



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**AVALIAÇÃO DO IMPACTO DA ATIVIDADE AGROPECUÁRIA
NA QUALIDADE DA ÁGUA EM ÁREAS DE CAPTAÇÃO
SUPERFICIAL NAS BACIAS HIDROGRÁFICAS DOS
RIOS MOGI-GUAÇU E PARDO, SÃO PAULO**

LÍDIA KATSUÓKA

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Aplicações.

Orientadora:

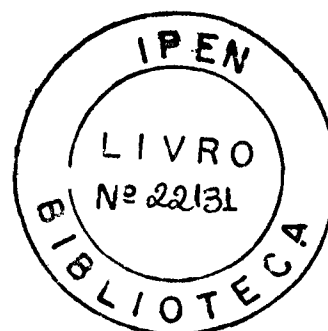
Dra. Maria Aparecida Faustino Pires

**São Paulo
2001**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**AVALIAÇÃO DO IMPACTO DA ATIVIDADE AGROPECUÁRIA NA
QUALIDADE DA ÁGUA EM ÁREAS DE CAPTAÇÃO SUPERFICIAL
NAS BACIAS HIDROGRÁFICAS DOS RIOS MOGI-GUAÇU E
PARDO, SÃO PAULO**

LÍDIA KATSUÓKA



**Tese apresentada como parte dos
requisitos para a obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear**

**Orientadora:
Dra. MARIA APARECIDA FAUSTINO
PIRES**

São Paulo

2001

Agradecimentos

À Dra. Maria Aparecida Faustino Pires pela orientação, incentivo e amizade.

Ao CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro.

Ao Eng. Ademar B. Lugão, Diretor do Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) e ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, pela oportunidade de realizar o trabalho.

Ao Dr. Jorge Moreira Vaz pela co-orientação, sugestões e incentivo.

À Sabesp – Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo pela parceria e colaboração no projeto de pesquisa.

À Dra. Maria Beatriz Camino Boher, MSc. Silvia Gonçalves Egler e a todos os integrantes do Laboratório de Ecotoxicologia pela execução dos testes de toxicidade e pelas discussões técnicas.

À Dra. Marisa Bitencourt, do Departamento de Ecologia Aplicada pela realização do trabalho de digitalização, mapeamento e interpretação dos dados.

Aos Eng. agrônomos da Casa da Agricultura de São João da Boa Vista, que permitiram o acesso aos seus arquivos.

Ao Dr. Antonio Teodorovicz e a Dra. Ângela Teodorovicz do CPRM pela contribuição e discussões na parte de geologia.

À MSc. Marycel Barbosa Cotrim, pela execução das análises e as sugestões.

Ao MSc. Marcos José de Lima Lemes, pela realização das análises, discussões técnicas e amizade.

Aos amigos Sérgio Luis Graciano Petroni, Elias Santana da Silveira, Maria Nogueira Marques, Eliabeth Sonoda K. Dantas, Marta Yoshiko Maekawa, Daniel Temponi Lebre, Ricardo dos Santos Coelho, Eduardo Pecci e Francisco José Breda pelo apoio, amizade e discussões técnicas.

À todos do CQMA pela colaboração na realização do trabalho.

À minha Família, pelo amor, apoio e estímulo incondicionais, a mim oferecidos.

Avaliação do Impacto da Atividade Agropecuária na Qualidade da Água em Áreas de Captação Superficial nas Bacias Hidrográficas dos Rios Mogi-Guaçu e Pardo, São Paulo

Lídia Katsuóka

Resumo

No presente trabalho foram estudadas 10 microbacias localizadas nas bacias dos Rios Mogi-Guaçu e Pardo, localizadas na região nordeste do Estado de São Paulo. As áreas de campo antrópico são ocupadas principalmente por culturas de batata e café, áreas de pastagem e criação de animais. Caracterizou-se e avaliou-se a qualidade da água e sedimento em áreas de captação superficial de água destinadas ao abastecimento público; verificou-se as interrelações entre os aspectos básicos de climatologia, hidrologia, toxicologia e uso e ocupação do solo nas microbacias com as variáveis físicas, químicas e toxicológicas. Utilizou-se o SIG como ferramenta de avaliação do uso e ocupação do solo e uma matriz de risco correlacionando os dados obtidos para uma avaliação final. Foram realizadas 5 campanhas no período de junho de 1999 a junho de 2000 em 13 pontos de coleta. Verificou-se que a qualidade da água está relacionada com os períodos de chuva e seca e com a época de safra e entre-safra. No início do período chuvoso verificou-se concentrações maiores de metais e traços de herbicidas, provocados pela lixiviação do solo e, no período de seca verificou-se o mesmo evento, provocado pela concentração da água. No período de entre-safra (agosto, setembro e outubro) ocorre uma melhora na qualidade da água, principalmente quanto à concentração de fósforo total, proveniente das áreas agrícolas. Dos metais estudados, Al, Fe e Mn, elementos majoritários da composição química das rochas da região, apresentaram valores acima do permitido pela legislação para água de rios classe 2. Quanto ao estado trófico, as águas da região foram classificadas como: 44% oligotróficas, 42% mesotróficas e 14% eutróficas. O rio Jaguari Mirim em São João da Boa Vista, apresentou os maiores valores de IET, com presença de ambientes

eutróficos. As análises dos sedimentos apresentaram uma grande variedade de orgânicos, provenientes de atividades antrópicas como atividade industrial, agrícola e pastoril. Os testes de toxicidade aguda com *hyalella azteca* apresentaram toxicidade para o sedimento de São João da Boa Vista e Divinolândia. Foi desenvolvida uma metodologia para determinação de pesticidas clorados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GCMS). Não foi verificada a presença de pesticidas clorados na região estudada.

Evaluation of the Impact of Farming Activity in the Water Quality in Surface Catchment Areas in Hydrographic Basin from Mogi-Guaçu and Pardo Rivers, São Paulo

Lídia Katsuóka

Abstract

This study was performed in 10 small basins located in the Mogi-Guaçu and Pardo Rivers, in the Northeastern area of São Paulo State. The land belonging of these basins is used to grow row crops of potato, coffee and pasture areas. This study aimed to characterize small basins, to evaluate water and sediment quality and to correlate basic aspects of climatology, hydrology, toxicology and land uses to the physical, chemical and toxicological characteristics of the water in the streams. Geographic Information System (GIS) was used as a tool of evaluation of land uses and risk assessment was performed for a final evaluation. The samplings were carried out from June/1999 to June/2000 in the 13 collecting points. It was verified that water quality is dependent upon the rainy and dry periods and the harvest periods. In the beginning of rainy periods were found large concentrations of metals and traces of herbicides leachate from soil and, in the dry period the same event was verified, caused by concentration of the water. In August, September and October phosphorus concentrations were very low getting an improvement in the water quality. Al, Fe and Mn are majority elements of chemical compositions of rocks of the study area, and exceed the Brazilian Guidelines. The stream waters were classified as 44% oligotrophic, 42% mesotrophic and 14% eutrophic. Jaguari-Mirim River presented the largest values of Trophic Index (TI). Sediment analyses showed a great variety of organic compounds coming from anthropogenic activities (industrial and farming activity). Toxicity tests with *hyalella azteca* in the sediments presented toxicity for sediments from São João da Boa Vista and Divinolândia. A methodology was developed for organochlorinated pesticides by gas

cromatography coupled to mass spectrometry (GCMS). The presence of organochlorinated pesticides was not verified.

