos e a mutagenicidade, o que seguramente requer uma investigação criteriosa.

4.6. Treinamentos.

Além dos treinamentos para operação dos equipamentos adquiridos através do projeto foram contemplados dois estudos de pós-graduação (mestrado) em parceria com a Universidade Federal do ABC e Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN –USP) com abordagem científico-acadêmica dos temas do projeto.

Através da parceria com a Universidade Federal do ABC (UFABC) foi desenvolvido o estudo acadêmico “Avaliação do uso da razão Carbono/Nitrogênio e a caracterização espaço-temporal da qualidade da água do Reservatório Billings (Alto Tietê-SP)”. Este trabalho foi desenvolvido pela funcionária Fernanda de Mendonça, tendo como orientadoras a Dra. Lucia Helena Gomes Coelho e a Dra. Roseli F. Benassi. A dissertação foi apresentada e aprovada em 01/07/2016 tendo a Química Fernanda de Mendonça recebido o Grau de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental. Nos Anexos III são apresentados o RESUMO e as CONCLUSÕES deste trabalho acadêmico.

Através da parceria com a Universidade de São Paulo (USP) e o Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) foi desenvolvido o estudo acadêmico “Avaliação da concentração e distribuição de metais tóxicos e elementos terras raras nos reservatórios Billings e Guarapiranga”. Este trabalho foi desenvolvido pela Química Larissa Souza Silva, ex-estagiária da CETESB, sob a orientação da Dra. Deborah Inês Teixeira Fávaro e aguarda agendamento para apresentação perante a banca examinadora com vistas a concessão do grau de Mestre em Ciências para a aluna. Nos Anexos III são apresentados o RESUMO e as CONCLUSÕES deste trabalho acadêmico.



AVALIAÇÃO DO CUMPRIMENTO DOS OBJETIVOS.

Considera-se que os objetivos do projeto foram atingidos, podendo ser evidenciados conforme o seguinte :

Objetivo geral: Avaliar os impactos da carga orgânica e nutrientes provenientes dos lançamentos de efluentes urbanos, e o potencial mutagênico dos efluentes industriais, lançados nas águas superficiais da Bacia Hidrográfica do Alto Tietê.

Considera-se que o objetivo foi devidamente cumprido, conforme asseguram os dados apresentados e discutidos no item 4.5 (**Apresentação e Discussão dos Dados Obtidos**), e parcerias acadêmicas destacadas nos Anexos III deste relatório.

Objetivos específicos:

- Avaliar a possibilidade da substituição dos parâmetros tradicionais de determinação da carga orgânica através das demandas química e bioquímica de oxigênio, por medidas instrumentais de carbono orgânico e nitrogênio total como referência na avaliação dos impactos da carga orgânica em águas superficiais.

A substituição do parâmetro Demanda Bioquímica de Oxigênio pelo Carbono Orgânico Total ou Carbono Orgânico Dissolvido não tem respaldo técnico por falta de consenso quanto a sua conveniência, sobretudo diante da insuficiente quantidade de dados. Estudos complementares serão desenvolvidos de forma a avaliar a correlação entre estes parâmetros em diferentes situações ambientais de forma a consolidar os argumentos para esta substituição. Entretanto, os dados de Carbono Orgânico Total tem se sido utilizados como complemento na avaliação da carga orgânica nos projetos de monitoramento da qualidade das águas mantidos pela CETESB.

O Nitrogênio Total já é utilizado no cálculo dos índices de qualidade das águas utilizados pela CETESB.



COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO

- Obter valores orientadores de carbono orgânico, nitrogênio total e mutagenicidade para posterior proposta de revisão da legislação ambiental no Estado de São Paulo, como subsídios a políticas públicas de saúde e proteção ambiental.

Também esta atividade necessitará estudos complementares para consolidação dos valores a serem propostos. Estes poderão ser melhor desenvolvidos considerando-se a nova estrutura analítica instrumental de última geração, proporcionada pelos investimentos deste projeto.

- Avaliar a possibilidade da utilização destes novos parâmetros na composição dos índices de qualidade das águas do Estado de São Paulo, em substituição aos parâmetros de demanda de oxigênio.

O parâmetro Nitrogênio Total já é utilizado nesta composição. O Carbono Orgânico Total também é utilizado nas avaliações de carga orgânica porém o parâmetro Demanda Bioquímica de Oxigênio ainda requer estudos mais detalhados para sua substituição pelo Carbono Orgânico, tanto na composição dos índices de qualidade das águas quanto nas avaliações de sistemas de tratamento de efluentes aquosos industriais e urbanos. Estes estudos terão continuidade no ELAI, visando oportuna proposição de valores orientadores para revisão de legislação.

- Introduzir a utilização do parâmetro de mutagenicidade na avaliação da qualidade da água superficial na UGRHI-6 (Bacia Hidrográfica do Alto Tietê) em águas não utilizadas para captação.

A utilização de bioensaios de mutagênese em águas não utilizadas para captação parece ser uma estratégia interessante para a detecção de compostos que podem induzir efeitos adversos na biota local e também impactar a saúde de seres humanos expostos. A evidência da presença de substâncias com potencial



COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO

mutagênico nos corpos d'água de forma recorrente serve para indicar locais que necessitam de investigação mais aprofundada das possíveis fontes de poluição que os impactam e, a depender dos resultados, encaminhar a tomada de ações que possam mitigar efeitos adversos.

- Identificar, caso sejam verificados, os possíveis compostos mutagênicos lançados nos corpos d'água estudados.

A identificação dos compostos mutagênicos nas amostras positivas ao teste ainda não foi possível devido a limitações de instrumental analítico. À época das amostragens o equipamento Cromatógrafo Líquido com Duplo Detetor de Massa (LC-MS-MS) não apresentou sensibilidade para a avaliação. Atualmente, com a instalação de um novo equipamento, Cromatógrafo Gasoso com Duplo Detetor de Massas (CG-MS-MS) esta identificação será possível, devendo ser viabilizada a partir de julho de 2017.

- Manter a disponibilização destes e demais dados de monitoramento ambiental nos relatórios de qualidade das águas do Estado de São Paulo.

Esta meta já está assegurada por prática usual na CETESB. O Relatório de qualidade das Águas Superficiais- 2015, já está disponível no site da CETESB (www.cetesb.sp.gov.br) e contém dados e avaliações sobre a qualidade das águas nos oito pontos contemplados neste estudo.

- Produzir estudos de iniciação científica e de pós-graduação (mestrado), em parceria com a Universidade Federal do ABC e Universidade de São Paulo.

Foram produzidos os estudos acadêmicos (mestrado) “Avaliação do uso da razão Carbono/Nitrogênio e a caracterização espaço-temporal da qualidade da água do Reservatório Billings (Alto Tietê-SP)”, pela funcionária Fernanda de Mendonça, tendo como orientadoras a Dra. Lucia Helena Gomes Coelho e a Dra. Roseli F. Benassi, da Universidade Federal do ABC (resumo e conclusões nos Anexos III) e “Avaliação



COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO

da concentração e distribuição de metais tóxicos e elementos terras raras nos reservatórios Billings e Guarapiranga” pela ex-estagiária Larissa Souza Silva, tendo como orientadora a Dra. Débora Inês Teixeira Fávaro, do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares- Universidade de São Paulo (resumo e conclusões nos Anexos III).

- Expandir os benefícios do projeto para estudos semelhante em outras bacias hidrográficas do Estado de São Paulo.

A utilização dos parâmetros Carbono Orgânico Total em substituição à Demanda Química de Oxigênio e Nitrogênio Total em substituição ao Nitrogênio Kjeldahl Total já está consolidada nas práticas e relatórios de qualidade das águas da CETESB, numa atividade que contempla todo o programa de monitoramento estadual.



