COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL

CETESB

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL

DIRETORIA DE RECURSOS HÍDRICOS E
ENGENHARIA AMBIENTAL

DEPARTAMENTO DE QUALIDADE AMBIENTAL

DIVISÃO DE QUALIDADE DO AR

SETOR DE AMOSTRAGEM E ANÁLISE DO AR

MONITORAMENTO PASSIVO DE SO_2 NO ESTADO DE SÃO PAULO

CETESB	FICHA TÉCNICA BIBLIOGRÁFICA

DOCUMENTO

Tipo	Data	Origem	Nº Página/V.	Nº Mapas
Relatório	05.12.99	EQQA	26	

TÍTULO DO DOCUMENTO

Monitoramento Passivo de SO_2 no Estado de São Paulo

AUTOR RESPONSÁVEL

Assinatura/Carimbo/Data

Quim. Maria Helena R. B. Martins
Ger. Setor Amostragem e Anal. do Ar
Reg. 01 3927-0 CRQ 042115991

AUTORES/ENTIDADES OU UNIDADES A QUE PERTENCEM

Cristiane F. Fernandes Lopes
Maria Helena R. B. Martins
Maria Lucia G. Guardani

DOCUMENTO AUTORIZADO POR

Assinatura/Carimbo/Data

Quim. Claudio Darwin Alonso
Ger. Depto. Qualidade Ambiental
Reg. n.º 01 1333-6 CRQ 04103322

DOCUMENTO REVISADO

Assinatura/Carimbo/Data

Quim. Jesuino Romano
Ger. Div. Qualidade do Ar
Reg. 01 2636/3 CRQ 0018458

CLASSIFICAÇÃO DE SEGURANÇA

☒ EXTERNA ☐ INTERNA

☐ RESERVADA

PALAVRAS CHAVES

Dióxido de Enxofre
Monitor Passivo

CÓDIGO E TÍTULO DO PROJETO

DISTRIBUIÇÃO INTERNA

Áreas / Nº de cópias
EQQA - EQQ - E - BIBLIOTECA (2) - CA - CB - CC - CD - CO - CR - CS

USO DA BIBLIOTECA

	Nº Documento	Visto/Carimbo/Data

RESUMO

Este relatório apresenta o resultado do monitoramento de SO_2, utilizando-se amostradores passivos desenvolvidos pelo Setor de Amostragem e Análise do Ar (EQQA), em 22 municípios do Estado de São Paulo, no período de agosto de 1995 a dezembro de 1998. Os resultados mostraram que, no período 95 a 98, todos os Municípios apresentaram média aritmética anual abaixo do padrão anual secundário de 40 $\mu g/m^3$.

OBSERVAÇÕES

USO DA BIBLIOTECA

Local	Editora

Idioma

Português ☐ Inglês ☐ Espanhol ☐ Francês ☐ Alemão ☐ Italiano ☐ ☐

Série

1. INTRODUÇÃO

O dióxido de enxofre é lançado na atmosfera principalmente através da queima de combustíveis fósseis tais como carvão, óleo combustível e óleo diesel.

Existem evidências de que o dióxido de enxofre agrava as doenças respiratórias preexistentes e também contribui para seu desenvolvimento. Sozinho, produz irritação no sistema respiratório, e absorvido em partículas pode ter seu grau de agressividade potencializado[1].

Estudos epidemiológicos e clínicos mostram que certas pessoas são mais sensíveis ao dióxido de enxofre do que outras. Exposições prolongadas a baixas concentrações de dióxido de enxofre têm sido associadas ao aumento de morbidade cardiovascular em pessoas idosas[1].

Além de danoso à saúde, o SO_2, junto com o NOx, é um dos principais precursores da chuva ácida, associada à acidificação dos lagos e causando prejuízos às plantas e aos materiais[2]. É também responsável pela formação de sulfatos secundários que contribuem para a formação do material particulado na atmosfera.

Este relatório apresenta o resultado do monitoramento de SO_2, utilizando-se amostradores passivos desenvolvidos pelo Setor de Amostragem e Análise do Ar (EQQA), em 22 municípios do Estado de São Paulo, no período de agosto de 1995 a dezembro de 1998. Simultaneamente às amostragens, os amostradores passivos foram validados, expondo-os paralelamente aos monitores automáticos da rede telemétrica de monitoramento da qualidade do ar. Os detalhes de construção e validação estão descritos no relatório CETESB - "Monitor Passivo de Dióxido de Enxofre - Construção e Teste de Validação" [3].

2. AMOSTRADORES PASSIVOS DE SO_2

2.1 - Princípios teóricos

Amostradores passivos são definidos como aqueles onde não se utiliza energia elétrica ou qualquer mecanismo de propulsão para coleta. O princípio de coleta do amostrador utilizado neste estudo é baseado na capacidade de difusão das espécies gasosas presentes na atmosfera e nas suas reações com meios absorventes adequados. O princípio teórico para a transferência do gás através do amostrador fundamenta-se na primeira Lei de Fick, que estabelece uma proporcionalidade entre a densidade do fluxo de massa (J) e o gradiente de concentração ao longo do dispositivo. Esta lei pode ser expressa por:

$$J = -D\frac{dC}{dz} \qquad (1)$$

onde:

J = Densidade de fluxo do gás ($\mu g/m^2s$)

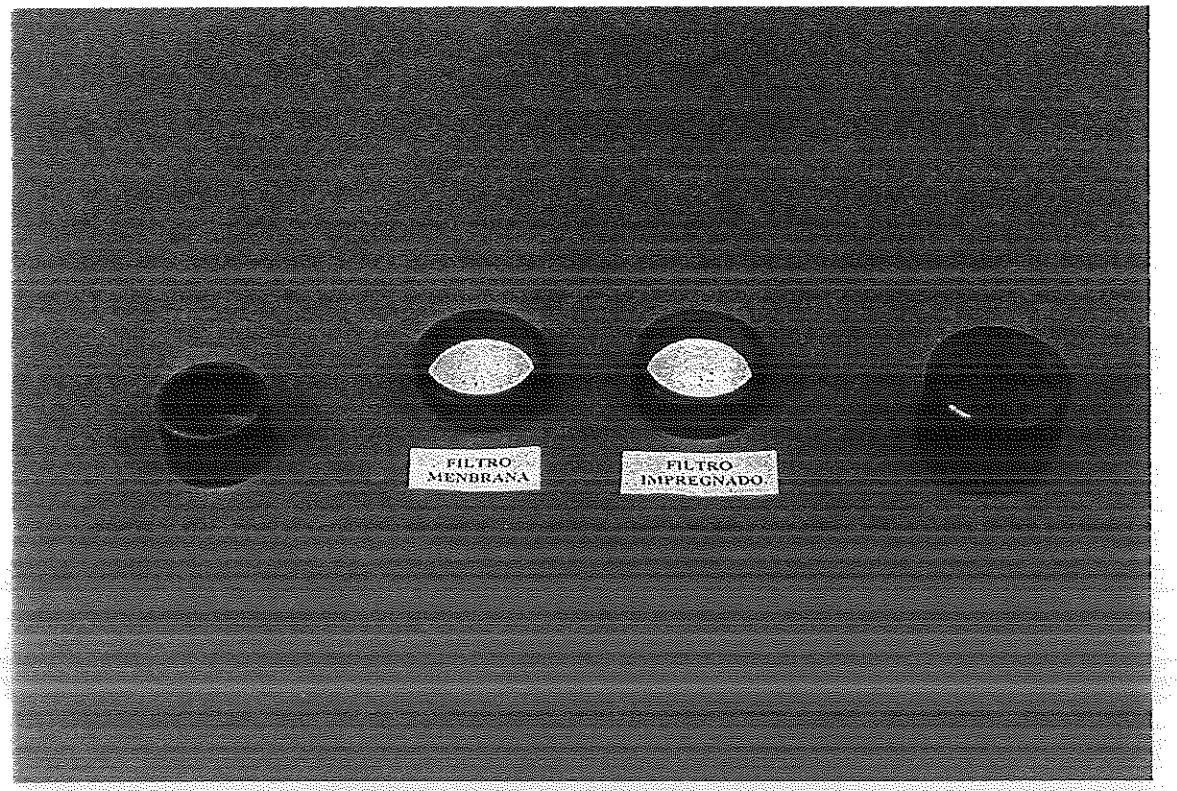
D = Coeficiente de difusibilidade molecular do gás coletado no ar (m^2/s)

dC/dz = Gradiente de concentração ao longo do dispositivo ($\mu g/m^3/m$)

Devido às características físicas do amostrador utilizado neste estudo, como por exemplo a presença do filtro membrana na entrada do dispositivo, é necessário o cálculo da taxa de coleta do amostrador de maneira experimental, o que foi realizado através de testes em paralelo com monitores automáticos da rede telemétrica[3].

2.2 – Descrição do Amostrador

O Setor de Amostragem e Análise do Ar (EQQA) iniciou em 1994 o desenvolvimento de um amostrador passivo de dióxido de enxofre, com o



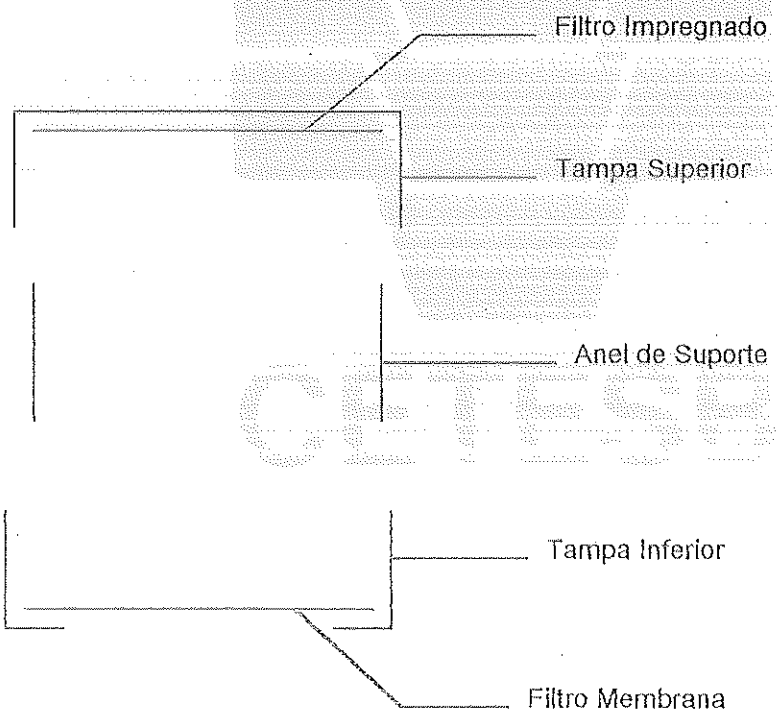


Figura 1 – Monitor passivo de SO_2 - EQQA

objetivo de ampliar a rede de monitoramento deste poluente no Estado de São Paulo para cidades ainda não monitoradas e também para locais onde a energia elétrica não é disponível.