Sumário

Resumo	i
Abstract	iii
Lista de Tabelas	ix
Lista de Figuras	xii
Lista de Abreviaturas	xvi
Capítulo 1	
1. Introdução.....	1
1.1. Objetivos.....	4
Capítulo 2	
2. Descrição das Áreas e das Bacias de Amostragem.....	5
Capítulo 3	
3. Avaliação da Qualidade da Água.....	13
3.1. Impactos da Agricultura na Qualidade da Água.....	17
3.1.1. Fertilizantes.....	18
3.1.2. Irrigação.....	20
3.1.3. Erosão e Sedimentação.....	22
3.1.4. Pesticidas.....	23
3.2. Impactos na Saúde Pública.....	26
Capítulo 4	
4. Aspectos Institucionais Referentes a Água e a Qualidade.....	29
4.1. Manejo de Bacias Hidrográficas.....	31
Capítulo 5	
5. Padrões de Qualidade da Água.....	34

Capítulo 6

6. Revisão Bibliográfica – Avaliação da Qualidade Ambiental de Ecossistemas

Aquáticos.....	45
----------------	----

Capítulo 7

7. Metodologias Utilizadas.....	50
7.1. Coleta de Amostras de Água e Sedimento.....	51
7.2. Determinação de Pesticidas Organoclorados em Água e Sedimento por Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas (GCMS).....	54
7.2.1. Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas – Considerações Gerais.....	57
7.2.2. Materiais e Equipamentos.....	59
7.2.3. Soluções padrão, Reagentes e Vidrarias.....	59
7.2.4. Estudo da Programação do Sistema.....	61
7.2.5. Limite de detecção e limite de quantificação dos pesticidas organoclorados.....	62
7.2.6. Preparação das Amostras de Água.....	64
7.3. Avaliação de Compostos Orgânicos no Sedimento.....	65
7.4. Determinação de Herbicidas e Inseticidas.....	68
7.4.1. Equipamentos e Materiais.....	71
7.4.2. Reagentes, Soluções e Soluções Padrão.....	71
7.4.3. Extração Líquido-Sólido dos Pesticidas.....	72
7.4.4. Condições de Operação do Cromatógrafo Líquido.....	72
7.5. Determinação de Metais por Espectrometria de Emissão com Fonte de Plasma (ICP-OES).....	73
7.6 Determinação de Coliformes Totais.....	76
7.7. Toxicidade do Sedimento com <i>Hyalella azteca</i>	78
7.8. Índice de Estado Trófico (IET).....	80
7.9. IPMCA – Índice de Proteção Máxima às Comunidades Aquáticas.....	82
7.10. IVA – Índice de Proteção à Vida Aquática.....	85
7.11. Culturas e Pesticidas Predominantes.....	86
7.12. Avaliação de Áreas de Risco Ambiental.....	88

Capítulo 8

8. Resultados e Discussões.....	92
8.1. Parâmetros Pluviométricos.....	92
8.2. Metais.....	94
8.2.1. Influência da Sazonalidade na Concentração dos Metais.....	107
8.2.2. Influência do tratamento de água na concentração dos parâmetros estudados.....	108
8.3. Nitrato e Nitrogênio em Águas.....	110
8.4. Dureza e pH.....	113
8.4.1. pH.....	113
8.4.2. Dureza.....	115
8.5. Herbicidas e Inseticidas.....	117
8.6. Pesticidas Organoclorados.....	122
8.7. Compostos Orgânicos no Sedimento.....	123
8.8. Coliformes totais.....	131
8.9. Avaliação da toxicidade aguda do sedimento com <i>Hyalella azteca</i>	135
8.10. Índice do Estado Trófico (IET).....	139
8.11. Índices de Proteção Máxima às Comunidades Aquáticas (IPMCA).....	142
8.11.1. Cálculo do IVA.....	144
8.12. Utilização do SIG.....	146
8.13. Avaliação da matriz de risco.....	156
8.14. Culturas e pesticidas predominantes.....	165

Capítulo 9

9. Conclusões.....	173
--------------------	-----

Capítulo 10

10. Sugestões de Medidas Preventivas.....	180
---	-----

Capítulo 11

11. Contribuição do Trabalho.....	181
-----------------------------------	-----

Capítulo 12

12. Referências Bibliográficas.....	182
Apêndice 1	192
Apêndice 2	198
Apêndice 3	201

Lista de Tabelas

Tabela 1 -	Relação das comunidades onde foram realizadas as coletas de água e sedimento com os respectivos códigos de amostragem e a localização geográfica utilizando-se GPS.....	11
Tabela 2 -	População da áreas estudadas, a unidade territorial e a área dos estabelecimentos agropecuários.....	12
Tabela 3 -	Relação dos principais impactos provocados pelo homem e suas conseqüências na qualidade dos ecossistemas aquáticos.....	16
Tabela 4 -	Poluição de fontes não pontuais provenientes de atividades agrícolas.....	17
Tabela 5 -	Desenvolvimento da fabricação dos pesticidas.....	25
Tabela 6 -	Histórico sobre o gerenciamento de recursos hídricos no Estado de São Paulo.....	30
Tabela 7 -	Valores máximos permissíveis para as substâncias potencialmente prejudiciais para as águas de rios de classes 1, 2 e 3 (Resolução Conama 20).....	38
Tabela 8 -	Comparação dos valores dos padrões de potabilidade estabelecidos pela legislação dos Estados Unidos e do Brasil: Port. No. 36/MS/90 (antiga) e Port. No 1469/MS/00 (vigente).....	42
Tabela 9 -	Técnicas analíticas aplicadas na análise dos grupos pesticidas em água.....	55
Tabela 10 -	Pesticidas organoclorados com os respectivos tempos de retenção e os fragmentos monitorados na programação SIM.....	61
Tabela 11 -	Limites de detecção e limites de determinação para os pesticidas clorados.....	63
Tabela 12 -	Analitos com os comprimentos de onda, faixa de concentração, limite detecção e limite de quantificação.....	75
Tabela 13 -	Classificação trófica segundo o índice do estado trófico.....	81
Tabela 14 -	Tabela de ponderações dos parâmetros escolhidos para o cálculo do IPMCA (ZAGATTO et al, 1999), incluindo os herbicidas atrazina, simazina e trifluralin.....	83