5. INVESTIMENTOS E CONTRAPARTIDA

6.1. Investimento FEHIDRO

Item	Finalidade	Valor
Analisador de Nitrogênio	Determinações de nitrogênio total em água	188.432,85
Analisador de Carbono	Determinações de carbono orgânico em água e sólidos	186.085,41
Contador de colônias	Ensaio de mutagenicidade	32.450,63
Refrigerador de laboratório	Conservação de amostras e reagentes	13.300,00
Refrigerador de laboratório	Conservação de amostras e reagentes	13.880,00
Coluna cromatográfica	Determinações de amônia	10.003,77
Total		444.152,66

6.2. Contrapartida

Nome	Cargo	Atividade	Horas	Custo/hora	Total
Francisco Jorge Ferreira	Químico	Coordenação/ Relatórios	50	92,20	4.610,00
Deborah Arnsdorff Roubicek	Bióloga	Coordenação/ Relatórios	30	92,20	2.766,00
Cyntia Muniz Soares	Bióloga	Ensaio de mutagenicidade	90	92,20	8.298,00
Celso Fumio Suzuki	Biólogo	Ensaio de mutagenicidade	100	92,20	9.220,00
Robson Leocádio Franklin	Químico	Determinações de metais	100	92,20	9.220,00
Gustavo Barbosa Ferreira	Químico	Determinações de nitrogênio e nutrientes	47	92,20	4.333,40
Juliana de Freitas	Química	Determinações de metais	100	92,20	9.220,00
Carlos Barbosa Pinto	Químico	Determinações de carbono orgânico	22	92,20	2.028,40
Paulo Sergio G. Rocha	Tec. Ambiental	Amostragens	18	92,20	1.659,60
Osvaldo Atanagildo da Silva	Tec. Ambiental	Amostragens	18	92,20	1.659,60
Total			575		53.015,00



6. EQUIPE DO PROJETO

Dra Deborah Arnsdorff Roubicek, Dra em Toxicologia e Análises Toxicológicas – Gerente do Setor de Toxicologia e Genotoxicidade da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB – coordenação, elaboração de relatórios.

Ms. Qui. Francisco Jorge Ferreira, Mestre em Ciências (Química) – Gerente do Setor de Química Inorgânica da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB – coordenação, elaboração de relatórios.

Ms. Ciências Robson Leocádio Franklin, Mestre em Ciências – Setor de Química Inorgânica da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB.

Qui. Juliana de Freitas – Bel. Química - Setor de Química Inorgânica da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB.

Qui. Gustavo Barbosa Ferreira – Bel. Química - Setor de Química Inorgânica da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB.

Qui. Carlos Barbosa Pinto – Bel. Química - Setor de Química Orgânica da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB.

Ms. Cynthia Muniz Soares, Mestre em Saúde Ambiental - Setor de Toxicologia e Genotoxicidade da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB

Biól. Celso Fumio Suzuki, Bacharel em Ciências Biológicas - Setor de Toxicologia e Genotoxicidade da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB

Tec. Ambiental Paulo Sergio Gonçalves Rocha – Divisão de Amostragens da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB

Tec. Ambiental Osvaldo Atanagildo Silva – Divisão de Amostragens da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB



COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO

CETESB

7. CRONOGRAMA DE ATIVIDADES - CUMPRIMENTO

ATIVIDADE	2014	2015	2016	2017
Revisão bibliográfica				
Aquisição de equipamentos				
Coleta de Amostras				
Realização de Análises				
Interpretação de resultados				
Capacitações adicionais em pós-graduação				
Elaboração e divulgação do relatório final				



8. Referências Bibliográficas

ABNT NBR ISO/IEC 17025 – **Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração**, Rio de Janeiro, 2005, 31p.

APHA; AWWA; WPCF. **Standard Methods for the examination of Water and Wastewater**. Editorial revisions, 2011.

CETESB. Cia Ambiental do Estado de São Paulo. **Relatórios**. Disponíveis em <http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/aguas-superficiais/35-publicacoes/-relatorios>. 2013.

CETESB. **L5.620: Mutação gênica reversa em Salmonella typhimurium - teste de Ames - método de ensaio**. São Paulo, 1993. 40 p.

DEUS, A. C. R., et al. **Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos**. 2. ed. Brasília: Agência Nacional de Águas, ANA e Companhia Ambiental do estado de São Paulo, CETESB, 2011. v. 01. 326p .

FRANKLIN, R. L.; FÁVARO, D.I.T; BEVILACQUA, J.D. **Avaliação das concentrações de mercúrio orgânico e total em amostras de sedimento do reservatório do Rio Grande – estado de São Paulo**. 2011. *51º Congresso Brasileiro de Química*. 9-13 de Outubro de 2011. São Luiz. Brasil. (Área 5 cód. 158 n.10095).

FRANKLIN, R. L.; FÁVARO, D.I.T; BEVILACQUA, J.D. **Comparison of total Hg results in sediment samples from rio grande reservoir determined by NAA AND CV AAS**. 2011. *International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2011 Belo Horizonte, BH, Brazil, October 24 to 28, 2011* Associação Brasileira de Energia Nuclear – ABEN. ISBN: 978-85-99141-04-5

FRANKLIN, R. L.; FÁVARO, D.I.T; BEVILACQUA, J.D. **Major and trace elements assessment in sediment samples from Rio Grande reservoir, by neutron activation analysis**. 2009 *International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2009 Rio de Janeiro, RJ, Brazil, September 27 to October 2, 2009* Associação Brasileira de Energia Nuclear – ABEN. ISBN: 978-85-99141-03-8.

FRANKLIN, R. L.; FÁVARO, D.I.T.; DAMATTO, S. R.; ROSSINI, D.Q. Trace metal and rare earth elements in a sediment profile from the Rio Grande reservoir, São Paulo, Brazil – determination of anthropogenic contamination, dating and sedimentation rates. 2013. **Geochimica Brasiliensis**.



COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO

CETESB

FRANKLIN, R.L.; BEVILACQUA, J.E.; FÁVARO, D. I.T.. Organic and total mercury determination in sediments by cold vapor atomic absorption spectrometry: methodology validation and uncertainty measurements. **Química Nova**, v. **35**, p. 45-50, 2012.

FRANKLIN, R.L.; FERREIRA, F.J. ; BEVILACQUA, J.E; FÁVARO, D. I. T. Assessment of metals and trace elements in sediments from Rio Grande Reservoir, Brazil, by neutron activation analysis. 2011. **Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry**. DOI 10.1007/s10967-011-1239-z.

GUIMARAES, G. M. ;FRANKLIN, R. L.; FÁVARO, D.I.T; BEVILACQUA, J.D. **Metal and trace element assessment of sediments from Guarapiranga reservoir, São Paulo State, by neutron activation analysis**. 2009 *International Nuclear Atlantic Conference – INAC 2009 Rio de Janeiro, RJ, Brazil, September 27 to October 2, 2009*. Associação Brasileira de Energia Nuclear – ABEN. ISBN: 978-85-99141-03-8.

GUIMARAES, G. M.; FRANKLIN, R. L.; FÁVARO, D.I.T. **Avaliação da concentração de metais em sedimentos do reservatório Guarapiranga, São Paulo, por ICP OES**. 2011. *XIII Congresso Brasileiro de Geoquímica*. 9- 14 de Outubro de 2011. Gramado. Brasil.

GUIMARÃES, G.M. ; ZAHN, G.S. ; FRANKLIN, R.L. ; SILVA, P.S.C.; FÁVARO, D. I. T. **Neutron activation analysis applied in sediment samples from the Guarapiranga Reservoir for metals and trace elements assessment**. 2011. *Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry*. DOI 10.1007/s10967-011-1225-5

ISO 10694:1995 - **Soil quality -- Determination of organic and total carbon after dry combustion (elementary analysis)**

ISO 13878:1998 - **Soil quality -- Determination of total nitrogen content by dry combustion ("elemental analysis")**

ISO/TR 11905-2:1997 - **Water quality -- Determination of nitrogen - Part 2: Determination of bound nitrogen, after combustion and oxidation to nitrogen dioxide, chemiluminescence detection**

MARON, D. M.; AMES, B. N. Revised methods for the Salmonella mutagenicity test. **Mutation Research**, v. **113**, p.173-215, 1983.

MORTELMANS, K & ZEIGER E. The Ames Salmonella/microsome mutagenicity assay. **Mutation Research**, v. **455**, p.29-60, 2000.

QUINÁGLIA, G.A. **Caracterização dos Níveis Basais de Metais no Sedimento do Sistema Estuarino da Baixada Santista**. 2003. 238 p. Tese (Doutorado em Química) Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.



COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO

CETESB

ROUBICEK, D. A. & UMBUZEIRO, G.A. –Teste de Mutagenicidade – Ensaio de Salmonella/microsoma (Teste de Ames) em microssuspensão. In: MOZETO, A.A.; ; ARAGÃO, G.U.; JARDIM, W.F (eds.). **Métodos de coleta, análises físico-químicas e ensaios biológicos e ecotoxicológicos de sedimentos de água doce**. São Carlos, Cubo Multimídia, pags.173-181, 2006

ROUBICEK, D.A. **Estratégias para avaliação da genotoxicidade de sedimentos**. 2003. 125 p. Tese (Doutorado em Toxicologia) Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003

SILVA, S.A. **Avaliação da concentração de micro e macroconstituintes do sedimento do reservatório Itupararanga/Sorocaba-SP** 2012. 177f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

SILVA, S.A., BEVILACQUA, J.E., FÁVARO, D.I.T. **Major and Trace Elements Assessment in Sediment Cores From Itupararanga Reservoir, by Activation Analysis and ICP OES. Proceeding of International Nuclear Atlantic Conference**, Belo Horizonte, M.G., Brazil, October ,v.1, p.1-10, 2011.

U.S EPA. **"Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods**. U.S. Environmental Protection Agency, SW-846 on line. 3000 methods series. Disponível em http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/online/3_series.htm.

UMBUZEIRO, G.A. & ROUBICEK, D.A. – Importância da detecção de mutágenos no meio ambiente. In: ZAGATTO, P.A.; BERTOLETTI, E. **Ecotoxicologia aquática: princípios e aplicações**. São Carlos: Rima, pags. 327-346, 2006.

UMBUZEIRO, G.A.; ROUBICEK, D.A.; SANCHEZ, P.S. & SATO, M.I.Z. The *Salmonella* mutagenicity assay in a surface water quality monitoring program based on a 20-year survey. **Mutation Research v.491**, p.119-126, 2001

São Paulo, maio de 2017

ANEXOS I

Resultados analíticos

Tabela 6: Água - Resultados analíticos para o ponto GUAR0900

Parâmetro	8/1/2015	14/5/2015	23/7/2015	26/11/2015	7/1/2016	13/5/2016	21/7/2016	X	S
Alumínio total	0,14	<0,10	0,12	<0,10	0,22	0,21	<0,10	0,17	0,05
Alumínio dissolvido	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	--
Bário total	<0,02	0,03	0,02	0,03	0,02	0,03	0,02	0,03	0,005
Cádmio total	<0,0007	<0,0007	<0,0007	<0,0007	<0,0007	<0,0007	<0,0007	<0,0007	--
Chumbo total	<0,0009	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009	--
Cobre total	0,02	0,03	0,01	0,02	0,02	0,04	0,05	0,03	0,014
Cobre dissolvido	<0,0009	0,02	0,01	0,02	<0,009	0,03	0,03	0,02	0,008
Cromo total	<0,02	0,02	<0,02	<0,02	0,04	<0,02	<0,02	0,03	0,014
Ferro total	0,25	0,1	0,13	0,16	0,84	0,22	0,23	0,28	0,255
Ferro dissolvido	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	0,14	<0,10	<0,10	0,14	--
Fósforo total	0,09	0,05	0,04	0,04	0,07	0,05	0,05	0,06	0,018
Manganês total	0,08	0,09	0,05	0,04	0,06	0,1	0,07	0,07	0,022
Mercurio total	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	--
Níquel total	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	--
Zinco	<0,02	0,03	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,03	--
Nitrogênio nitrato	0,57	0,96	1,26	0,66	0,34	0,9	0,69	0,77	0,299
Nitrogênio nitrito	0,12	<0,10	<0,10	<0,10	0,41	<0,10	<0,10	0,27	0,205
Nitrogênio amoniacal total	0,38	0,31	0,60	0,35	0,39	<0,10	<0,10	0,41	0,113
Nitrogênio kjeldahl total	1,33	<0,50	1,02	1,14	--	--	--	1,16	0,156
Nitrogênio Total	--	1,27	2,88	2,15	1,09	1,24	1,31	1,66	0,708
DBO	4	<3	<3	3	5	6	<3,0	5	1,291
Carbono orgânico dissolvido	5,11	5,02	4,66	4,33	5,06	4,19	--	4,73	0,398
Carbono orgânico total	6,16	5,45	5,15	5,05	6,39	4,99	--	5,53	0,602

Tabela 7: Água - Resultados analíticos para o ponto GUAR0100

Parâmetro	08/01/15	14/5/2015	23/07/15	2/11/2015	8/1/2016	12/5/2016	21/7/2016	X	S
Alumínio total	1,96	0,14	0,17	0,18	0,16	0,33	0,1	0,43	0,68
Alumínio dissolvido	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	--
Bário total	0,03	0,02	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01
Cádmio total	<0,0007	<0,0007	<0,0007	<0,0007	<0,0007	<0,0007	<0,0007	<0,0007	--
Chumbo total	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009	--
Cobre total	<0,01	0,01	<0,01	0,02	0,02	<0,01	0,02	0,02	0,00
Cobre dissolvido	<0,009	0,01	<0,009	<0,009	<0,009	<0,0009	0,01	0,01	0,00
Cromo total	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,04	<0,02	<0,02	0,04	--
Ferro total	1,51	0,41	0,74	0,51	1,15	0,69	0,57	0,80	0,39
Ferro dissolvido	0,36	<0,10	<0,10	0,12	0,18	<0,10	<0,10	0,22	0,12
Fósforo total	0,21	0,08	0,18	0,1	0,11	0,09	0,1	0,12	0,05
Manganês total	0,1	0,08	0,07	0,09	0,07	0,07	0,08	0,08	0,01
Mercúrio total	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0007	<0,0007	--
Níquel total	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,009	<0,009	--
Zinco	<0,02	<0,02	<0,02	0,03	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	--
Nitrogênio nitrato	0,3	0,67	0,24	0,23	0,2	0,23	0,37	0,32	0,16
Nitrogênio nitrito	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	0,87	<0,10	<0,10	<0,10	--
Nitrogênio amoniacal total	0,93	0,82	1,68	0,84	0,79	0,74	0,64	0,92	0,35
Nitrogênio kjeldahl total	2,37	1,09	2,30	2,03	--	--	--	1,95	0,59
Nitrogênio total	3,6	2,58	4,22	3,1	1,62	1,85	1,77	2,68	1,00
DBO	7	<3	4	5	7	7	<3	6,00	1,41
Carbono orgânico dissolvido	--	5,13	5,43	--	--	--	--	5,28	0,21
Carbono orgânico total	6,91	5,37	6,19	5,96	5,93	6,04	--	6,07	0,50

Tabela 8: Água - Resultados analíticos para o ponto RGDE2200

Parâmetro	14/1/2015	21/5/2015	2/7/2015	12/11/2015	13/1/2016	12/5/2016	6/7/2016	X	S
Alumínio total	0,46	0,32	0,23	0,3	0,76	0,24	0,41	0,39	0,18
Alumínio dissolvido	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	--
Bário total	0,02	<0,02	0,02	<0,02	0,04	<0,02	<0,02	0,02	0,01
Cádmio total	<0,0007	<0,0007	<0,0007	<0,0007	<0,0007	<0,0007	<0,0007	<0,0007	--
Chumbo total	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009	--
Cobre total	0,09	<0,01	<0,01	0,01	0,04	<0,01	<0,01	0,05	0,04
Cobre dissolvido	0,04	<0,009	<0,009	0,01	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009	0,02
Cromo total	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,03	0,03	<0,02	<0,02	0,00
Ferro total	0,086	0,55	0,56	0,50	2,65	0,40	0,87	0,80	0,85
Ferro dissolvido	<0,10	<0,10	0,11	0,13	0,14	0,19	<0,10	0,14	0,03
Fósforo total	0,07	0,05	0,06	0,04	0,22	0,04	0,09	0,08	0,06
Manganês total	0,06	0,03	0,05	0,04	0,14	0,04	0,07	0,06	0,04
Merúrio total	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	--
Níquel total	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	--
Zinco	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,21	<0,02	<0,20	<0,20	--
Nitrogênio nitrato	<0,20	0,25	0,24	0,3	<0,20	<0,20	0,22	0,25	0,03
Nitrogênio nitrito	<0,10	<0,10	<0,10	0,13	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	--
Nitrogênio amoniacal total	0,64	0,44	1,13	0,27	0,42	0,17	<0,10	0,51	0,34
Nitrogênio kjeldahl total	1,64	1,28	1,8	0,66	--	--	--	1,35	0,51
Nitrogênio total	--	1,97	3,17	1,36	0,72	0,51	1,28	1,50	0,97
DBO	4	<3	<3	<3	4	<3	5	4,33	0,58
Carbono orgânico dissolvido	--	5,24	--	3,99	--	--	--	4,62	0,88
Carbono orgânico total	5,71	6,72	4,33	4,73	8,3	7,49	--	6,21	1,56