O amostrador consiste em um cilindro de PVC de 20 mm de comprimento e diâmetro de 26 mm, conforme a Figura 1. Na extremidade aberta do amostrador, encontra-se um filtro de membrana FH Millipore (tipo Fluoropore) em PTFE de 0,5μm de poro, que tem a finalidade de minimizar os efeitos do vento na difusão das moléculas do gás. Na outra, encontra-se o filtro de fibra de vidro que foi previamente lavado e impregnado com 400 μL de uma solução de carbonato de potássio a 3% e glicerina a 7%, onde o gás coletado, no caso SO_2, reage[3].

3. AMOSTRAGEM

A ampliação da rede de monitoramento, de SO_2 teve início em agosto de 1995 e foi baseada na população existente nos municípios e em uma avaliação conjunta com as Regionais e Agências Ambientais da Diretoria de Controle de Poluição Ambiental. Foi baseada também na existência ou não de monitoramento de SO_2 feito por estações tipo OPS/OMS nos municípios.

3.1. Locais de Amostragem

Para definir os locais de amostragem, foram utilizados dois critérios diferentes:

Critério 1. Nos municípios onde não havia nenhum tipo de monitoramento, foram instalados amostradores passivos em locais centrais ou próximos ao centro.

Critério 2. Nos locais onde havia monitoramento, efetuado por estações tipo OPS/OMS, localizadas na região central, os amostradores foram

instalados, com o auxílio da Regional, na maioria dos casos em locais mais distantes do centro, mas próximos a área de influência de outras fontes.

Na Tabela 1, a seguir, são descritos os municípios onde foram instalados os monitores passivos, bem como endereços, UGRHIs (Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos) e os critérios de localização aos quais pertencem:

Tabela 1 - Locais de Amostragem, endereços e respectivas UGRHIs.

UGRHI	MUNICÍPIO/ENDEREÇO	CRITÉRIO DE LOCALIZAÇÃO
2	Guaratinguetá Praça Conselheiro Rodrigues Alves A partir de maio de 1998 – Praça Santo Antonio	1
2	Jacareí Praça Conde de Frontin – Centro	1
2	Pindamonhangaba Praça Monsenhor Marcondes - Centro	1
5	Campinas Rua Santo Antonio Claret, 458 – Jardim Chapadão	2
5	Cosmópolis Rua Campinas, 61 – Centro	1
5	Jundiaí • Praça das Bandeiras – Centro • Clube Nacional– R. Leonardo Scarpim, s/nº – Vila Arens	2
5	Limeira Praça Toledo de Barros - Centro	2
5	Paulínia • Unidade Básica de Saúde Planalto – Rua Adolpho Botasso, s/nº - Bairro João Aranha • Av. José Paulino, 4205 - Bairro Santa Terezinha • Sítio Bonfim – Bairro Cascata	2
5	Piracicaba Rua do Rosário – Centro	1
6	Suzano EEPSG Batista Renzi - Rua Concórdia, 44 – Centro	1
7	Santos Colégio Afonso Pena - Av. Liberdade, 630 – Bairro Aparecida	2

9	Sertãozinho Rua Barão do Rio Branco, 233 – Centro	1
10	Sorocaba • Serviço Autônomo de Águas e Esgotos (SAAE) – Distrito Edem • Serviço Autônomo de Águas e Esgotos (SAAE) – Aeroporto	2
12	Barretos Praça Francisco Barreto – Centro	1
13	Bauru Praça República do Líbano – Centro	1
13	Itirapina Praça da Matriz – Centro	1
15	Catanduva Rua Bahia, 600 – Centro	1
15	São José do Rio Preto Rua Siqueira Campos, 3247 – Centro	1
16	Matão Rua José Bonifácio, 1186 – Correio	1
19	Araçatuba Praça Joaquim Dibo – Centro	1
21	Marília DAEM - Rua Rio Branco com Rua São Luiz – Centro	1
22	Presidente Prudente Praça 9 de Julho – Centro	1

3.2. Período de Amostragem

As amostras foram coletadas em períodos consecutivos de um mês, iniciando-se monitoramento em agosto de 1995 e continuando até a presente data. Neste relatório serão apresentados os resultados de agosto de 1995 até dezembro de 1998.

3.3. Método de Amostragem

Os amostradores foram instalados a 20 cm do ponto de fixação do suporte e a uma altura mínima de 3 metros do solo. Cada amostrador possui um abrigo de PVC para protegê-lo da chuva e do vento.

4. ANÁLISE

Os filtros foram extraídos com 10 mL de uma solução a 0,3% de peróxido de hidrogênio. Adicionou-se então 1,5 mL de uma solução a 0,002% de catalase.

O sulfato do extrato foi então analisado por cromatografia iônica, utilizando-se um cromatógrafo Shimadzu 10A equipado com detector de condutividade. O eluente utilizado foi uma solução de Na_2CO_3 (2,2 mM), e $NaHCO_3$ (2,8 mM), a um fluxo de 2,0 mL/min.

A coluna de separação utilizada foi da marca Dionex (HPIC-AS3), e a coluna supressora modelo AMMS-II. O regenerante utilizado foi H_2SO_4 (50 mM), e o volume do "loop" de injeção 50μL.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A apresentação dos resultados está dividida em duas partes. A primeira parte apresenta os dados mensais obtidos para cada município. Neste caso, os valores não podem ser comparados ao padrão anual mas são importantes para observar a sazonalidade e avaliar tendências. Na segunda parte, estão apresentadas as médias aritméticas anuais obtidas no período de 1995 a 1998 e os resultados comparados com os padrões anuais de qualidade do ar para dióxido de enxofre.

5.1. Médias mensais de concentração

A evolução das concentrações mensais de dióxido de enxofre estão apresentadas nas Figuras 2 a 23 para todos os municípios, ordenadas por UGRHI. Quando os municípios apresentaram valores mensais abaixo do limite de detecção de 5 $\mu g/m^3$ considerou-se metade deste valor.

Cabe ressaltar que o monitor passivo de SO_2 foi validado[3] para concentrações mensais na faixa de 5 a 40 $\mu g/m^3$, portanto valores mensais superiores a 40 $\mu g/m^3$ são apenas indicativos.

Analisando-se as figuras a seguir observa-se que durante o período de estudo as maiores concentrações foram observadas nos meses de inverno em todos os municípios considerados. Neste período, freqüentemente, as condições meteorológicas são menos favoráveis à dispersão de poluentes devido à maior ocorrência de calmarias por várias horas, inversões térmicas mais próximas da superfície e uma menor precipitação. Vale citar que esta situação ocorre também na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) onde a concentração de poluentes atmosféricos como partículas inaláveis e monóxido de carbono ultrapassam freqüentemente os padrões nesta época.

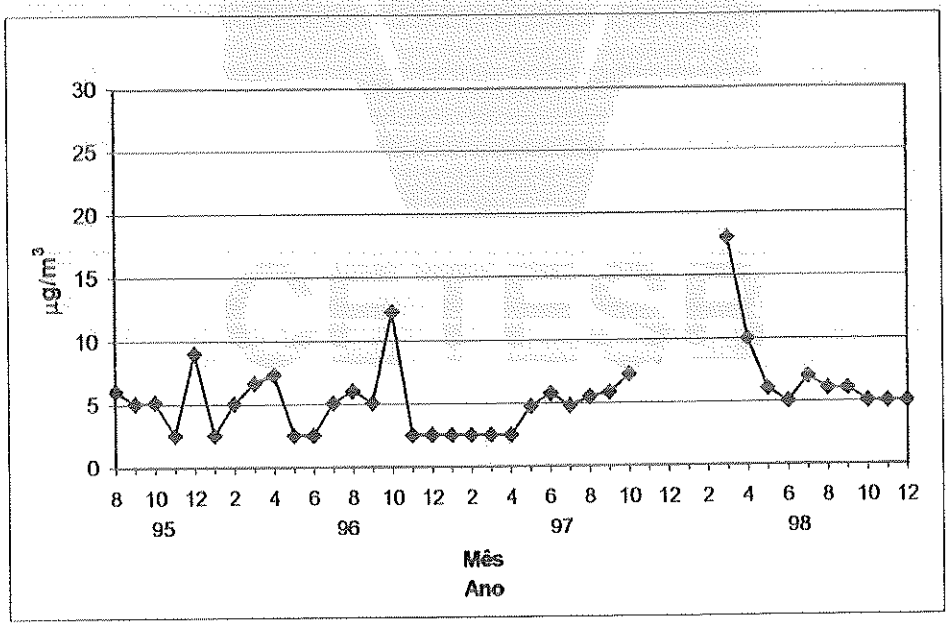


Figura 2 - Evolução das concentrações de dióxido de enxofre em Guaratingueta.