Tabela 15 - Valores do IPMCA e as respectivas classificações da água.....	84
Tabela 16 - Classificação da água, utilizando-se o IVA.....	85
Tabela 17 - Categoria de gravidade.....	90
Tabela 18 - Níveis de frequência ou probabilidade de ocorrência.....	91
Tabela 19 - Razão entre o no. De valores acima do limite permitido pela legislação e o no. de amostras de água bruta.....	105
Tabela 20 - Razão entre o no. De valores acima do limite permitido pela legislação e o no. de amostras de água tratada.....	106
Tabela 21 - Classificação dos pesticidas quanto à toxicidade e o tipo de cultura para qual é destinado.....	117
Tabela 22 - Herbicidas encontrados nas amostras de água nos meses de junho e setembro de 1999 e fevereiro, abril e junho de 2000, medidos por HPLC.....	119
Tabela 23 - Valores máximos permissíveis para os pesticidas organoclorados...	121
Tabela 24 - Compostos orgânicos encontrados nos sedimentos e suas possíveis procedências.....	124
Tabela 25 - Resultado das análises de coliformes totais pelo método dos tubos múltiplos.....	131
Tabela 26 - Testes de Toxicidade Aguda com <i>Hyalella azteca</i> para o sedimento dos pontos de captação da SABESP durante os meses de fevereiro e outubro de 2000.....	135
Tabela 27 - Resultados do Teste Kruskal-Wallis de comparações múltiplas para os dados de mortalidade com <i>Hyalella azteca</i> na avaliação de toxicidade aguda com as amostras sedimento, localizados nas bacias dos Rios Mogi-Guaçu, e Pardo, no mês de junho de 2000...	136
Tabela 28 - Resultados do Teste Kruskal-Wallis de comparações múltiplas para os dados de mortalidade com <i>Hyalella azteca</i> na avaliação de toxicidade aguda com as amostras de sedimento, localizados nas bacias dos Rios Mogi-Guaçu e Pardo, no mês de outubro de 2000...	136
Tabela 29 - Valores de ponderação dos metais em água bruta nos 13 pontos estudados nas bacias dos Rios Mogi-Guaçu e Pardo.....	142
Tabela 30 - Valores do IPMCA.....	143
Tabela 31 - Classificação da água pelo cálculo do IVA.....	144

Tabela 32 - Matriz de Avaliação de Risco para as áreas de captação de água superficial. UGRH – 9 Mogi-Guaçu, período de safra (dezembro a junho).....	157
Tabela 33 - Matriz de Avaliação de Risco para as áreas de captação de água superficial UGRHs – 4 Pardo período de safra (dezembro, janeiro, fevereiro, março).....	158
Tabela 34 - Matriz de Avaliação de Risco para as áreas de captação de água superficial. UGRH – 9 Mogi-Guaçu no período de entre-safra (agosto, setembro, outubro).....	159
Tabela 35 - Matriz de Avaliação de Risco para as áreas de captação de água superficial UGRHs – 4 Pardo, no período de entre-safra (agosto, setembro, outubro).....	160
Tabela 36 - Resumo geral dos efeitos da poluição, no período de safra e entre-safra, na bacia do Rio Mogi-Guaçu.....	161
Tabela 37 - Resumo geral dos efeitos da poluição, no período de safra e entre-safra, na bacia do Rio Pardo.....	162
Tabela 38 - Principais agroquímicos utilizados na cultura da batata, no período de fevereiro a maio de 1999.....	166
Tabela 38 - Principais agroquímicos utilizados na cultura do café, no período de fevereiro a maio de 1999.....	168

Lista de Figuras

Figura 1 -	Localização da área de estudo.....	7
Figura 2 -	Distribuição da cultura de batata no Estado de São Paulo, em destaque a região estudada.....	10
Figura 3 -	Distribuição da cultura de café no Estado de São Paulo, em destaque a região estudada.....	10
Figura 4 -	Representação esquemática dos processos de inter-relações entre os corpos d'água.....	15
Figura 5 -	Localização por municípios, dos produtores que utilizam sistemas de irrigação no Estado de São Paulo, em destaque, a área estudada.	21
Figura 6 -	Evolução da quantidade de parâmetros regulamentadores da qualidade da água.....	34
Figura 7-	Representação fotográfica dos pontos de coleta – áreas de captação superficial da Sabesp.....	52
Figura 8 -	Representação fotográfica dos pontos de coleta – áreas de captação superficial da Sabesp	53
Figura 9-	Espectros de massas dos pesticidas estudados (m/z) e as estruturas moleculares.....	60
Figura 10-	Cromatograma da mistura de pesticidas modo Scan: 1 – Lindano; 2 – Heptacloro; 3 – Aldrin; 4 – op'DDE; 5 – Dieldrin; 6 – Endrin; 7 – op'DDT; 8 – Metoxiclor.....	65
Figura 11 -	Espectros de massas dos pesticidas determinados por HPLC e a respectivas estruturas moleculares.....	70
Figura 12 -	Representação fotográfica de um casal de <i>hyaella azteca</i>	78
Figura 13 -	Cenário de riscos.....	88
Figura 14-	Matriz de Risco.....	91
Figura 15 -	Volume acumulado de chuva, em mm, durante o período de junho de 1999 a junho de 2000, nas localidades: São João da Boa Vista (IG60), Mococa (IG61), Espírito Santo do Pinhal (IG63), Águas da	

	Prata (IG64), São Roque da Fartura (IG65), Santo Antonio do Jardim (IG72) e Vargem Grande do Sul (VGS).....	93
Figura 16 -	Formação geológica da região estudada.....	96
Figura 17 -	Distribuição de Alumínio em água bruta.....	97
Figura 18 -	Distribuição de Bário em água bruta.....	97
Figura 19 -	Distribuição de Cálcio em água bruta.....	97
Figura 20 -	Distribuição de Cobre em água bruta.....	98
Figura 21 -	Distribuição de Ferro em água bruta.....	98
Figura 22 -	Distribuição de Fósforo em água bruta.....	98
Figura 23 -	Distribuição de Magnésio em água bruta.....	99
Figura 24 -	Distribuição de Manganês em água bruta.....	99
Figura 25 -	Distribuição de Potássio em água bruta.....	99
Figura 26 -	Distribuição de Sódio em água bruta.....	100
Figura 27 -	Distribuição de Zinco em água bruta.....	100
Figura 28 -	Distribuição de Alumínio em água tratada.....	101
Figura 29 -	Distribuição de Bário em água tratada.....	101
Figura 30 -	Distribuição de Cálcio em água tratada.....	101
Figura 31 -	Distribuição de Ferro em água tratada.....	102
Figura 32 -	Distribuição de Fósforo em água tratada.....	102
Figura 33 -	Distribuição de Magnésio em água tratada.....	102
Figura 34 -	Distribuição de Manganês em água tratada.....	103
Figura 35 -	Distribuição de Potássio em água tratada.....	103
Figura 36 -	Distribuição do Sódio em água tratada.....	103
Figura 37 -	Distribuição de Zinco em água tratada.....	104
Figura 38 -	Variação das concentrações de metais (média mensal de todos os pontos) no período de junho de 1999 a junho de 2000.....	107
Figura 39 -	Resumo das etapas do processo de tratamento de água de uma estação de tratamento convencional (ETA).....	108
Figura 40 -	Comparação entre a concentração média dos metais em água bruta (antes do tratamento) e água tratada (depois do tratamento).....	109
Figura 41 -	Concentração de nitrato (como N) em água bruta nas bacias dos Rios Mogi-Guaçu e Pardo, no período de abril de 1998 a abril de 1999.....	112