Tabela 9: Água - Resultados analíticos para o ponto RGDE2900

Parâmetro	14/1/2015	21/5/2015	2/7/2015	12/11/2015	13/1/2016	5/5/2016	6/7/2016	X	S
Alumínio total	0,25	0,18	0,33	0,18	2,4	0,15	<0,10	0,58	0,89
Alumínio dissolvido	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	--
Bário total	<0,02	0,07	0,03	0,02	0,04	0,03	<0,02	0,04	0,02
Cádmio total	<0,0007	<0,0007	<0,0007	<0,0007	<0,0007	<0,0007	<0,0007	<0,0007	--
Chumbo total	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009	--
Cobre total	0,02	0,02	<0,01	0,08	0,02	<0,01	<0,01	0,04	0,03
Cobre dissolvido	0,01	<0,009	<0,009	0,05	0,01	<0,009	<0,009	0,02	0,02
Cromo total	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	--
Ferro total	0,39	0,45	0,41	0,11	3,07	0,31	0,11	0,69	1,06
Ferro dissolvido	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	--
Fósforo total	0,03	0,04	0,04	0,03	0,27	0,02	0,02	0,06	0,09
Manganês total	0,02	0,06	0,12	0,02	0,14	0,19	0,02	0,08	0,07
Mercurio total	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	--
Níquel total	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	--
Zinco	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,07	<0,02	<0,02	<0,02	--
Nitrogênio nitrato	<0,20	0,21	0,37	0,32	<0,20	<0,20	0,45	0,34	0,10
Nitrogênio nitrito	<0,10	0,23	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	--
Nitrogênio amoniacal total	0,2	0,36	0,38	0,16	0,21	0,29	<0,10	0,27	0,09
Nitrogênio kjeldahl total	0,57	0,68	1,03	<0,50	--	--	--	0,76	0,24
Nitrogênio Total	0,77	1,48	1,78	0,48	0,42	0,7	1,18	0,97	0,52
DBO	<3	<3	<3	<3	6	<3	<3	<3	--
Carbono orgânico dissolvido	3,37	3,52	3,58	3,59	3,58	3,32	--	3,49	0,12
Carbono orgânico total	4,41	3,93	3,70	4,45	4,36	3,84	--	4,12	0,33

Tabela 10: Água - Resultados analíticos para o ponto BILL02030

Parâmetro	14/1/2015	21/5/2015	2/7/2015	12/11/2015	14/1/2016	31/5/2016	6/7/2016	X	S
Alumínio total	0,48	0,77	0,22	0,14	0,12	<0,10	<0,10	0,346	0,28
Alumínio dissolvido	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	--
Bário total	0,03	0,02	0,03	0,03	0,03	0,02	0,03	0,027	0,00
Cádmio total	<0,0007	<0,0007	<0,0007	<0,0007	<0,0007	<0,0007	<0,0007	<0,0007	--
Chumbo total	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009	--
Cobre total	<0,01	0,02	<0,01	<0,01	0,02	<0,01	<0,01	0,020	0,00
Cobre dissolvido	<0,009	<0,009	<0,009	<0,0009	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009	--
Cromo total	0,03	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	--
Ferro total	0,8	0,25	0,29	0,25	0,38	0,26	0,14	0,339	0,22
Ferro dissolvido	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	--
Fósforo total	1,2	0,02	0,19	0,96	0,16	0,16	0,19	0,411	0,47
Manganês total	0,08	0,05	0,08	0,03	0,13	0,07	0,08	0,074	0,03
Mercurio total	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	--
Níquel total	<0,2	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	--
Zinco	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	--
Nitrogênio nitrato	0,31	1,53	1,27	0,81	0,36	0,32	1,00	0,800	0,49
Nitrogênio nitrito	0,14	<0,10	0,12	0,46	<0,10	<0,10	0,16	0,220	0,16
Nitrogênio amoniacal total	1,55	0,23	0,55	0,24	0,71	1,73	0,64	0,807	0,60
Nitrogênio kjeldahl total	3,47	1,34	1,76	5,7	--	--	--	3,068	1,98
Nitrogênio Total	5,47	3,10	3,70	7,21	2,40	2,67	2,70	3,893	1,79
DBO	25	5	3	17	10	10	6	10,857	7,73
Carbono orgânico dissolvido	--	6,12	5,81	--	--	--	--	5,965	0,22
Carbono orgânico total	7,03	7,21	6,84	16,3	6,5	5,24	--	8,187	4,04

Tabela 11: Água - Resultados analíticos para o ponto BILL02100

Parâmetro	14/1/2015	21/5/2015	2/7/2015	12/11/2015	14/1/2016	31/3/2016	6/7/2016	X	S
Alumínio total	0,49	0,15	0,13	0,24	0,21	<0,10	<0,10	0,24	0,14
Alumínio dissolvido	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	--
Bário total	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03	0,00
Cádmio total	<0,0007	<0,0007	<0,0007	<0,0007	<0,0007	<0,0007	<0,0007	<0,0007	--
Chumbo total	<0,009	0,01	<0,009	<0,0009	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009	--
Cobre total	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	--
Cobre dissolvido	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009	--
Cromo total	0,03	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,03	--
Ferro total	0,57	0,25	0,23	0,19	0,17	0,19	0,11	0,24	0,15
Ferro dissolvido	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	--
Fósforo total	1	0,18	0,13	0,27	0,15	0,59	0,15	0,35	0,33
Manganês total	0,06	0,06	0,08	0,03	0,07	0,07	0,05	0,06	0,02
Mercurio total	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	--
Níquel total	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	--
Zinco	<0,02	0,04	--	<0,02	<0,02	0,02	<0,02	<0,02	0,01
Nitrogênio nitrato	0,5	1,67	1,35	0,89	0,56	0,67	1,32	0,99	0,45
Nitrogênio nitrito	0,14	<0,10	0,11	0,2	<0,10	<0,10	0,12	<0,10	0,04
Nitrogênio amoniacal total	0,35	0,11	0,22	0,18	0,32	0,25	0,28	0,24	0,08
Nitrogênio kjeldahl total	1,25	0,53	1,29	1,8	--	--	--	1,22	0,52
Nitrogênio Total	2,24	2,31	2,97	3,07	2,26	5,91	2,46	3,03	1,31
DBO	19	5	--	8	7	13	4	9,33	5,68
Carbono orgânico dissolvido		5,39	7,33	--	--	--	--	6,36	1,37
Carbono orgânico total	8,58	6,50	8,17	6,89	8,16	7,16	--	7,58	0,84

Tabela 12: Água - Resultados analíticos para o ponto BILL02500

Parâmetro	14/1/2015	21/5/2015	2/7/2015	9/9/2015	14/1/2016	31/5/2016	6/7/2016	X	S
Alumínio total	0,20	<0,10	0,25	<0,10	0,19	<0,10	<0,10	0,21	0,03
Alumínio dissolvido	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	--
Bário total	<0,02	0,03	0,03		0,03	0,02	0,02	0,03	0,01
Cádmio total	<<0,0007	<0,0007	<0,0007	<0,0007	<0,0007	<0,0007	<0,0007	<0,0007	--
Chumbo total	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009	--
Cobre total	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	--
Cobre dissolvido	<0,009	<0,009	<0,009	<0,0009	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009	--
Cromo total	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	--
Ferro total	0,17	0,14	0,34	0,17	0,19	0,27	<0,10	0,21	0,08
Ferro dissolvido	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	--
Fósforo total	0,16	0,05	0,09	0,08	0,11	0,06	0,08	0,09	0,04
Manganês total	0,02	0,03	0,05	0,07	0,06	0,08	0,03	0,05	0,02
Mercurio total	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	--
Níquel total	--	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	--
Zinco	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	--
Nitrogênio nitrato	<0,20	0,68	0,96	0,78	0,78	0,73	1,49	0,90	0,30
Nitrogênio nitrito	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	--
Nitrogênio amoniacal total	0,13	<0,10	<0,10	0,13	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	0,00
Nitrogênio kjeldahl total	0,55	0,71	1,17	1,05	--	--	--	0,87	0,29
Nitrogênio Total	0,68	1,39	2,13	1,96	2,02	1,15	--	1,56	0,58
DBO	33	<3	4	<3	4	4	<3	11,25	14,50
Carbono orgânico dissolvido	--	4,59	5,13	--	--	--	--	4,86	0,38
Carbono orgânico total	7,83	5,33	6,04	6,31	6,71	5,62	--	6,31	0,89