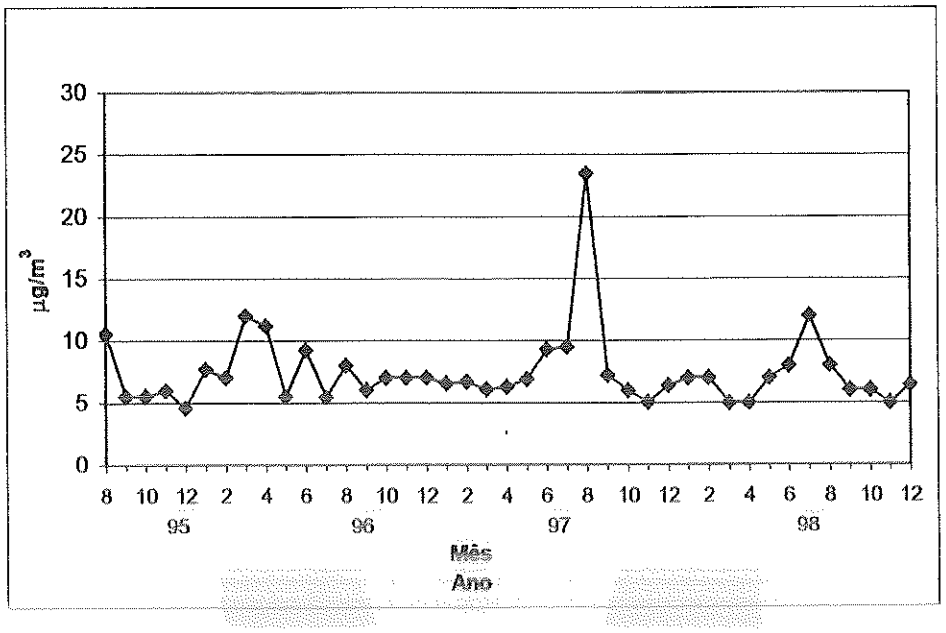


Figura 3 - Evolução das concentrações de dióxido de enxofre em Jacareí.

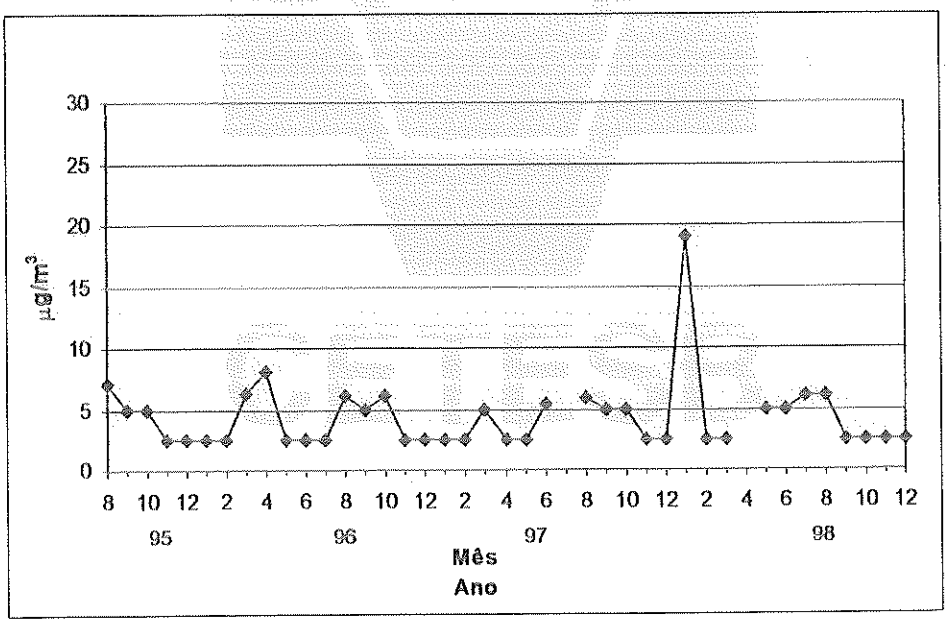


Figura 4 - Evolução das concentrações de dióxido de enxofre em Pindamonhangaba.

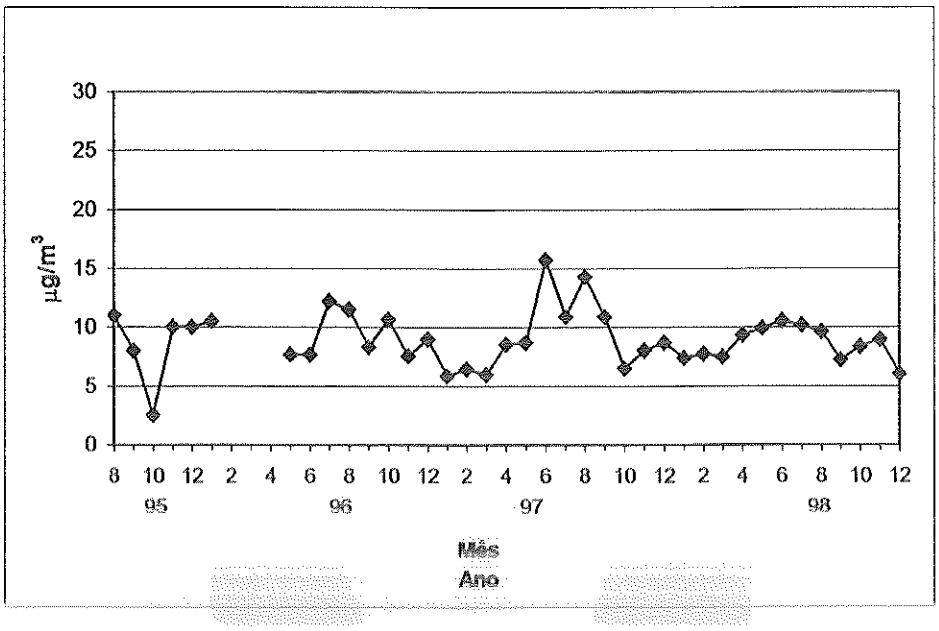


Figura 5 - Evolução das concentrações de dióxido de enxofre em Campinas.

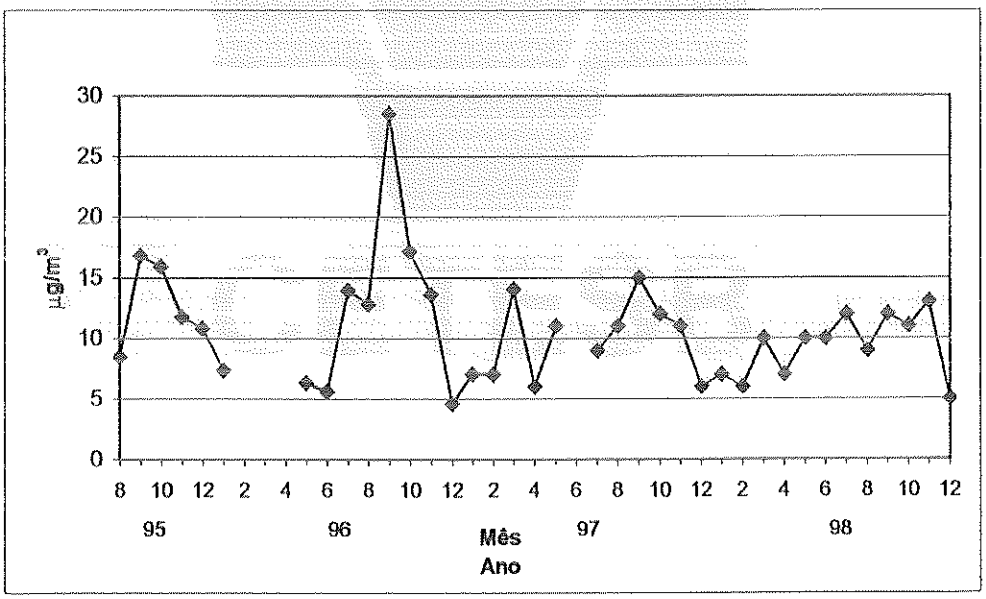


Figura 6 - Evolução das concentrações de dióxido de enxofre em Cosmópolis.

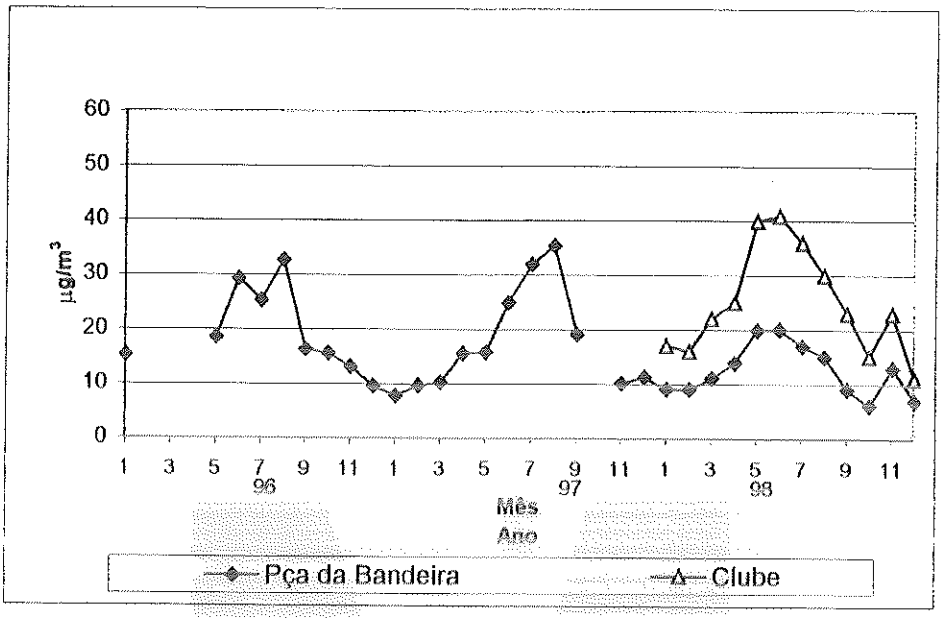


Figura 7 - Evolução das concentrações de dióxido de enxofre em Jundiaí.