Figura 42 -	Concentração de nitrato (como N) em água tratada nas bacias dos Rios Mogi-Guaçu e Pardo, no período de abril de 1998 a abril de 1999.....	112
Figura 43 -	Valores de pH em água bruta, durante o período de junho de 1999 a junho de 2000 para os 13 pontos estudados, mostrando a faixa de pH permitido pela legislação (Conama no. 20).....	114
Figura 44 -	Valores de pH em água tratada, durante o período de junho de 1999 a junho de 2000 para os 13 pontos estudados, mostrando a faixa de pH permitido pela legislação (Portaria no. 1469/MS/00).....	114
Figura 45 -	Valores calculados para a dureza da água bruta, no período de junho de 1999 a junho de 2000.....	116
Figura 46 -	Valores calculados para a dureza da água tratada, no período de junho de 1999 a junho de 2000.....	116
Figura 47 -	Ocorrência de herbicidas e pesticidas em água bruta.....	120
Figura 48 -	Ocorrência de pesticidas em água bruta e água tratada nos pontos estudados.....	120
Figura 49 -	Procedência dos compostos orgânicos encontrados no sedimento de todas as localidades estudadas.....	127
Figura 50 -	Distribuição de compostos orgânicos no sedimento, nos pontos localizados na bacia do Rio Pardo.....	128
Figura 51 -	Distribuição de compostos orgânicos no sedimento, nos pontos localizados na bacia do Rio Mogi-Guaçu.....	128
Figura 52 -	Relação de quantidade de matéria orgânica e orgânicos, nos pontos localizados na bacia do Rio Pardo.....	130
Figura 53 -	Relação de quantidade de matéria orgânica e orgânicos, nos pontos localizados na bacia do Rio Mogi-Guaçu.....	130
Figura 54 -	Concentração de coliformes totais no período de outubro de 98 a junho de 99 nas bacias dos rios Mogi-Guaçu (UGRH 9) e Pardo (UGRH 4).....	132
Figura 55 -	Concentração média de coliformes totais, durante o período de outubro, dezembro de 1998 e fevereiro, abril e junho de 1999, as retas vermelhas mostram os limites máximos permitidos pela legislação para a classificação de rios: classe1 (1000NMP/100mL),	

classe 2 (5000NMP/100mL) e classe 3 (20000NMP/100mL).....	134
Figura 56 - Valores dos Índices de Estado Trófico (IET), durante o período de junho de 1999 a junho de 2000.....	139
Figura 57 - Distribuição percentual do IET.....	140
Figura 58 - Distribuição temporal do IET nos pontos estudados.....	141
Figura 59 - Distribuição da classificação da água pelo cálculo do IVA.....	145
Figura 60 - Itobi e São Sebastião da Grama, com a delimitação das bacias.....	148
Figura 61 - Divinolândia e Campestrinho, com a delimitação das bacias.....	149
Figura 62 - São Roque da Fartura, com a delimitação da bacia.....	150
Figura 63 - Vargem Grande do Sul, com a delimitação da bacia.....	151
Figura 64 - Águas da Prata, com a delimitação da bacia.....	152
Figura 65 - Santo Antonio do Jardim e Espírito Santo do Pinhal, com a delimitação das bacias.....	153
Figura 66- Uso e ocupação do solo do municio de São João da boa Vista e Águas da Prata.....	155
Figura 67 - Distribuição dos efeitos da poluição nas bacias dos Rios Mogi-Guaçu e Pardo, no período de safra e entre-safra.....	164
Figura 68 - Utilização de pesticidas usados nos meses de fevereiro, março, abril e maio de 1999, em quilograma de princípio ativo por hectare.	171
Figura 69 - Comparação mensal dos pesticidas utilizados em São João da Boa Vista, Espírito Santo do Pinhal, Águas da Prata, Divinolândia, Itobi, Santo Antonio do Jardim, São Sebastião da Grama e Vargem Grande do Sul.....	171
Figura 70 - Utilização de pesticidas do grupo carbamato em Kg de princípio ativo.....	172

Lista de Abreviaturas

CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo
DAEE	Departamento de Água e Energia Elétrica.
DDD	1,1-Dicloro-2,2-bis(p-clorofenil)etano
DDE.	1,1-Dicloro-2,2-bis(p-clorofenil)etileno
DDT	1,1,1-Tricloro-2,2-bis(p-clorofenil)etano
ECD	<i>Electron Capture Detector</i> - Detector por captura de elétrons
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i> – Agencia de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
ETA	Estação de Tratamento de Água
FAO	<i>Food Agriculture Organization</i> - Orgão das Nações Unidas para Organização da Agricultura e Alimentação
FID	<i>Flame Ionization Detector</i> - Detector por ionização de chama
GC	<i>Gás Chromatography</i> - Cromatografia em fase gasosa
GIS	<i>Geographical Information System</i>
GPS	<i>Global Positioning System</i> – Sistema de posicionamento global por satélite
HCB	Hexaclorobenzeno
HCH	Hexaclorociclohexano
IET	Índice de Estado Trófico
IPMCA	Índice de Proteção Máxima às Comunidades Aquáticas
IVA	Índice de Proteção da Vida Aquática
MS	<i>Mass Spectrometry</i> - Espectrometria de massas
PCB	Bifenilas Policloradas
SABESP	Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo
SIG	Sistema de Informações Geográficas
SIM	<i>Selected Ion Monitoring</i>
SPE	<i>Solid-Phase Extraction</i> - Extração em fase sólida
SPME	<i>Solid-Phase Micro Extraction</i> - Microextração em fase sólida
WHO	<i>World Health Organization</i> - Organização Mundial de Saúde

Avaliação do Impacto da Atividade Agropecuária na Qualidade da Água em Áreas de Captação Superficial nas Bacias Hidrográficas dos Rios Mogi-Guaçu e Pardo, São Paulo

Capítulo 1

1. Introdução

A degradação do meio ambiente é atualmente um dos problemas mais importantes enfrentados pela humanidade. A prioridade no uso dos recursos naturais surgiu em função do uso da água e da necessidade de preservação da sua qualidade.

A agricultura, um dos principais componentes da economia mundial, contribui de forma cada vez mais acentuada para a degradação da qualidade da água através do lançamento de poluentes na água como: pesticidas, sedimentos, fertilizantes, adubo animal e outras fontes de matéria orgânica e inorgânica. Muitos destes poluentes atingem as fontes de água superficial e subterrânea durante o processo de escoamento e percolação, chamadas de fontes não-pontuais de poluição. As principais implicações da degradação da qualidade da água são: descontrole do ecossistema, perda na biodiversidade, contaminação de ecossistemas marinhos, contaminação das fontes de águas subterrâneas e mortes provocadas por doenças transmitidas pelo não tratamento da água (WHO, UNICEF, 2000).