Tabela 13: Água - Resultados analíticos para o ponto BILL02900

Parâmetro	12/3/2015	21/5/2015	2/7/2015	12/11/2015	14/1/2016	31/5/2016	6/7/2016	X	S
Alumínio total	0,29	0,15	0,24	4,06	0,41	0,14	<0,10	0,27	1,56
Alumínio dissolvido	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	--
Bário total	0,02	0,02	0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,02	0,02	0,00
Cádmio total	<0,0007	<0,0007	<0,0007	<0,0007	<0,0007	<0,0007	<0,0007	<0,0007	--
Chumbo total	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009	--
Cobre total	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	--
Cobre dissolvido	<0,009	<0,009	<0,009	<0,0009	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009	--
Cromo total	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	--
Ferro total	0,28	0,36	0,52	<0,10	0,16	0,25	0,10	0,27	0,15
Ferro dissolvido	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	--
Fósforo total	0,05	0,06	0,08	0,03	0,06	0,04	0,09	0,06	0,02
Manganês total	0,04	0,03	0,04	<0,01	0,02	0,03	--	0,03	0,01
Merúrio total	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	--
Níquel total	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	--
Nitrogênio nitrato	<0,20	0,23	0,41	<0,20	<0,20	<0,20	0,34	0,34	0,09
Nitrogênio nitrito	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	--
Nitrogênio amoniacal total	0,15	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	--
Nitrogênio kjeldahl total	0,76	0,55	1,08	0,6	--	--	--	0,68	0,24
Nitrogênio Total	0,91	0,78	1,49	0,6	0,8	0,91	2,37	0,91	0,62
DBO	4	--	--	<3	<3	<3	4	<3	0,00
Carbono orgânico dissolvido	4,00	4,48	4,70	--	--	--	--	4,48	0,36
Carbono orgânico total	4,68	5,77	5,66	4,57	8,76	5,89	--	5,72	1,52

Tabela 14: Sedimento - Resultados analíticos para o ponto GUAR0900

Parâmetro	14/05/2015	23/07/2015	26/11/2015	X	S
Alumínio total	52850	10110	5040	22667	26262
Antimônio total	4,57	<1,00	6,15	5,36	1
Arsênio total	8,64	3,47	8,27	6,79	2,9
Bário total	133	62,7	182	126	60
Cádmio total	0,55	<0,50	<0,50	0,55	0
Cálcio total	2022	3102	1765	2296	709
Chumbo total	66,1	36,2	58,4	53,6	16
Cobre total	2313	1892	2614	2273	363
Cromo total	58	18,3	54,2	43,5	22
Escândio	10	2,65	15,1	9,25	6
Estrôncio total	17,8	18,3	17,8	18,0	0
Ferro total	39930	13940	11390	21753	15793
Fósforo total	1807	827	--	1317	693
Lítio total	35,9	17,7	35,7	29,8	10
Magnésio total	1008	1014	2137	1386	650
Manganês total	729	804	675	736	65
Mercurio total	0,14	0,26	0,14	0,18	0
Níquel total	24,4	14	25,6	21,3	6
Nitrogênio kjeldahl total	3258	407	--	1833	2016
Potássio total	2422	3288	3691	3134	648
Selênio total	4,42	<2,00	<2,00	4,42	0
Sódio total	223	193	179	198	22
Areia	15,27	84,41	--	49,8	49
Argila	52,97	5,8	--	29,4	33
Silte	31,76	9,79	--	20,8	16

Tabela 15: Sedimento - Resultados analíticos para o ponto GUAR0100

Parâmetro	14/05/2015	23/07/2015	26/11/2015	X	S
Alumínio total	47260	40650	78610	55507	16558
Antimônio total	2,78	1,30	3,82	2,63	1
Arsênio total	8,66	4,61	6,66	6,64	2
Bário total	121	77,4	105	101	18
Cádmio total	0,79	<0,50	0,52	0,66	0
Cálcio total	3249	1516	2629	2465	717
Chumbo total	36,5	35,7	40,3	37,5	2
Cobre total	98,2	31,6	40,2	56,7	30
Cromo total	52,4	30,5	46,4	43,1	9
Escândio	8,56	4,63	8,43	7,21	2
Estrôncio	23,4	13	17,7	18,0	4
Ferro total	30000	14620	51240	31953	15014
Fósforo total	2026	805	--	1416	611
Lítio total	28,3	18	23,1	23,1	4
Magnésio total	1239	806	1213	1086	198
Manganês total	254	127	288	223	69
Mercurio total	0,14	<0,10	0,1	0,12	0
Níquel total	18,3	10,6	13,1	14,0	3
Nitrogênio kjeldahl total	1966	115	--	1041	926
Potássio total	1881	1644	1394	1640	199
Selênio total	3,34	<2,00	<2,00	3,34	0
Sódio total	199	115	156	157	34
Areia	22,6	57,6	--	40,1	17
Argila	38,1	17,5	--	27,8	10
Silte	39,2	24,9	--	32,1	7

Tabela 16: Sedimento - Resultados analíticos para o ponto RGDE2200

Parâmetro	21/05/2015	02/07/2015	12/11/2015	X	S
Alumínio total	1660	2047	84070	29259	38758
Antimônio total	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	--
Arsênio total	<2,00	<2,00	<2,00	<2,00	--
Bário total	4,74	10,5	6,4	7	2
Cádmio total	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	--
Cálcio total	196	233	276	235	33
Chumbo total	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	--
Cobre total	21,8	26,6	25	24	2
Cromo total	2,95	3,48	<5,00	3	0
Escândio	<2,00	<2,00	1,22	1	0
Estrôncio total	1,26	1,37	1,6	1	0
Ferro total	2079	3238	44550,00	16622	19754
Fósforo total	74,8	126	138	113	27
Lítio total	1,77	1,36	<4,00	2	0
Magnésio total	81,9	192	102	125	48
Manganês total	24,7	37,7	36,7	33	6
Mercurio total	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	--
Níquel total	<2,00	<2,00	<2,00	<2,00	--
Nitrogênio kjeldahl total	213	329	522	355	127
Potássio total	88,1	135	142	122	24
Selênio total	<2,00	<2,00	<2,00	<2,00	--
Sódio total	24,9	35,8	<50	30	5
Areia	96,12	89,26	--	93	3
Argila	0	3,44	--	2	2
Silte	3,88	7,3	--	6	2

Tabela 17: Sedimento - Resultados analíticos para o ponto RGDE2900

Parâmetro	12/11/2015
Alumínio total	4469
Antimônio total	12,3
Arsênio total	19,4
Bário total	289
Cádmio total	<0,50
Cálcio total	2657
Chumbo total	57,2
Cobre total	2423
Cromo total	63,6
Escândio Total	10,5
Estrôncio total	27,9
Ferro total	24350
Fósforo total	1453
Lítio total	12,5
Magnésio total	1876
Manganês total	2012
Mercurio total	0,29
Níquel total	25,3
Nitrogênio kjeldahl total	3577
Potássio total	2264
Selênio total	2,21
Sódio total	225