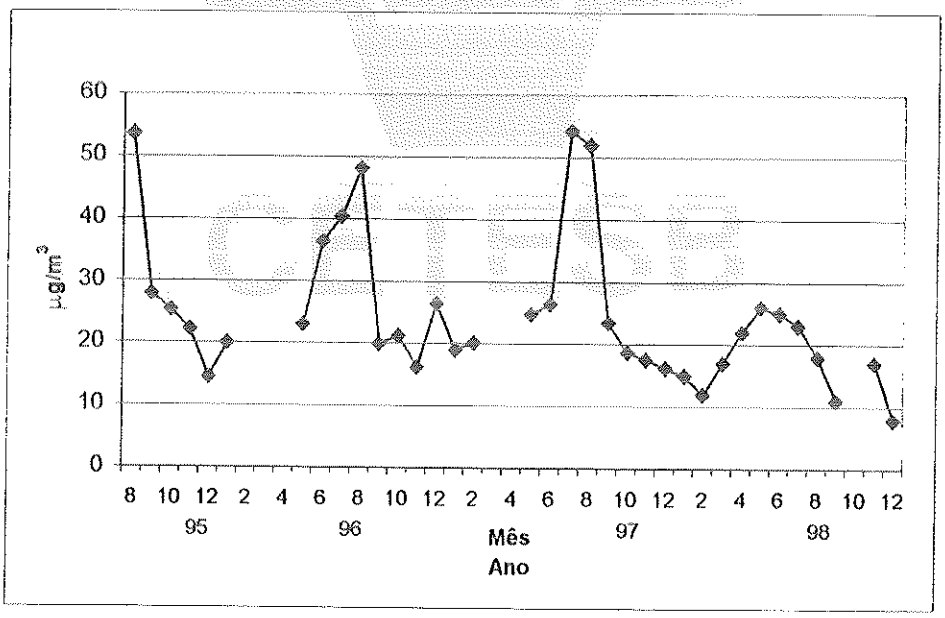


Figura 8 - Evolução das concentrações de dióxido de enxofre em Limeira.

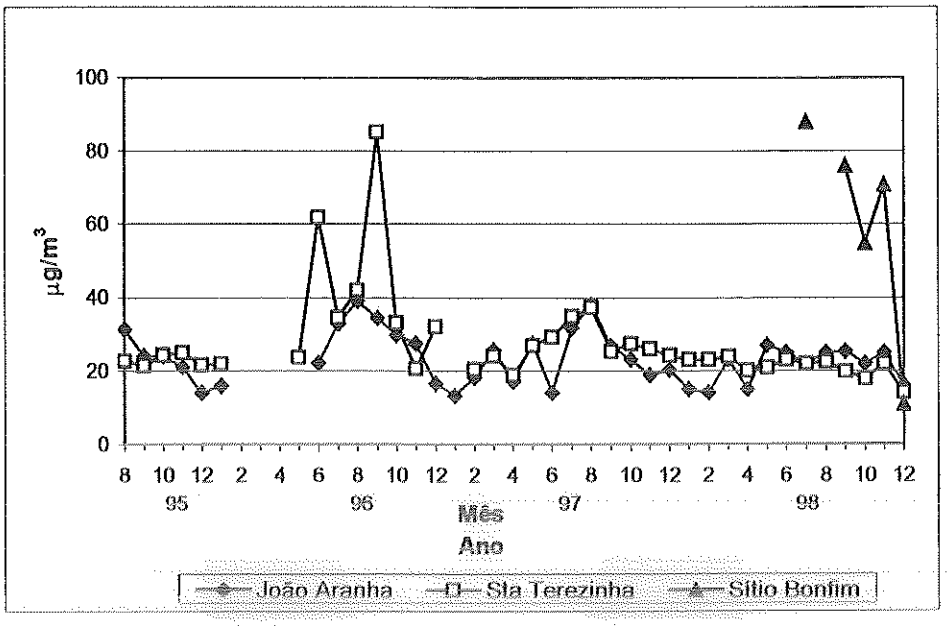


Figura 9 - Evolução das concentrações de dióxido de enxofre em Paulínia.

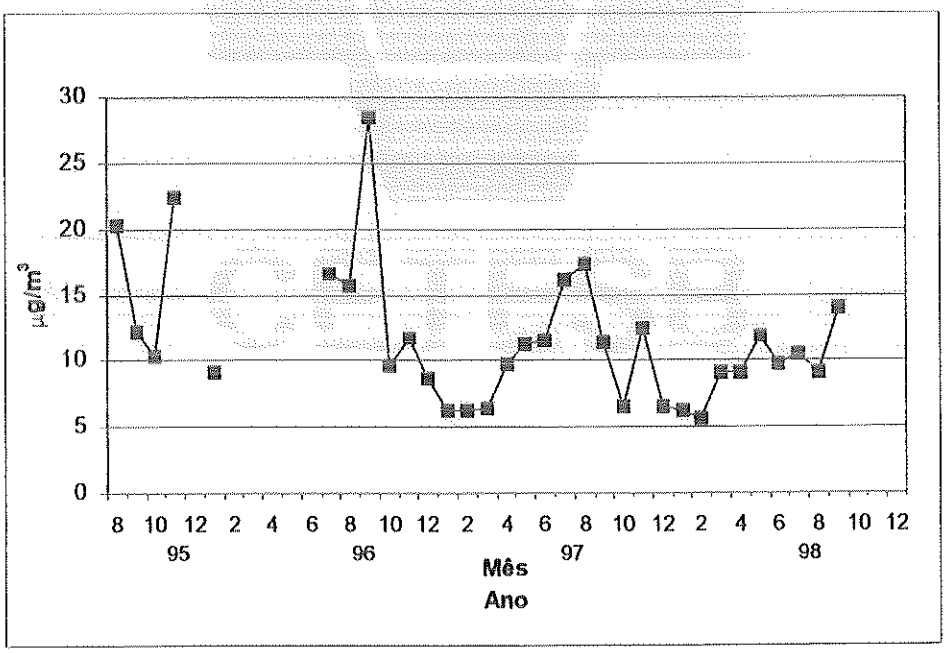


Figura 10 - Evolução das concentrações de dióxido de enxofre em Piracicaba.

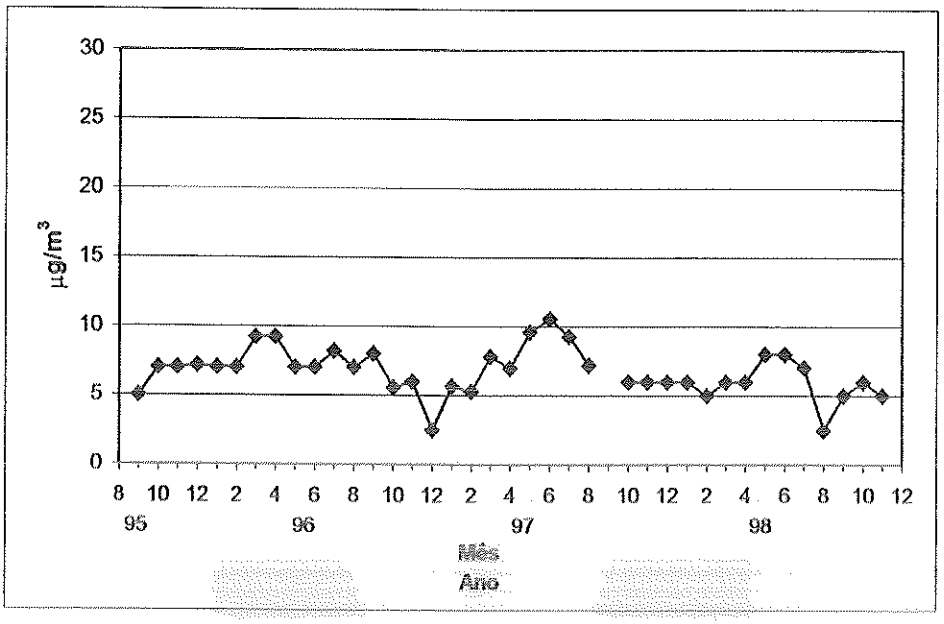


Figura 11 - Evolução das concentrações de dióxido de enxofre em Suzano.

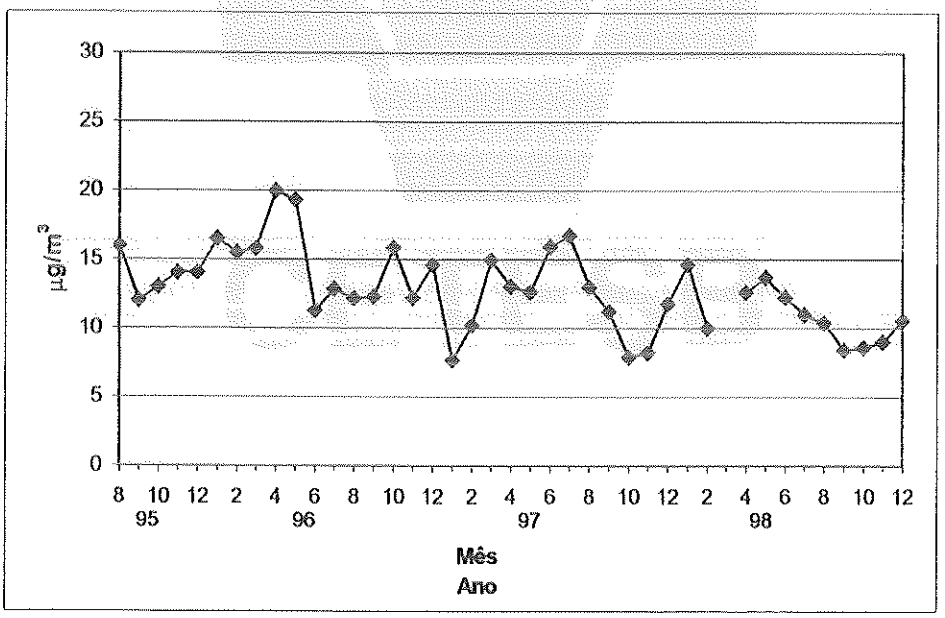


Figura 12 - Evolução das concentrações de dióxido de enxofre em Santos.