O Brasil é citado pela FAO (Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação) como um dos países que mais utilizam pesticidas, principalmente na horticultura. No total de vendas de agrotóxicos no Brasil, o Estado de São Paulo tem a maior participação com 28,2%, seguido pelo Paraná com 20,6%, Rio Grande do Sul com 13% e Minas Gerais com 8,6% (FOLHA S. P., 1998).

O Estado de São Paulo caracteriza-se por possuir a mais intensa e diversificada produção agrícola do país. Este fato significa o uso de grande quantidade de pesticidas, fertilizantes e utilização de alta tecnologia, atingindo altos níveis de produtividade.

O censo agropecuário de 1995 – 1996 (IBGE, 1997) mostra os indicadores do alto padrão tecnológico predominantes na agricultura do estado de São Paulo: 42% dos estabelecimentos possuem tratores; 91,5% das lavouras usam fertilizantes; mais de 81% das lavouras fazem o controle de pragas e na pecuária, 93,2% fazem o controle de doenças nos animais; 13,4% dos estabelecimentos usam irrigação; 75% dos estabelecimentos agropecuários estão ligados a fontes de energia elétrica; 7,4% dos estabelecimentos usaram o crédito para custeio agrícola; 47% dos estabelecimentos recorreram à assistência técnica e apenas 38,5% dos que recorreram a assistência, obtiveram-no de fontes governamentais, observando-se dessa forma a alta incidência de estabelecimentos que utilizaram agrotóxicos e medicamentos sem assistência técnica.

Cerca de 85,2% da área do estado, ou seja, 20.595.700 ha está associada ao uso agrícola do solo. O potencial hídrico superficial do estado é de $3.140 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, podendo dispor de $2.105 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (67% da vazão total). Uma avaliação recente baseada na vulnerabilidade natural de aquíferos (característica intrínseca do meio físico) associada à existência de carga potencial de poluição (interferência antrópica), identificou diversas áreas críticas em termos de risco de potencial contaminação, que englobam, além de outras áreas, toda a área de ocorrência do aquífero Guarani (IG, CETESB, DAEE, 1997).

Estudos realizados pela CETESB mostraram que as bacias dos Rios Mogi-Guaçu e Pardo estão entre as seis bacias do Estado com o maior número de casos de mortandade de peixes, somando 51,5% do total. Entre as principais causas apontadas, estão o uso inadequado de agrotóxicos, despejos das usinas de açúcar e álcool e os efluentes urbano-industriais (OLIVEIRA *et al*, 1995).

Visando fornecer subsídios ao setor de saneamento básico, em especial à Companhia de Saneamento Básico de São Paulo (SABESP), para avaliar o risco de contaminação de áreas de captação superficial destinada ao abastecimento público, iniciou-se um programa de monitoramento ambiental incluindo diagnóstico e prognóstico ambiental em áreas de captação. O programa tem como princípio a abordagem de avaliação de risco.

Em linhas gerais, procurou-se identificar os agentes impactantes presentes nas áreas de captação superficial de águas destinadas ao abastecimento público, registrando seus níveis de criticalidade e fatores de risco, com o objetivo de subsidiar o estabelecimento de

diretrizes e prioridades de ações de prevenção e controle das fontes de poluição atendendo aos padrões vigentes, nacionais e internacionais, uma vez que nem todos os parâmetros avaliados são abordados na legislação brasileira, proporcionando uma base de conhecimentos voltada para a proteção de mananciais.

Este projeto completou as ferramentas de avaliação de risco do projeto: “Modelagem Diagnóstica e Prognóstica da Qualidade da Água em Áreas de Captação”, em parceria com a Sabesp e o Instituto de Biociências da USP, financiado pelo Finep/PADCT e CNPq/RHAE, no. 03-PCRS-01/98 e no. 610039/89-9, respectivamente.

No contexto de política estadual de controle da qualidade da água, este projeto também contribui para a melhoria contínua da qualidade da água para consumo humano, fornecendo subsídios ao projeto 00/02024-4, Programa de Pesquisa em Políticas Públicas, financiado pela FAPESP, sob o título “Análise crítica do padrão de potabilidade da água destinada ao abastecimento público: Avaliação da qualidade das águas destinadas ao abastecimento público em áreas de captação do Estado de São Paulo”.

1.1. Objetivos

Gerais

O principal objetivo deste projeto foi avaliar o risco de contaminação de áreas destinadas a captação de águas superficiais para abastecimento público, ampliando a base de conhecimento sobre fontes não pontuais. Foram abordados, de forma regional, o impacto das atividades agrícolas, industriais e o saneamento *in situ*, na qualidade das águas superficiais, em diferentes áreas de captação no estado de São Paulo.

Específicos

- Desenvolver, adaptar e validar metodologias analíticas para a determinação qualitativa e/ou quantitativa de pesticidas e compostos orgânicos, em água bruta, tratada e sedimento, utilizando a cromatografia gasosa associada a espectrometria de massas.
- Atualizar dados e informações sobre uso de agrotóxicos na região, realizando o mapeamento das principais culturas e época de plantio.
- Verificar a contribuição das atividades agrícolas, pastoril, industrial e urbana no sistema estudado através da determinação dos parâmetros físico-químicos, microbiológicos, metais e outros elementos de interesse sanitário e ecológico, na fração dissolvida da água bruta, no sedimento e na água potável proveniente das estações de tratamento (ETAs).
- Avaliar a toxicidade crônica do sedimento, e relacionar com os parâmetros físico-químicos;
- Aplicar técnicas de sensoriamento remoto, utilizando o sistema de informação geográfico SIG, para auxiliar na avaliação de risco.

Capítulo 2

2. Descrição da Área e das Bacias de Amostragem

A seleção da área piloto levou em conta vários aspectos sócio-econômicos, bióticos e abióticos, políticos; técnicos e funcionais, abordando o núcleo temático de recursos hídricos-captação, tratamento e distribuição de água, a saber:

- (a) Deve ser concentrada e contar com predominância de captações superficiais, mais susceptíveis à contaminação;
- (b) Deve ser uniforme para facilitar a modelagem e padronização do estudo; deve ser de fácil acesso para acompanhamento do estudo;
- (c) A área não deve ser muito distante da capital, para que o transporte das amostras até nossos laboratórios seja rápido e eficiente;
- (d) As áreas devem ser de interesse do setor de saneamento (Sabesp e Prefeituras).

O trabalho foi conduzido em 9 microbacias pertencentes às bacias dos Rios Mogi-Guaçu e Pardo, sendo 4 pertencentes à bacia do Rio Mogi-Guaçu e 5 pertencentes à bacia do Rio Pardo. As bacias hidrográficas dos Rios Pardo e Mogi-Guaçu estão localizadas na região nordeste do Estado de São Paulo (Figura 1).

A bacia do Rio Pardo, classificada como UGRHI 04 (Unidade Gerencial de Recursos Hídricos 04 – Pardo) engloba um total de 23 municípios: Altinópolis, Brodósqui, Caconde, Cajuru, Casa Branca, Cássia dos Coqueiros, Cravinhos, Divinolândia, Itobi, Jardinópolis, Mococa, Ribeirão Preto, Sales de Oliveira, Santa Cruz da Esperança, Santa Rosa do Viterbo, São José do Rio Pardo, São Sebastião da Gramma, São Simão, Serra Azul, Serrana, Tambaú, Tapiratiba e Vargem Grande do Sul.