Tabela 18: Sedimento - Resultados analíticos para o ponto BILL02100

Parâmetro	22/05/2015	02/07/2015	15/11/2015	X	S
Alumínio total	44250	107600	47900	66583	29041
Antimônio total	6,31	7,01	10,1	8	2
Arsênio total	18,3	18,7	17,3	18	1
Bário total	161	227	159	182	32
Cádmio total	3,17	3,69	3,47	3	0
Cálcio total	1933	1907	1763	1868	75
Chumbo total	89,5	121	114	108	14
Cobre total	211	228	223	221	7
Cromo total	185	221	203	203	15
Escândio	13	15,1	13,5	14	1
Estrôncio total	17,2	21,3	16,6	18	2
Ferro total	53450	72570	53010	59677	9119
Fósforo total	4746	4840	3725	4437	505
Lítio total	18,3	22,7	18,1	20	2
Magnésio total	824	1029	810	888	100
Manganês total	757	821	559	712	112
Mercurio total	0,46	0,52	0,95	1	0
Níquel total	80	85	75,5	80	4
Nitrogênio kjeldahl total	5906	5315	2371	4531	1546
Potássio total	1554	2827	1378	1920	646
Selênio total	4,05	2,05	<2,00	3	1
Sódio total	266	314	238	273	31
Areia	6,46	3,63	--	5	1
Argila	70,78	72,79	--	72	1
Silte	22,76	23,58	--	23	0

Tabela 19: Sedimento - Resultados analíticos para o ponto BILL02300

Parâmetro	21/05/2015	02/07/2015	12/11/2015	X	S
Alumínio total	47070	76770	23140,00	48993	21937
Antimônio total	5,49	4,47	9,17	6	2
Arsênio total	8,28	8,36	7,91	8	0
Bário total	268	298	254	273	18
Cádmio total	2,58	2,59	2,15	2	0
Cálcio total	6439	6414	6336	6396	44
Chumbo total	80,3	90,4	82,4	84	4
Cobre total	275	260	250	262	10
Cromo total	121	124	114	120	4
Escândio	11,5	12,6	12,4	12	0
Estrôncio total	48,6	52,4	44,8	49	3
Ferro total	43790	50790	36970	43850	5642
Fósforo total	4192	3245	3770	3736	387
Lítio total	22,6	25,7	20,2	23	2
Magnésio total	2822	3291	2922	3012	202
Manganês total	394	440	430	421	20
Mercurio total	0,37	0,21	0,48	0	0
Níquel total	52,2	51	47,9	50	2
Nitrogênio kjeldahl total	6563	8308	10825	8565	1749
Potássio total	2782	3408	2398	2863	416
Selênio total	2,95	<2,00	<2,0	3	0
Sódio total	287	310	264	287	19
Areia	12,51	14,44	--	13	1
Argila	46,33	46,86	--	47	0
Silte	41,16	38,7	--	40	1

Tabela 20: Sedimento - Resultados analíticos para o ponto BILL02500

Parâmetro	21/05/2015	02/07/2015	12/11/2015	X	S
Alumínio total	6482	8468	62740	25897	26065
Antimônio total	<1,00	1,58	2,78	2	1
Arsênio total	30,8	27,6	19	26	5
Bário total	32,8	38,8	20,9	31	7
Cádmio total	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	--
Cálcio total	534	221	236	330	144
Chumbo total	10,9	26,9	11,4	16	7
Cobre total	30,6	38,8	26,6	32	5
Cromo total	27,1	35,9	33,4	32	4
Escândio	2,37	3,45	3,7	3	1
Estrôncio total	4,5	3,03	2,43	3	1
Ferro total	23780	27060	70180	40340	21143
Fósforo total	629	426	379	478	108
Lítio total	8,01	7,61	<4,0	8	0
Magnésio total	1139,00	471,00	238,00	616	382
Manganês total	315,00	731,00	329,00	458	193
Mercurio total	0,26	<0,10	<0,10	0	0
Níquel total	33,4	57	15,3	35	17
Nitrogênio kjeldahl total	396	181	160	246	107
Potássio total	1677	1539	426	1214	560
Selênio total	<2,0	<2,00	<2,0	<2,0	--
Sódio total	58,8	75	<50,0	67	8
Areia	87,14	71,31	--	79	8
Argila	2,09	7,75	--	5	3
Silte	10,77	20,94	--	16	5

Tabela 21: Sedimento - Resultados analíticos para o ponto BILL02900

Parâmetro	21/05/2015	02/07/2015	12/11/2015	X	S
Alumínio total	17030	44570	30990	30863	11244
Antimônio total	3,13	2,74	3,76	3	0
Arsênio total	15,4	16,5	10,9	14	2
Bário total	85,2	162	113	120	32
Cádmio total	0,85	0,63	<0,50	1	0
Cálcio total	1476	3351	11860	5562	4518
Chumbo total	33,8	39,8	19,8	31	8
Cobre total	31,1	44,3	22,5	33	9
Cromo total	88,5	86,2	38,5	71	23
Escândio	4,79	8,27	4,58	6	2
Estrôncio total	9,47	23,9	55,7	30	19
Ferro total	33410	41240	120300	64983	39245
Fósforo total	886	942	474	767	209
Lítio total	10,9	17,1	6,77	12	4
Magnésio total	269,00	723,00	736,00	576	217
Manganês total	527	547	1223	766	323
Mercúrio total	0,39	0,25	0,12	0	0
Níquel total	36,7	39,3	24,5	34	6
Nitrogênio kjeldahl total	653	3837	15190	6560	6239
Potássio total	616	3729	868	1738	1412
Selênio total	3,08	<2,00	2,26	3	0
Sódio total	96,7	263	260	207	78
Areia	70,25	25,56	--	48	22
Argila	17,75	40,58	--	29	11
Silte	12	33,86	--	23	11

Certificados de Treinamento

a) Analisador de Nitrogênio Skalar - Formacs

<p>A SERVIÇO DA QUALIDADE pensalab</p>	
<h2>Certificado de Treinamento</h2>	
<p><i>Certificamos que</i></p>	
<p>Fernanda de Mendonça <i>Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental</i></p>	
<p>Participou do treinamento técnico e de aplicação juntamente com a instalação dos equipamentos abaixo citados:</p>	
<p>FORMACS TN – TOTAL NITROGEN ANALYZER & AUTOMATIC ROTARY AUTOSAMPLER (LAS-160)</p>	
<p>O treinamento teve duração de 40 horas e ocorreu nas instalações da CETESB – São Paulo / SP do dia 09 a 13 de Março de 2015.</p>	
<p> Pensalab Equipamentos Ind. S/A</p>	
<p>FGP-0145 – Rev. 00 – Fev/2006</p>	 <p>INMETRO OCS - 0012 BRTV NBR ISO 9001:2000 - Certificado Q-01339</p>

Certificado de Treinamento

Certificamos que

Gustavo Ferreira Barbosa

Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

Participou do treinamento técnico e de aplicação juntamente com a instalação dos equipamentos abaixo citados:

**FORMACS TN – TOTAL NITROGEN ANALYZER &
AUTOMATIC ROTARY AUTOSAMPLER (LAS-160)**

O treinamento teve duração de 40 horas e ocorreu nas instalações da CETESB – São Paulo / SP do dia 09 a 13 de Março de 2015.



Pensalab Equipamentos Ind. S/A

FGP-0145 – Rev. 00 – Fev/2006



b) Analisador de Carbono Orgânico Shimadzu

SCIENTIFIC INSTRUMENTS CO.
SINC DO BRASIL
INSTRUMENTAÇÃO CIENTÍFICA LTDA.
CERTIFICADO Nº 15-SP-DAN-254

Certificamos que o (a) Sr.(a) **Carlos Barbosa Pinto** concluiu o treinamento em:

*Operação básica em Analisador de Carbono Composto por: TOC-analisador de Líquidos TOC-LCSH;
SSM-analisador de Sólidos SSM-5000A e Autoamostrador ASI-L - Marca Shimadzu*

Carga horária: 08 horas


São Paulo, 12 de Março de 2015.