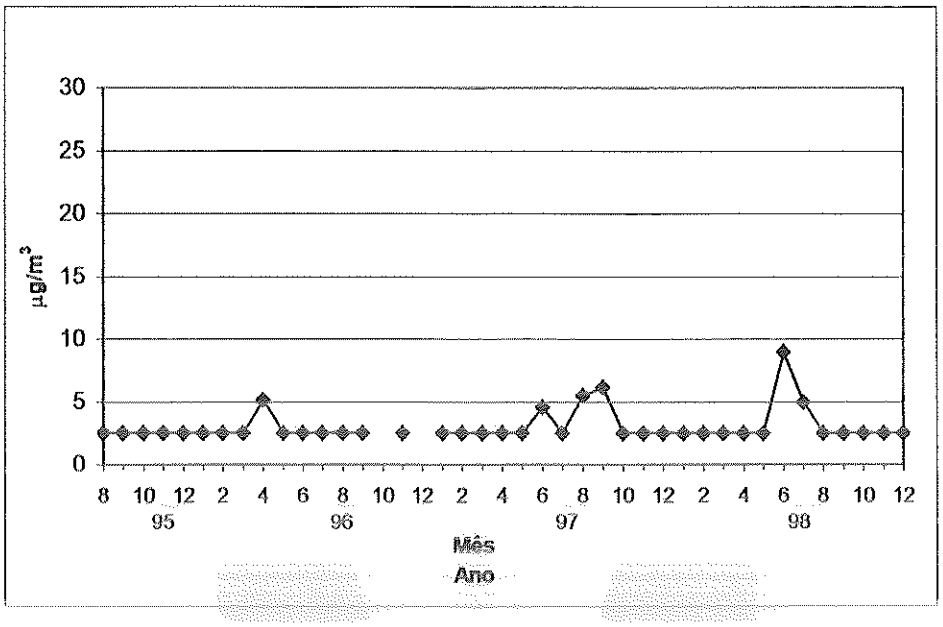


Figura 13 - Evolução das concentrações de dióxido de enxofre em Sertãozinho.

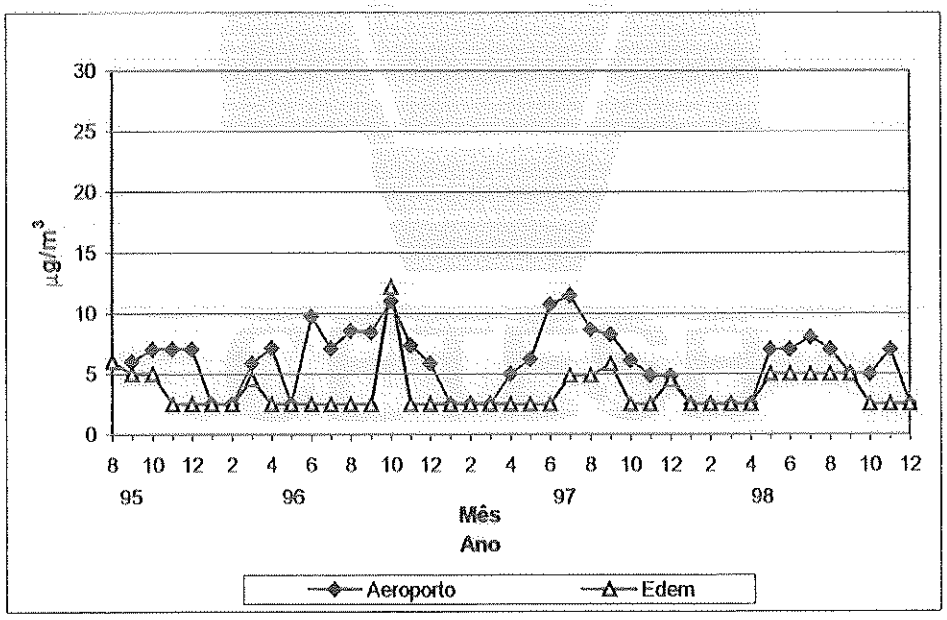


Figura 14 - Evolução das concentrações de dióxido de enxofre em Sorocaba.

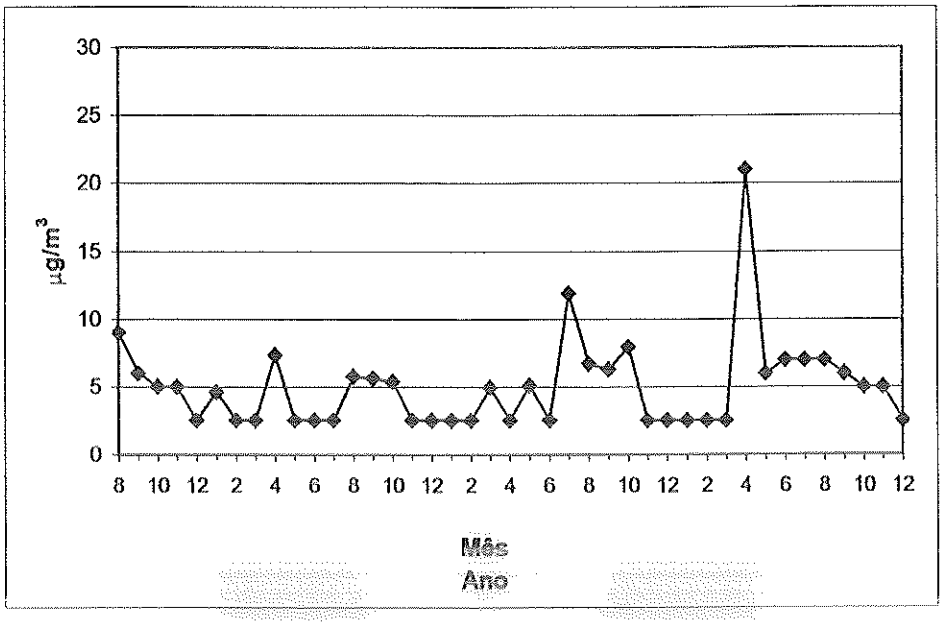


Figura 15 - Evolução das concentrações de dióxido de enxofre em Barretos.

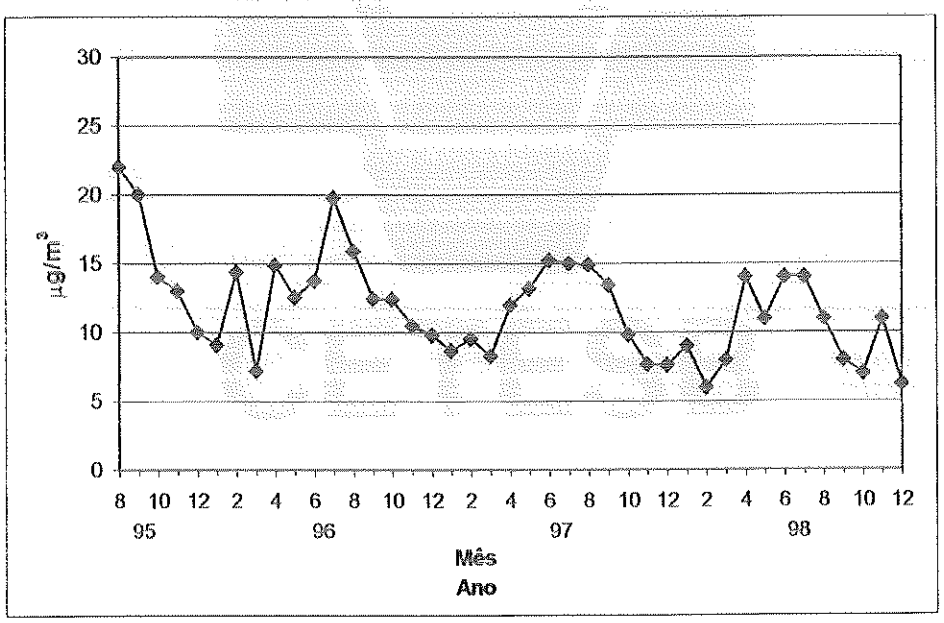


Figura 16 - Evolução das concentrações de dióxido de enxofre em Bauru.

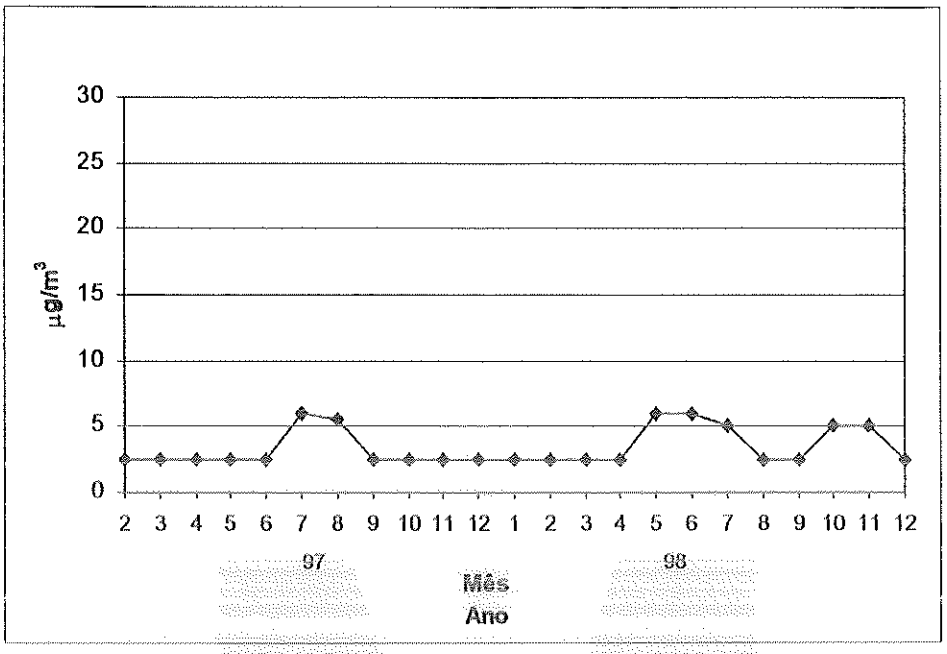


Figura 17 - Evolução das concentrações de dióxido de enxofre em Itirapina.