A UGRHI 04 possui uma população urbana de 809.937 habitantes e uma população rural de 74.047 habitantes. Os principais rios da região são: Pardo, Canoas, Peixe, Fartura, Guaxupé e Ribeirão Bom Jesus e os Reservatórios Euclides da Cunha, Graminha e Armando de Sales Oliveira (CETESB, 1999).

As principais atividades relacionadas ao uso e ocupação do solo da região são: atividade agrícola, pastoril e urbana, destacando-se a indústria alimentícia, usinas e engenhos de cana de açúcar, curtumes, papel e celulose e metalúrgica.

A bacia do Rio Mogi-Guaçu, denominada de UGRHI 09 – Mogi-Guaçu, apresenta um total de 38 municípios: Aguai, Águas da Prata, Águas de Lindóia, Américo Brasiliense, Araras, Barrinha, Conchal, Descalvado, Dumont, Engenheiro Coelho, Espírito Santo do Pinhal, Estiva Gerbi, Guariba, Guatapar, Itapira, Jaboticabal, Leme, Lindóia, Luís Antonio, Mogi-Guaçu, Mogi-Mirim, Motuca, Pirassununga, Pitangueiras, Pontal, Porto Ferreira, Pradópolis, Rincão, Santa Cruz da Conceição, Santa Cruz das Palmeiras, Santa Lúcia, Santa Rita do Passa Quatro, Santo Antonio do Jardim, São João da Boa Vista, Serra Negra, Sertãozinho, Socorro e Taquaral.

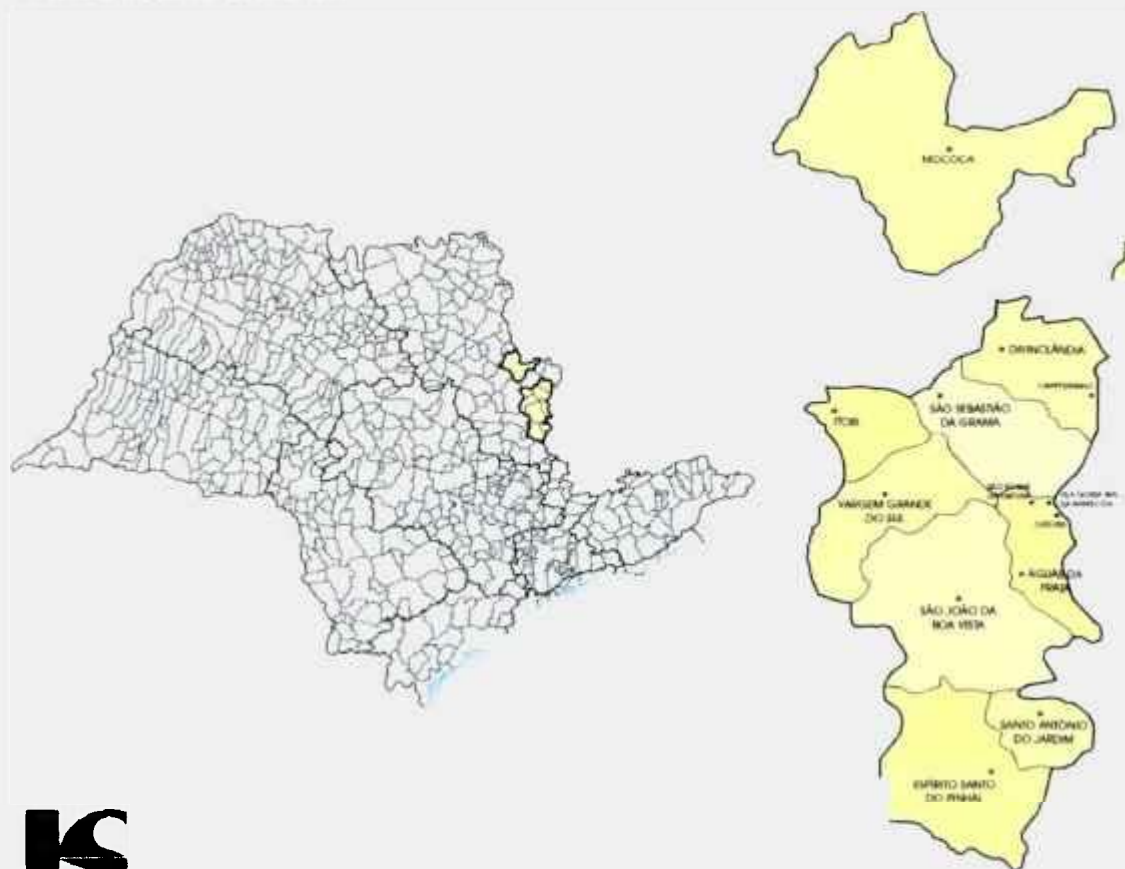
Os principais rios da região são: Mogi-Guaçu, Jaguari-Mirim, Eleutério, Peixe, Oricanga, Itupeva, Clro, Mogi-Mirim e os Ribeirões do Roque e do Quilombo. A região apresenta uma população urbana de 1.082.621 habitantes e uma população rural de 125.810 habitantes (CETESB, 1999).

Os Rios Pardo e Mogi-Guaçu, de acordo com relatório da qualidade de águas de rios e reservatórios (CETESB, 1999) são classificadas como rios de classe 2.

Área de Estudo

AVALIAÇÃO DE ÁGUAS PARA ABASTECIMENTO PÚBLICO COMPOSTOS ORGÂNICOS E METAIS

MICRO REGIÃO ESTUDADA



sabesp

Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo

I - Vice-Presidência Interior

IP - Superintendência de Planejamento e Apoio Interior - IPPD

IG - Unidade de Negócio Pardo e Grande - IGTC

CNEN/SP - IPEN - MQA - Divisão Química Ambiental

IB-USP - Instituto de Biociências da USP

Figura 1 – Localização da área de estudo (modificado)

A região em estudo abrange municípios pertencentes às duas bacias do Pardo e do Mogi-Guaçu, e engloba um total de 9 municípios com 13 pontos de captação superficial, os municípios: Águas da Prata, Espírito Santo do Pinhal, Santo Antônio do Jardim e São João da Boa Vista, localizados na bacia do Rio Mogi-Guaçu. Divinolândia, Itobi, Mococa, São Sebastião da Grama e Vargem Grande do Sul estão localizados na bacia do Rio Pardo e os pontos Campestrinho (município de Divinolândia) e São Roque da Fartura (município de São Sebastião da Grama), Cascata, Vila Nossa Senhora Aparecida localizadas no Município de Águas da Prata. A Tabela 1 lista as comunidades estudadas com os seus respectivos códigos de amostragem e a Tabela 2 indica a população das áreas estudadas, a área da unidade territorial e a área dos estabelecimentos agropecuários (IBGE, 1997)

É uma região predominantemente agrícola e com cultura bastante diversificada com ênfase nas culturas de café e batata inglesa. A Figura 2 mostra um esquema da distribuição da cultura da batata e a Figura 3, a cultura do café e da batata inglesa no Estado de São Paulo e, em destaque temos a região de trabalho onde o estudo foi realizado (CATI, 2000).