Carlos Barbosa Pinto
CETESB


Daniel Martins Neves
Físico - Sinc do Brasil



c) Contador de Colônias

		R. João Leonardo Fustaino, 325 Distrito Industrial Unimorte - Piracicaba - SP CEP: 13.413-102 CNPJ: 47.010.566/0001-68 Insc. Estadual: 535.061.144.118 Tel: +55 (19) 2105.6161 / Fax: (19) 3917.1008 www.tecnialab.com.br	
Relatório de Instalação/Treinamento			
Ministrante: Tania Rocatto		Data de início: 23/04/2015 Término: 23/04/2015	
Dados do Cliente		Tempo de Treinamento: 3 horas	
Nome / Razão Social: CETESB – São Paulo			
CNPJ: 43.776.491/0001-70		RG / IE:	
Contato: DEBORAH A. ROUBICEK		Depto: Toxicologia e Genotoxicidade	
E-mail: droubicek@sp.gov.br			
Telefone: (11) 3133- 4071		Cel:	
Endereço: AV. PROF. FREDERICO HERMANN JR, 345			
Nome dos Participantes			
Célia Maria Rech		Flavia Mazzini Bertoni	
Cynthia Muniz Soares		Fernanda Venturin da Silva	
Celso Fumio Suzuki		Marcos Maldonado Junior	
Deborah A. Roubicek		Vanessa Chiconato Gavazzi	
Descrição dos Serviços			
Equipamentos	Modelo	Conteúdo	
Contador de colônias	SCAN 500	- Instalação do Equipamento e Conexão com o computador;	
		- Instalação do Software;	
		- Detalhamento do Software;	
		- Análises com as placas (amostras) do cliente	
Observações			

Atesto que os serviços descritos neste documento foram prestados com eficiência e qualidade pela empresa Tecnal Equipamentos para Laboratórios, estando de acordo com os objetivos e prazos pré-estabelecidos.

Declaro serem verdadeiras todas as informações aqui descritas, sobre as quais assumo responsabilidade.

d)

Tânia Rocatto
Ministrante

Deborah A. Roubicek
Toxicologia



Anexos III

Parcerias Acadêmicas

“Avaliação do uso da razão Carbono/Nitrogênio e a caracterização espaço-temporal da qualidade da água do Reservatório Billings (Alto Tietê-SP)”.

Parceria CETESB – UFABC (Mestrado)

Aluna : Fernanda de Mendonça

Orientadora : Profa. Dra. Lúcia Helena Coelho

RESUMO

A poluição dos recursos hídricos é um problema gerado pelo descarte – muitas vezes irregular e inadequado– dos dejetos, efluentes industriais e esgotos domésticos. A matéria orgânica presente neste ambiente pode ser considerada um indicador de poluição ambiental. Para sua determinação e quantificação, utilizam-se indicadores diretos e indiretos, sendo um deles o valor de concentração do carbono orgânico total (C_{org}) presente em uma amostra de água. O nitrogênio, em suas variadas espécies químicas, também é um indicador que determina a característica de águas residuárias e de corpos hídricos. Em um curso d'água, a determinação química da forma predominante do nitrogênio pode fornecer indicações sobre o estágio da poluição eventualmente ocasionada pelo lançamento de esgotos a montante. O nitrogênio Kjeldahl (N_{NKT}) é o indicador nitrogenado característico de uma poluição recente, além de ser a forma dominante no esgoto doméstico bruto. A Região Metropolitana de São Paulo é uma das áreas de maior adensamento urbano do mundo, com conseqüente comprometimento da qualidade de seus recursos hídricos, sendo localizada na área da Bacia do Alto Tietê. A Represa Billings é uma das responsáveis pelo abastecimento público de água nessa região. Em vista disso, o objetivo desta pesquisa foi o de avaliar a viabilidade do uso da razão molar C_{org}/N_{NKT} como indicadora da qualidade da água na represa Billings, além da sua correlação com o uso do solo. Para tanto, foi feito o levantamento de dados secundários destes parâmetros em cinco pontos amostrais da represa, sendo possível identificar qualitativamente os locais que possuem os maiores impactos antropogênicos ocasionados por despejo de esgoto. Assim como para o sedimento, foi calculada a razão molar C_{org}/N_{NKT} , e obtiveram-se menores valores desta razão para locais com elevados aportes de matéria orgânica de origem antrópica. Apesar da análise estatística da razão C_{org}/N_{NKT} não ter apresentado boa correlação com outras variáveis indicadoras de qualidade da água, esta pode ser um indicador qualitativo de interferência antrópica, uma vez que as estações de monitoramento mais impactadas por aglomerados de moradias no entorno e que não possuem uma infraestrutura adequada, contribuindo



assim para a poluição local do meio, são as que apresentaram os menores valores de razão C_{org}/N_{NKT} , tendo as áreas mais preservadas um valor mais alto dessa relação.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foi possível caracterizar qualitativamente o uso e ocupação do solo da área de entorno do reservatório Billings, identificando sua influência na qualidade da água através de estudos de campo e de dados demográficos da região. Verificou-se que grande parte das estações monitoradas sofre com as consequências da falta de infraestrutura de saneamento adequada.

Em relação a heterogeneidade espacial e a variabilidade temporal deste ambiente, foi possível identificar que os compartimentos mais impactados são os que estão mais próximos ao recebimento de cargas orgânicas do Rio Pinheiros e áreas próximas a moradias irregulares.

Verificou-se, ainda, que a variação sazonal é mais impactante para o COT do que para o NKT. Com relação à variabilidade, ambos mostram-se variáveis, sendo a BILL02030 com concentrações mais variáveis para o NKT quando comparada as outras estações de monitoramento.

Através da análise estatística de Pearson foi possível verificar baixa correlação entre a razão da concentração molar de carbono orgânico total e de nitrogênio Kjeldahl para água com os indicadores clorofila *a*, fósforo total, condutividade elétrica, turbidez, pH, cianobactérias, índice de estado trófico, densidade pluviométrica e temperatura. Contudo, pode-se dizer que os valores da razão C_{org}/N_{NKT} obedecem numericamente e qualitativamente os mesmos valores da razão C:N para o sedimento, ocorrendo uma tendência de valores maiores para áreas com maior grau de preservação ambiental e de resultados de razões mais baixos para locais com elevados aportes de matéria orgânica.

Para a água, nas condições de estudo propostas, a razão molar carbono orgânico total e nitrogênio Kjeldahl pode ser utilizada como um indicador qualitativo de interferência antrópica, uma vez que os valores mais baixos da razão concordam com locais mais impactados pelo homem, assim como ocorre para a razão C/N para o sedimento.



Avaliação da Concentração de Metais Tóxicos e Elementos Terras Raras em Amostras de Sedimentos dos Reservatórios dos Sistemas Billings e Guarapiranga

Parceria CETESB – IPEN/USP (Mestrado)

Aluna : Larissa de Souza Silva

Orientadora : Profa. Dra. Deborah Inês Teixeira Fávaro

RESUMO

O excessivo processo de urbanização da Região Metropolitana de São Paulo resultou na perda das características naturais dos seus cursos d'água ocasionando profundas alterações nos regimes de vazão e de qualidade. O objetivo desse estudo foi avaliar a concentração de metais tóxicos, os semi-metais As, Sb e Se e os elementos terras raras, presentes em amostras de sedimento superficiais coletadas nos Reservatórios Billings, Guarapiranga e Rio Grande. Os elementos Ag, Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sb, Se e Zn foram determinados pela técnica de Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES). Alguns elementos maiores, traço e elementos terras raras (Ce, Eu, La, Lu, Nd, Sm, Tb e Yb) foram determinados pela técnica de Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (INAA). A concentração de Hg total foi determinada pela técnica Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CVAAS). A validação das metodologias foi realizada por meio da análise de materiais de referência certificados. Para avaliar as possíveis fontes de contaminação antrópicas foram utilizadas as ferramentas de fator de enriquecimento (FE) e o índice de geoacumulação (*I_{Geo}*). Os resultados obtidos pelas técnicas foram comparados com os valores orientadores TEL e PEL estabelecidos pelo CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment) e adotados pela CETESB. Todos os pontos analisados apresentaram valores > TEL para todos os metais e dois pontos da represa Billings (BILL02100 e 02030), valores > PEL para As, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn, provavelmente em decorrência do recebimento das águas do Rio Pinheiros e das bacias de drenagem do ribeirão Cocaia e Bororé. Os valores de FE e *I_{Geo}* calculados apontaram possíveis contaminações antrópicas para Sb e Se para os elementos determinados por ICP OES e de As, Cr, Sb e Zn, por INAA. O reservatório Billings apresentou, em geral, as maiores concentrações para os elementos analisados, indicando uma má qualidade de seus sedimentos. Este estudo confirma a necessidade de um monitoramento frequente da qualidade do sedimento nos reservatórios estudados como procedimento indispensável para avaliação periódica da qualidade das bacias, considerando sua importância no fornecimento de água para a Região Metropolitana de São Paulo.