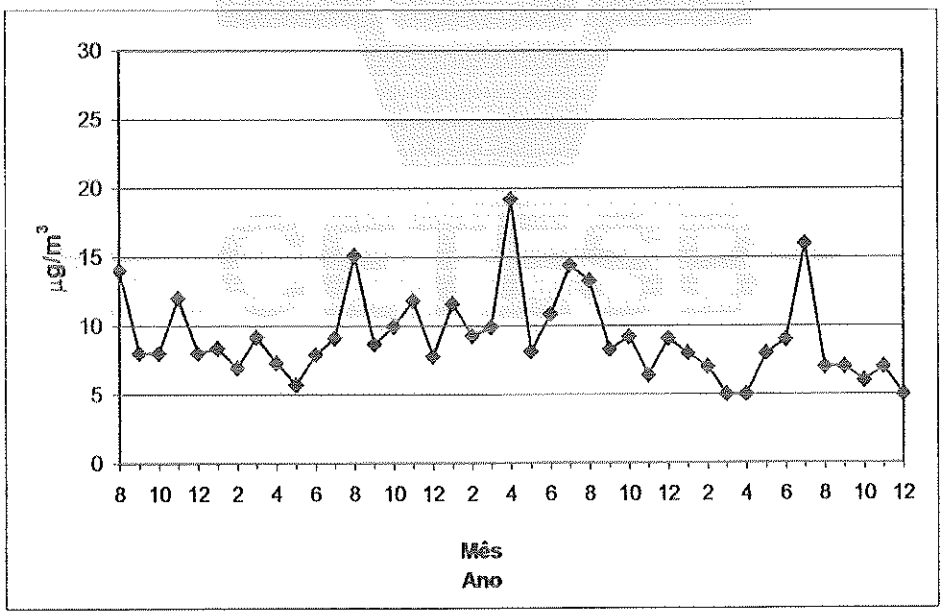


Figura 18 - Evolução das concentrações de dióxido de enxofre em Catanduva.

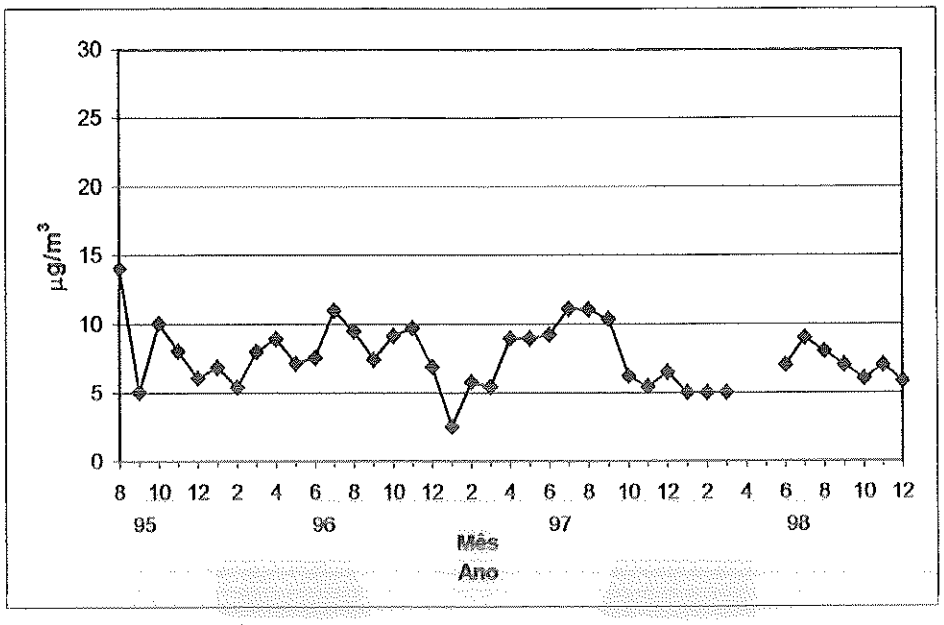


Figura 19 - Evolução das concentrações de dióxido de enxofre em São José do Rio Preto.

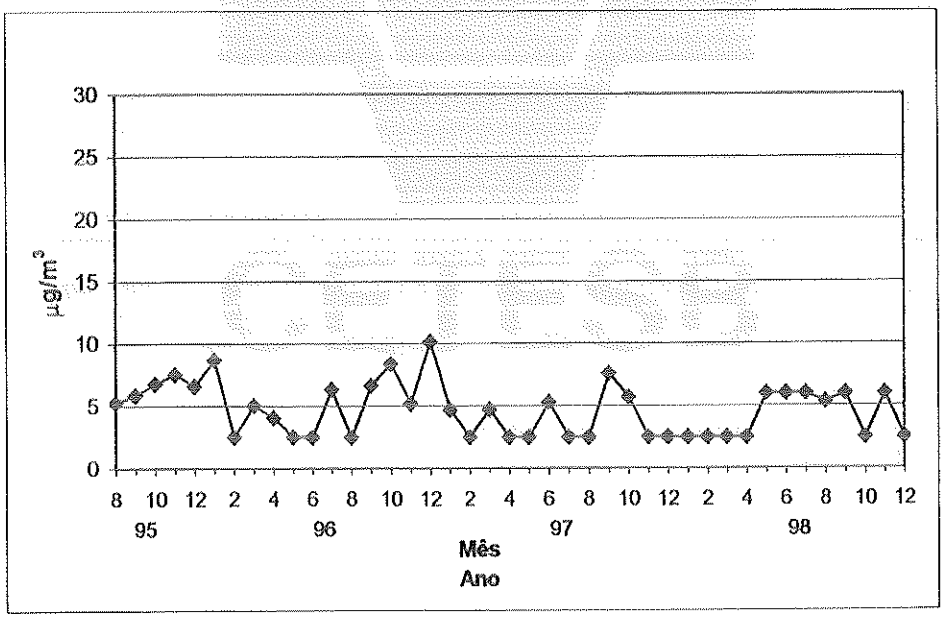


Figura 20 - Evolução das concentrações de dióxido de enxofre em Matão.

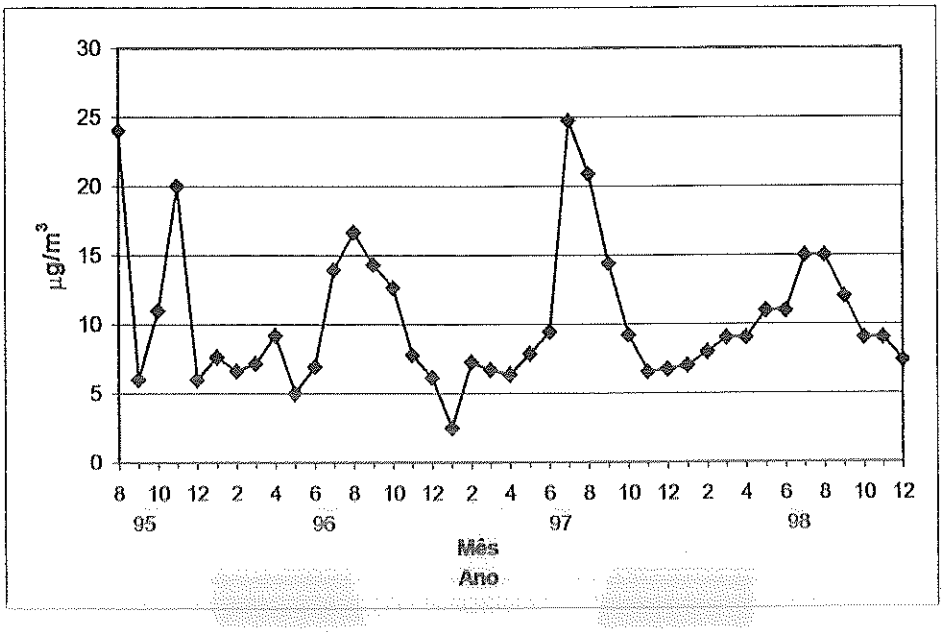


Figura 21 - Evolução das concentrações de dióxido de enxofre em Araçatuba.

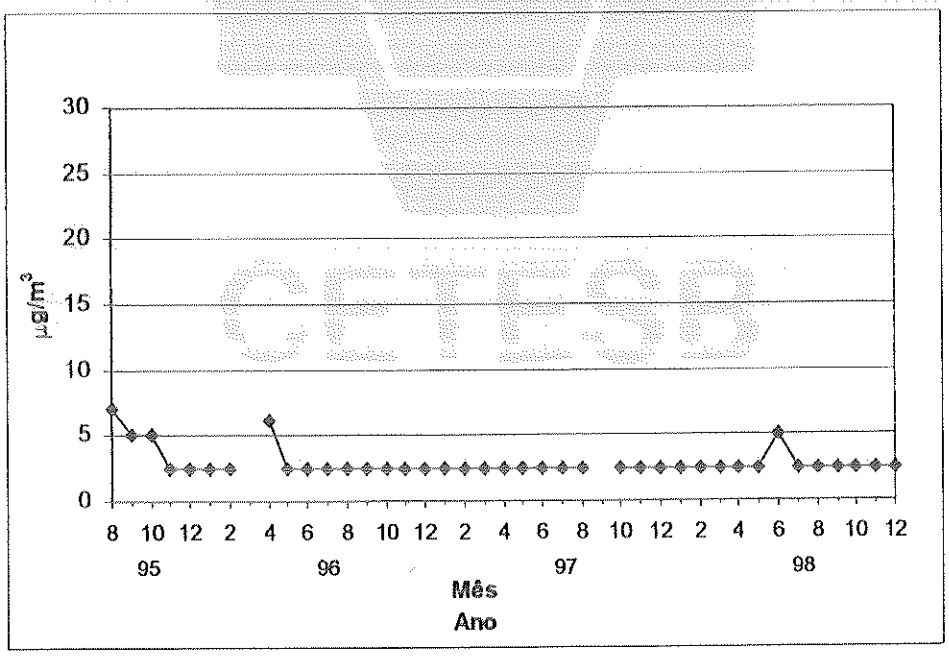


Figura 22 - Evolução das concentrações de dióxido de enxofre em Marília.