A região conta com vários aspectos ímpares como captação superficial susceptível a contaminação por agrotóxicos e, geologicamente, esta é uma região peculiar no Estado de São Paulo para o estudo do comportamento das águas. A Oeste estão os divisores de água determinando as cabeceiras hidrográficas da região. A leste localiza-se as rochas sedimentares da bacia do Paraná que se estende até Goiás e Mato Grosso a noroeste à Argentina a leste e ao Uruguai a sudoeste.

TOMINAGA (1981) descreveu a região de São João da Boa Vista como sendo composta por rochas pertencentes ao complexo migmatítico-granítico e rochas sedimentares de idade do Carbonífero superior a Permiano inferior constituídas por arenito, siltitos e diamictitos. A topografia da região é bastante diversificada, com rochas cristalinas do Pré-Cambriano ocupando quase dois terços da área e, enquadra-se numa zona de transição entre as terras altas do sudoeste mineiro e a zona da depressão periférica, formando dois tipos de relêvo: acentuado com morros e altitudes variando de 700 a 800m. O segundo tipo forma morros muitos acidentados e escarpas íngremes nas serras da Fartura e Forquilha, atingindo cotas de até 1400m. A bacia hidrográfica da área é formada pelo Rio Jaguari-Mirim, que é o principal afluente do Rio Mogi-Guaçu, o Rio Verde e o Ribeirão dos Porcos que correm ao longo do contato das rochas Pré-Cambrianas com as da bacia do Paraná.

O Rio Jaguari-Mirim, segundo descrição de AZEVEDO (1994), percorre toda a periferia do Planalto de Poços de Caldas, até o sul de Vargem Grande, formando um arco entre Andradas e São João da Boa Vista, penetra nos terrenos sedimentares da Depressão Periférica e deságua no Rio Mogi-Guaçu.

Segundo levantamento histórico da região (AZEVEDO, 1994) a atividade agropecuária não foi a responsável direta pelo desmatamento da faixa ribeirinha (mata ripária) porque esta área, até a década de oitenta não era considerada como área economicamente atraente. A partir da década de oitenta com a expansão extrativista de madeira para lenha e construção no passado, e de areia e argila no presente, têm início a devastação e a não recuperação da formação florestal da faixa ribeirinha.

Na região de Águas da Prata, divisa com Poços de Caldas ocorre a formação do Maciço Poços de Caldas, maior intrusão alcalina do território brasileiro, com forma elíptica, com eixo maior com comprimento aproximado de 35 Km, na direção NE-SW e o eixo menor com 39 Km na direção NW-SE, com área aproximada de 800 Km². Os principais tipos de rochas do Planalto de Poços de Caldas são: fonolito, tinguaito, fenito e gnaisse, lujaurito e chibinito, rocha piroclástica e arenito (ARAUJO, 1978).

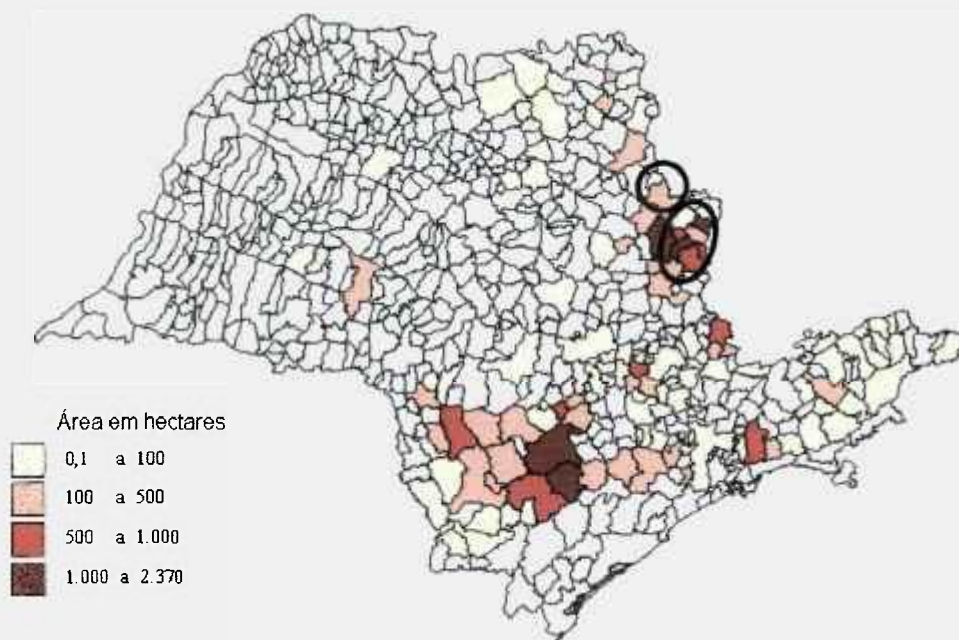


Figura 2 - Distribuição da cultura de batata no Estado de São Paulo, em destaque a região estudada (CATI, 2000)

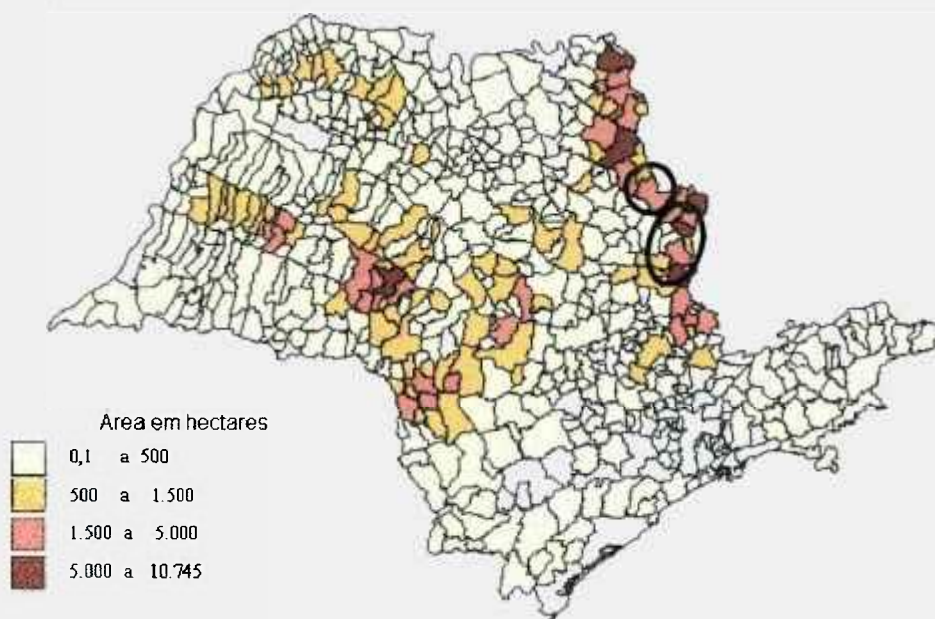


Figura 3 - Distribuição da cultura de café no Estado de São Paulo, em destaque a região estudada (CATI, 2000)

Tabela 1 – Relação das comunidades onde foram realizadas as coletas de água e de sedimento com seus respectivos códigos de amostragem e a localização geográfica utilizando-se GPS.