CONCLUSÃO

A técnica de Análise por Ativação Neutrônica Instrumental mostrou ser uma ferramenta adequada e importante na determinação de elementos maiores, metais e traço em amostras de sedimento. A técnica também apresenta alta sensibilidade, precisão e exatidão e possibilita o levantamento de dados de concentração total para cerca de 26 elementos, de modo a permitir uma avaliação da qualidade dos sedimentos em relação ao teor desses elementos, contribuindo eficientemente para o diagnóstico ambiental do sistema aquático.

A técnica de ICP OES também se apresentou como uma técnica analítica com boa precisão e exatidão para a determinação dos metais tóxicos nas amostras de sedimentos. A técnica se apresenta como uma importante ferramenta para determinação de metais e outros elementos em amostras de sedimento e, assim, contribuir significativamente para o diagnóstico de contaminação dos reservatórios.

A técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com geração de Vapor Frio também mostrou boa sensibilidade, precisão e exatidão na determinação da concentração de Hg nas amostras de sedimentos dos reservatórios.

Com relação aos valores de NKT foi possível observar que a maioria dos pontos analisados, reservatórios Billings, Guarapiranga e BITQ apresentaram valores acima do valor considerado de alerta (4800 mg kg^{-1}) pelo CONAMA 454/2012 para a dragagem de sedimentos, exceto um dos pontos do reservatório Rio Grande.

Os parâmetros físico-químicos e a determinação granulométrica foram determinados apenas para as amostras da 1ª campanha. Os resultados da análise granulométrica apresentou a mesma classificação de argila-siltica para a maioria dos pontos analisados, por apresentarem maior quantidade de argila.



COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO

Essa classificação sugere a possibilidade de uma maior concentração de alguns metais nesses pontos. Já os pontos BILL 02500 e BILL 02900 apresentaram maior quantidade de areia, sendo classificados como areia-silte e areia-argilosa, respectivamente. Em geral, esses pontos apresentaram diminuição na concentração de alguns metais.

As análises dos parâmetros físico-químicos foram realizadas apenas nas amostras de água do reservatório Billings. Os resultados de condutividade elétrica comprovam que o reservatório está impactado, uma vez que a região sofre com o despejo de efluentes domésticos e industriais.

Comparando-se os resultados obtidos por meio da técnica de ICP OES para o semi-metal As e os demais metais Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn, com os valores orientadores TEL e PEL, podemos observar que na 1ª campanha, os reservatórios Billings e Guarapiranga apresentaram valores acima de TEL para todos eles e alguns valores >PEL (As, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) para os pontos BILL 02030 e 02100 e BITQ00100. Na 2ª campanha, observou-se em geral, o mesmo comportamento com os pontos BILL02100 e 02030 e RGDE02900 com valores acima de PEL para As, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn. Novamente os pontos do reservatório Billings BILL 02030 e 02100 foram os que apresentaram valores acima de PEL para todos os elementos. Esse resultado vem corroborar a informação da CETESB (2016), que as principais fontes antrópicas do reservatório Billings, estão localizadas em seu trecho inicial (pontos BILL 02030 (Barragem da Pedreira) e BILL 02100 (Braço do Bororé)), em decorrência do bombeamento das águas do rio Pinheiros para o reservatório e a ocupação antrópica das bacias de drenagem do ribeirão Cocaia e Bororé. O ponto BITQ0100 apresentou valores acima de PEL somente para o Ni, em ambas as campanhas. O Ponto RGDE02900 apresentou valores de As e Cu acima dos valores PEL. Não foi possível identificar as fontes poluidoras desses metais, nesses pontos.

Para os demais elementos determinados por ICP OES, que não apresentam valores orientadores, foi calculado o FE usando-se os valores do NASC e do SOLO como referência e ambos mostraram enriquecimento para os elementos Al, Fe, Mn, Sb e Se, em quase todos os pontos analisados, em ambas as campanhas. O cálculo de *I*Geo, também calculado para esses 2 valores de referência, apontou somente a contaminação dos reservatórios por Sb, principalmente para os pontos BILL 02100, BILL 02030 e RGDE 02900. Em relação aos valores de referência do Solo, os cálculos de FE e *I*Geo apontaram enriquecimento somente para os elementos Sb e Se.

Quando os valores de concentração total de As, Cr e Zn obtidos por INAA foram comparados aos valores de TEL e PEL, observou-se o mesmo comportamento dos pontos analisados e dos reservatórios, para os valores obtidos por ICP OES. Novamente os pontos BILL02030 e 02100 e RGDE02900, com valores acima de PEL para os 3 elementos.



COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO

Já os cálculos de FE e *I*Geo para a técnica de INAA apresentaram resultados diferentes em relação à técnica de ICP OES. De maneira geral os elementos As, Cr, Sb e Zn por meio do cálculo de FE apresentam enriquecimento em todos os pontos analisados, em ambas às campanhas de coleta. O cálculo de *I*Geo mostrou-se semelhante ao cálculo de FE, apontando a contaminação dos reservatórios por As, Cr, Sb e Zn. Os cálculos de FE e *I*Geo utilizando os valores de Solo como referência mostraram-se semelhantes aos cálculos com os valores do NASC e do UCC, para os elementos citados acima. O reservatório Rio Grande, por meio do cálculo de FE, novamente apresentou-se diferente dos demais apresentando enriquecimento por parte de alguns elementos citados acima, juntamente com os elementos Ba, K e Na.

Ao analisarmos as médias das concentrações das represas, observamos que a Billings possui as maiores médias entre os três reservatórios para alguns elementos, apontando a fragilidade desse reservatório que sofre com os despejos dos efluentes industriais e domésticos em seus mananciais. As altas concentrações obtidas para os elementos analisados nesse trabalho corroboram com as concentrações obtidas em outros trabalhos realizados na região ao longo dos últimos anos e com os resultados do monitoramento anual da CETESB, indicando que não houve melhora em relação à qualidade dos reservatórios, apesar do monitoramento e controle realizado pela CETESB.

Conforme já dito anteriormente, as principais fontes de contribuição antrópica do reservatório Billings estão localizadas em seu trecho inicial (pontos BILL 02030 (Barragem da Pedreira) e BILL 02100 (Braço do Bororé)), em decorrência do bombeamento das águas do rio Pinheiros para o reservatório e do recebimento das bacias de drenagem do ribeirão Cocaia e Bororé. O processo de autodepuração dessas cargas sofre influência do afunilamento existente na altura da Rodovia Imigrantes (ponto BILL 02500) (CETESB, 2016).

A partir do ano 2000 o reservatório Guarapiranga passou a receber as águas da Billings, por meio da reversão do braço do Taquacetuba. Essa reversão tinha o objetivo de ampliar a capacidade da Guarapiranga promovendo o abastecimento da Região Metropolitana. A transposição ocorre do braço do Taquacetuba (ponto BITQ 00100) até o braço do Rio Parelheiros (ponto GUAR 00100). Por conta da grande diversidade de algas no reservatório Billings, a avaliação do reservatório Guarapiranga é também de grande importância (CETESB, 2016).

O presente estudo mostrou também a importância ambiental do sedimento como compartimento capaz de acumular e disponibilizar os contaminantes As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn para o meio aquático e os possíveis efeitos adversos causados à biota pela presença desses metais, em níveis de concentração acima dos valores orientadores de TEL e PEL. De maneira geral, os resultados



COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO

obtidos nesse trabalho evidenciam a problemática dos reservatórios estudados, uma vez que as altas concentrações encontradas nas análises realizadas nesse estudo indicam a contaminação dos reservatórios por parte de alguns metais presentes no sedimento e, portanto, confirmando que o monitoramento realizado pela CETESB é de suma importância.

O presente estudo traz também uma importante contribuição com relação a determinação da concentração dos ETRs nos sedimentos dos reservatórios estudados e que poderão ser utilizados, no futuro, para iniciar um banco de dados e também auxiliar no estabelecimento de limites legais para esses elementos, cujo uso tem aumentado consideravelmente nas últimas décadas, em diversos campos.