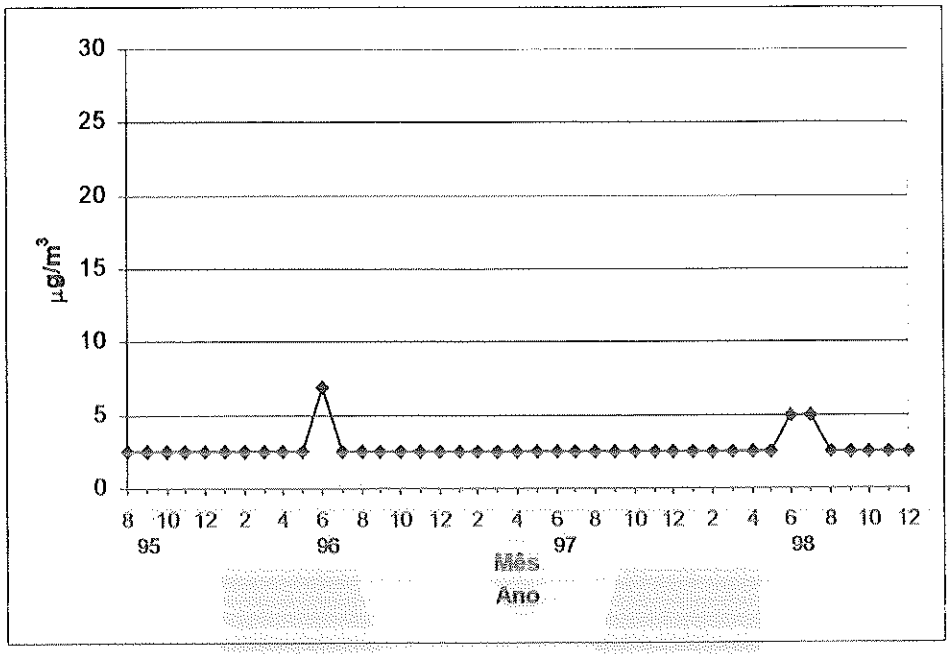


Figura 23 - Evolução das concentrações de dióxido de enxofre em Presidente Prudente.

Algumas cidades como Jundiaí, Limeira e Paulínia apresentaram valores mensais ligeiramente superiores às demais cidades, principalmente nos meses de inverno. Sendo as maiores concentrações obtidas em Paulínia, 85 µg/m^3 no Bairro Santa Terezinha e 88 µg/m^3 no Sítio Bonfim em setembro de 1996 e julho de 1998, respectivamente.

Paulínia é um município que possui diversas fontes industriais de poluição atmosférica, destacando-se a REPLAN – Refinaria do Planalto, a indústria química Rhodia Brasil e outras como a Bann Química, Rhodiaco, Shell Brasil, Zeneca e Dupont. O fato de Paulínia apresentar as maiores concentrações deve-se à influência dessas indústrias, principalmente a REPLAN (maior refinaria de petróleo do país) que possui o maior potencial de emissão da região[4].

5.2. Médias anuais de concentrações

Define-se como padrão primário de qualidade do ar as concentrações de poluentes que ultrapassadas poderão afetar a saúde da população. Podem ser entendidos como níveis máximos toleráveis de concentração de poluentes atmosféricos, constituindo-se em metas de curto e médio prazo.

São padrões secundários de qualidade do ar as concentrações de poluentes atmosféricos abaixo das quais se prevê o mínimo efeito adverso sobre o bem estar da população, assim como o mínimo dano à fauna e à flora, aos materiais e ao meio ambiente em geral. Podem ser entendidos como níveis desejados de concentração de poluentes, constituindo-se em meta de longo prazo.

Os padrões de qualidade do ar são estabelecidos na Resolução CONAMA nº. 03/90 (28/06/98). O padrão anual primário de dióxido de enxofre é 80 $\mu g/m^3$ (média aritmética anual), e o secundário é 40 $\mu g/m^3$.

Na Tabela 2, estão apresentadas as médias aritméticas anuais de 1995 a 1998 para todas as cidades. Para o cálculo das médias, quando os resultados estavam abaixo do limite de detecção de 5$\mu g/m^3$, foi usado metade desse valor. No ano de 1995, nenhuma cidade atendeu aos critérios de representatividade, que requerem, devido à sazonalidade dentro do ano, no mínimo 50% de valores válidos em cada quadrimestre.

Observa-se, na Tabela 2, que nenhuma cidade apresentou média anual acima do padrão anual secundário de 40 $\mu g/m^3$. Na maioria das cidades, as médias aritméticas anuais apresentaram ligeiro declínio em 1998 em relação a 1997, sendo que em 1998 houve maior número de dias favoráveis à dispersão de poluentes do que em 1997[5].

Tabela 2 – Médias Aritméticas anuais de dióxido de enxofre ($\mu g/m^3$).

UGRHI	LOCAL DE AMOSTRAGEM	MÉDIA ARITMÉTICA ANUAL ($\mu g/m^3$)			
		1995	1996	1997	1998
2	GUARATINGUETÁ	6*	5	4	7
2	JACAREÍ	7*	8	8	7
2	PINDAMONHANGABA	5*	4	4	5
5	CAMPINAS	8*	10*	9	9
5	COSMÓPOLIS	13*	12*	10	9
5	JUNDIAÍ – Pça Bandeira	--	19*	17	13
5	JUNDIAÍ – Clube	--	--	--	25
5	LIMEIRA	29*	28*	27	18
5	PAULÍNIA – João Ferro	23*	27*	23	21
5	PAULÍNIA – Sta Terezinha	23*	40*	27	21
5	PAULÍNIA – Sítio Bonfim	--	--	--	60*
5	PIRACICABA	16*	14*	10	10*
6	SUZANO	6*	7	7	6
7	SANTOS	14*	15	12	11
9	SERTÃOZINHO	2*	2	3	3
10	SOROCABA – Aeroporto	7*	7	6	5
10	SOROCABA – Edem	4*	4	3	4
12	BARRETOS	6*	4	5	6
13	BAURU	16*	13	11	10
13	ITIRAPINA	-	-	4	4
15	CATANDUVA	10*	9	11	8

UGRHI	LOCAL DE AMOSTRAGEM	MÉDIA ARITMÉTICA ANUAL ($\mu g/m^3$)			
		1995	1996	1997	1998
15	SÃO JOSÉ DO RIO PRETO	9*	8	8	7
16	MATÃO	7*	5	4	4
19	ARAÇATUBA	13*	10	10	10
21	MARÍLIA	4*	3	2	3
22	PRESIDENTE PRUDENTE	2*	3	2	3

* Não atende aos critérios de representatividade

As Figuras 24 e 25 apresentam respectivamente as médias aritméticas anuais de 1997 para municípios onde não havia nenhum tipo de monitoramento (critério de localização 1), e municípios onde já havia monitoramento (critério de localização 2). Já as Figuras 26 e 27 apresentaram as médias aritméticas anuais de 1998 para os critérios 1 e 2, respectivamente.

As cidades que apresentaram maiores médias aritméticas anuais foram Paulínia (Santa Terezinha) e Limeira com 27 $\mu g/m^3$ em 1997 e Jundiaí (Clube Nacional) com 25 $\mu g/m^3$ em 1998. Paulínia (Sítio Bonfim) foi o ponto que apresentou maior valor em 1998, no entanto, não atende ao critério de representatividade. É importante ressaltar que estas cidades já apresentavam monitoramento da qualidade do ar por serem cidades consideradas prioritárias para este tipo de monitoramento. Neste caso, os amostradores passivos foram instalados, com a orientação da Regional, em locais diferentes daqueles já monitorados, em geral um pouco mais distantes do centro e próximos a área de influência de outras fontes, a fim de se obter dados complementares sobre a qualidade do ar.

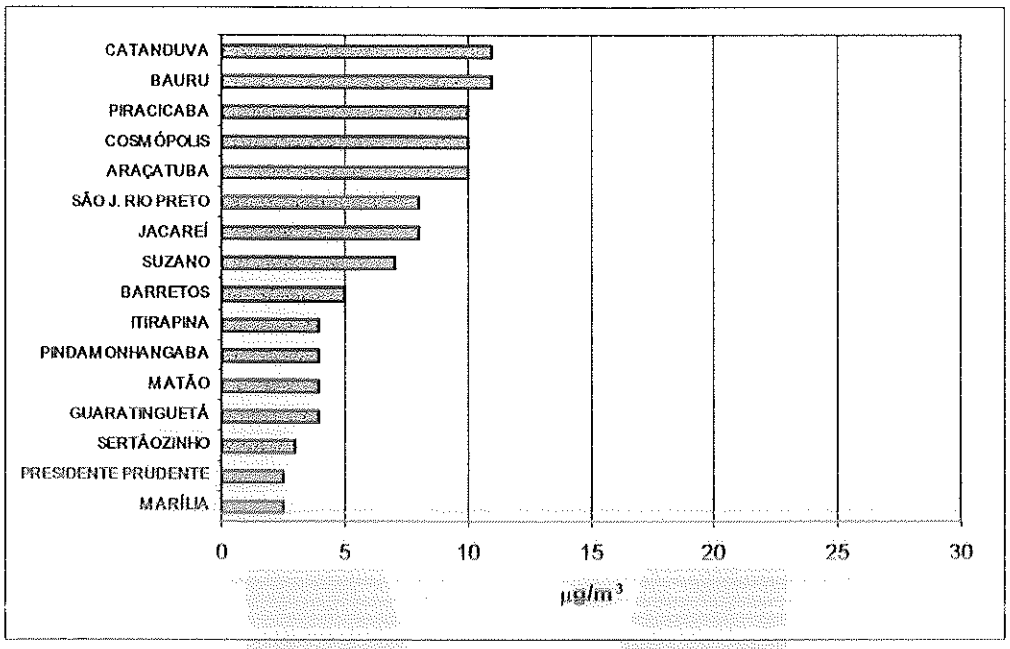


Figura 24 – Médias aritméticas anuais de dióxido de enxofre dos municípios que se enquadram no critério de localização 1 – 1997.

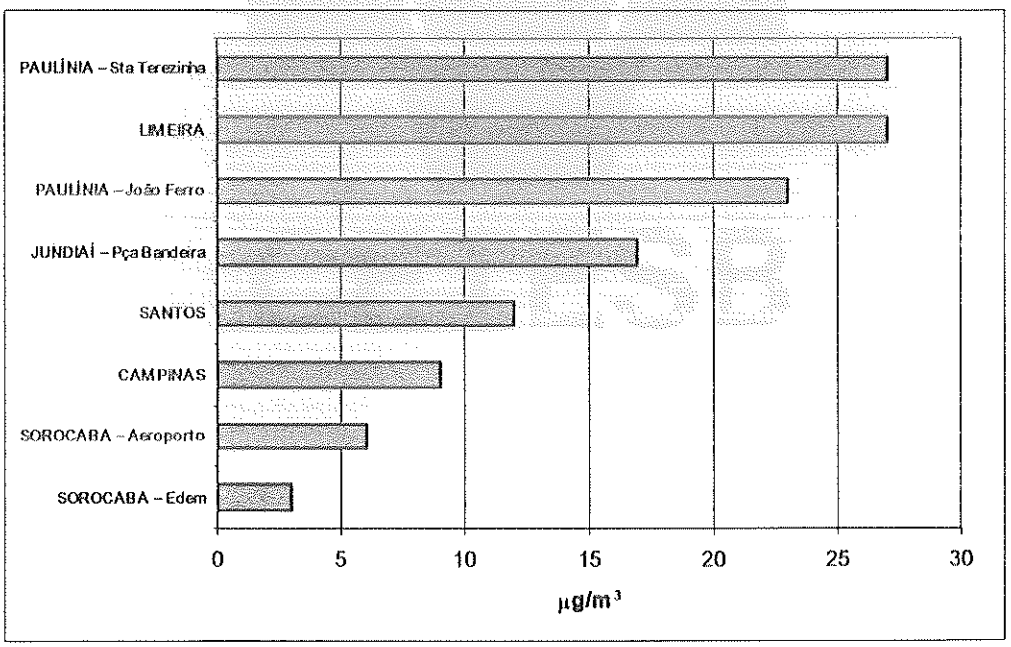
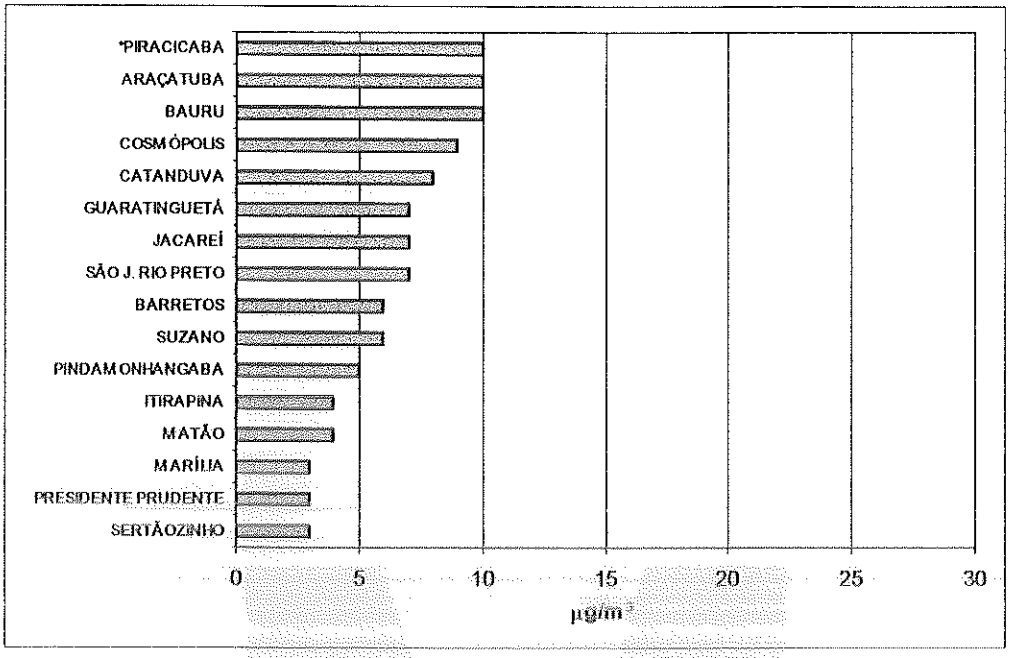
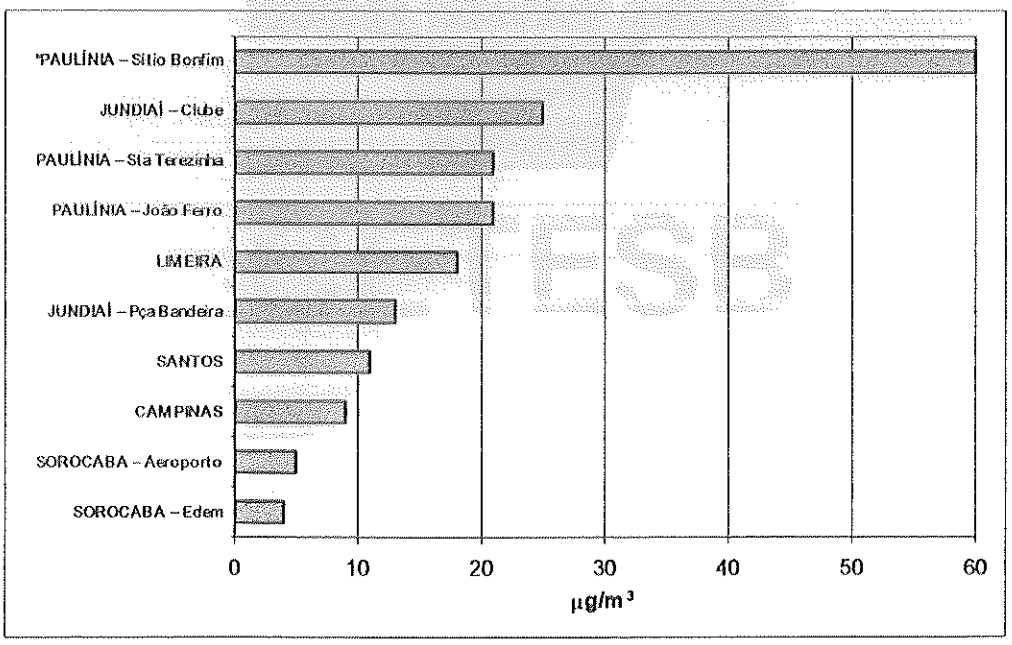


Figura 25 – Médias aritméticas anuais de dióxido de enxofre dos municípios que se enquadram no critério de localização 2 – 1997.



* - Não atende aos critérios de representatividade

Figura 26 – Médias aritméticas anuais de dióxido de enxofre dos municípios que se enquadram no critério de localização 1 – 1998.



* - Não atende aos critérios de representatividade.

Figura 27 – Médias aritméticas anuais de dióxido de enxofre dos municípios que se enquadram no critério de localização 2 – 1998.

Dentre os municípios onde não havia nenhum tipo de monitoramento, Figuras 24 e 26, destacam-se as cidades de Catanduva e Bauru com 11 $\mu g/m^3$ em 1997 e Araçatuba e Bauru com 10 $\mu g/m^3$ em 1998.

Embora os níveis de dióxido de enxofre na atmosfera dos municípios não sejam preocupantes, a continuidade de um programa de redução das emissões deste poluente é sempre desejável, pois indiretamente provoca a redução das concentrações de sulfatos secundários que contribuem para a formação de material particulado na atmosfera.

Estudos realizados pela CETESB na RMSP constataram que o sulfato secundário é responsável por 8% das Partículas Totais em Suspensão e 24% das Partículas Inaláveis Finas (< 2,5 μm) na RMSP[6].

6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Atualmente, o monitoramento do SO_2 no interior do Estado de São Paulo é efetuado através da rede manual tipo OPS/OMS, que avalia as concentrações diárias e as compara com padrões de curto prazo e avalia principalmente exposição a longo prazo, quando a média das concentrações anuais é comparada com o padrão anual. Este tipo de rede requer a instalação a cada 6 dias e posterior retirada das amostras para análise.

O monitoramento de SO_2 através dos amostradores passivos, desenvolvidos pelo EQQA[3] é uma técnica de baixo custo que necessita apenas de instalação mensal e que avalia exposição a longo prazo. Permite, portanto, um acompanhamento das concentrações de SO_2 na região monitorada, o que é de grande utilidade na avaliação de tendências.

Uma vez que não são mais observadas altas concentrações diárias de SO_2 recomenda-se que a rede atual tipo OPS/OMS, no que se refere ao SO_2, seja

substituída pela técnica do amostrador passivo, dando continuidade ao monitoramento deste poluente no interior do Estado.

Recomenda-se também a continuidade da rede de monitoramento formada exclusivamente por amostradores passivos, apresentada neste relatório, para a avaliação das tendências das concentrações deste poluente nos 22 municípios monitorados.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. WORLD HEALTH ORGANIZATION, Environmental Health Criteria 8: Sulfur Oxides and Suspended Particulate Matter, Geneve, 1979.
2. Water Quality Bulletin, Acid Precipitation – Part 2, nº 3, V,8, 1983.
3. CETESB. "Monitor Passivo de Dióxido de Enxofre - Construção e Teste de Validação", São Paulo, 1998.
4. CETESB. "Avaliação da Qualidade do ar em Paulínia – SP – jun a ago/98", São Paulo, 1999.
5. CETESB. "Relatório Anual de Qualidade do Ar 1998", São Paulo, 1999.
6. CETESB. "Estudo de Caracterização dos Aerossóis da Grande São Paulo – Modelo Receptor – ECA/GSP nº 3 – Volumes 1 a 5.

Equipe de trabalho

EQQA	CDCT	COTB
EQQ	CEM	CRLC
CALS	COAR	CRP
CBBA	COCM	CRPA
CBCR	COPP	CSLS
CBS	COTA	

Relatório elaborado por: Cristiane F. Fernandes Lopes

Maria Helena R. B. Martins

Maria Lucia G. Guardani

CETESB
Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
Fone: (011) 3030-6000 - Fax: (011) 3030-6402
Telex: 1183053 CETS - BR - CEP 05489-900
São Paulo - SP - Brasil