COMUNIDADES ESTUDADAS			
Municípios / Distritos	Código Sabesp	Captação Rios/Córregos	Coordenadas geográficas (GPS*)
UGRH – 4 - Pardo			
Campestrinho (distrito de Divinolândia)	IG 69	Rio do Peixe	21°43'3,0"s 46°38'36,5"w
Divinolândia	IG 68	Córrego Santo Ambrósio	21°41'6,4"s 46°42'3,1"w
Itobi	IG 70	Rio Doce	21°44'39,2"s 46°58'8,9"w
Mococa	IG 61	Rio Canoas	21°25'45,1"s 47°00'50,6"w
São Sebastião da Gramma	IG 83	Córrego Anhuma	21°42'50,3"s 46°48'23,1"w
São Roque da Fatura (distrito de São Sebastião da Gramma)	IG 65	Córrego da Fatura	21°56'53,2"s 46°42'22,0"w
Vargem Grande do Sul	IG VGS	Rio Verde	21°49'24,4"s 46°53'2,8"w
UGRH – 9 – Mogi-Guaçu			
Aguas da Prata	IG 64	Ribeirão da Prata	21°56'53,2"s 46°42'22,0"w
Cascata (distrito de Águas da Prata)	IG 66	Córrego Cascais	21°51'38,1"s 46°40'38,8"w
Espírito Santo do Pinhal	IG 63	Ribeirão da Capelinha	22°12'56,6"s 46°43'13,2"w
São João da Boa Vista	IG 60	Rio Jaguari-Mirim	22°00'11,1"s 46°47'33,1w
Santo Antônio do Jardim	IG 72	Córrego Jardim	22°7'24,8"s 46°40'59,2"w
Vila N. S. Aparecida (distrito de Águas da Prata)	IG 67	Mina da Encosta	21°50'47,0"s 46°00'50,6"w

Latitude s – sul / Longitude w – oeste

*GPS – Sistema de posicionamento global por satélite

IG – Identificação regional da Sabesp da distribuição da água potável: Região Metropolitana: “M” (Centro, Norte, Leste, Sul e Oeste), Litoral: “L” (Baixada Santista, Vale do Ribeira e Litoral Norte) e Interior: “I” (Vale do Paraíba, Médio Tietê, Baixo Tietê e Grande, Alto Paranapanema, Baixo Paranapanema; **Pardo e Grande**), e o IG inclui o núcleo do interior dos rios Pardo e Grande.

Tabela 2 - População das áreas estudadas, a área da unidade territorial e a área dos estabelecimentos agropecuários (IBGE, 1997).

Municípios	População (Habitantes)	Área da unidade territorial (Km²)	Área de estabelecimentos agropecuários (ha)
Águas da Prata	7.171	143	8.426
Divinolândia	11.504	223	17.548
Espírito Santo do Pinhal	38.091	391	38.755
Itobi	6.802	139	11.537
Mococa	63.811	858	66.985
São João da Boa Vista	73.735	517	42.476
São Sebastião da Gramma	11.474	253	24.048
Santo Antonio do Jardim	6.058	110	10.041
Vargem Grande do Sul	34.123	267	24.533

Capítulo 3

3. Avaliação da Qualidade da Água

A água doce, assim como os demais recursos naturais, é escassa e, representa apenas 3% do total da água existente na natureza, distribuídas nas calotas polares e geleiras, rios e lagos e águas subterrâneas. Os 97% restantes encontram-se nos oceanos e mares salgados (BRANCO, 1991).

O aumento populacional e a crescente industrialização têm provocado a degradação desse recurso e intensificando a sua escassez.

No ciclo hidrológico a água em nosso planeta percorre o caminho: dos mares, dos rios, dos lagos, dos reservatórios e dos seres vivos para a atmosfera e vice-versa. Este movimento cíclico e contínuo traz estabilidade aos vários ambientes terrestres e aquáticos, e provoca uma série de fenômenos físicos, químicos e biológicos que são fundamentais à sobrevivência de todos os seres vivos.

O ciclo hidrológico é governado por diversos fatores como tipo de vegetação, tipo de solo, as superfícies líquidas e fatores climáticos como temperatura, vento e umidade. Todos os corpos d'água são inter-conectados e um compartimento pode influenciar diretamente um outro compartimento aquático.

Os mais importantes corpos d'água são os rios, os lagos e as águas subterrâneas e, estes três corpos d'água se diferenciam em suas características hidrodinâmicas. Os rios se caracterizam por possuir um fluxo uni-direcional e com grande movimento de água e constituem parte fundamental no processo de despejo de resíduos gerados nas atividades humanas, tornando-se áreas críticas de poluição. Os lagos são corpos d'água naturais cujo movimento é bastante lento e se caracterizam principalmente pelo elevado tempo de residência da água. O tempo de residência da água é o intervalo de tempo em que uma determinada massa de água permanece no lago e é de fundamental importância na avaliação da qualidade de suas águas. O tempo de residência da água pode influenciar no

acúmulo de nutrientes no sedimento e na água, no crescimento do fitoplâncton e de macrófitas aquáticas e no estado trófico do lago.

As águas subterrâneas são originadas pela infiltração que ocorre no processo do ciclo hidrológico e são governadas pela porosidade e permeabilidade do material geológico. Apesar de serem menos vulneráveis a contaminações provenientes de atividades antrópicas, podem ser afetadas por contaminantes provenientes de derramamentos de petróleo, pesticidas provenientes de atividades agrícolas, intrusões de água de qualidade inferior etc.

A Figura 4 representa um esquema das inter-relações entre os corpos d'água.

O continente Sul Americano é composto por grandes rios, regiões de várzeas, áreas alagadas e pantanosas e lagos. As seis mais importantes bacias hidrográficas da América do Sul são: Magdalena, Orinoco, Amazonas, São Francisco, Paraná e Uruguai e quatro dessas bacias ocupam grande parte do território brasileiro. Todas essas bacias formam um sistema complexo com grande potencial de utilização, e de extrema relevância ecológica, econômica e social.

O Brasil apesar da sua riqueza em recursos hídricos de superfície e subterrâneos, a sua distribuição não é homogênea. As regiões com maior demanda de água potável são as que menos dispõem de mananciais com qualidade compatível ao uso a que se destina. Portanto, não basta que se tenha uma grande disponibilidade de água, é necessário que essa água tenha padrão mínimo de qualidade.

Atualmente, as atividades antrópicas têm produzido cada vez mais impactos diretos e indiretos nos sistemas aquáticos alterando a qualidade da água e a biota aquática. A Tabela 4 identifica e relaciona os principais impactos que provocam a alteração da qualidade da água e dos ecossistemas aquáticos, segundo TUNDISI *et al* (1999a).

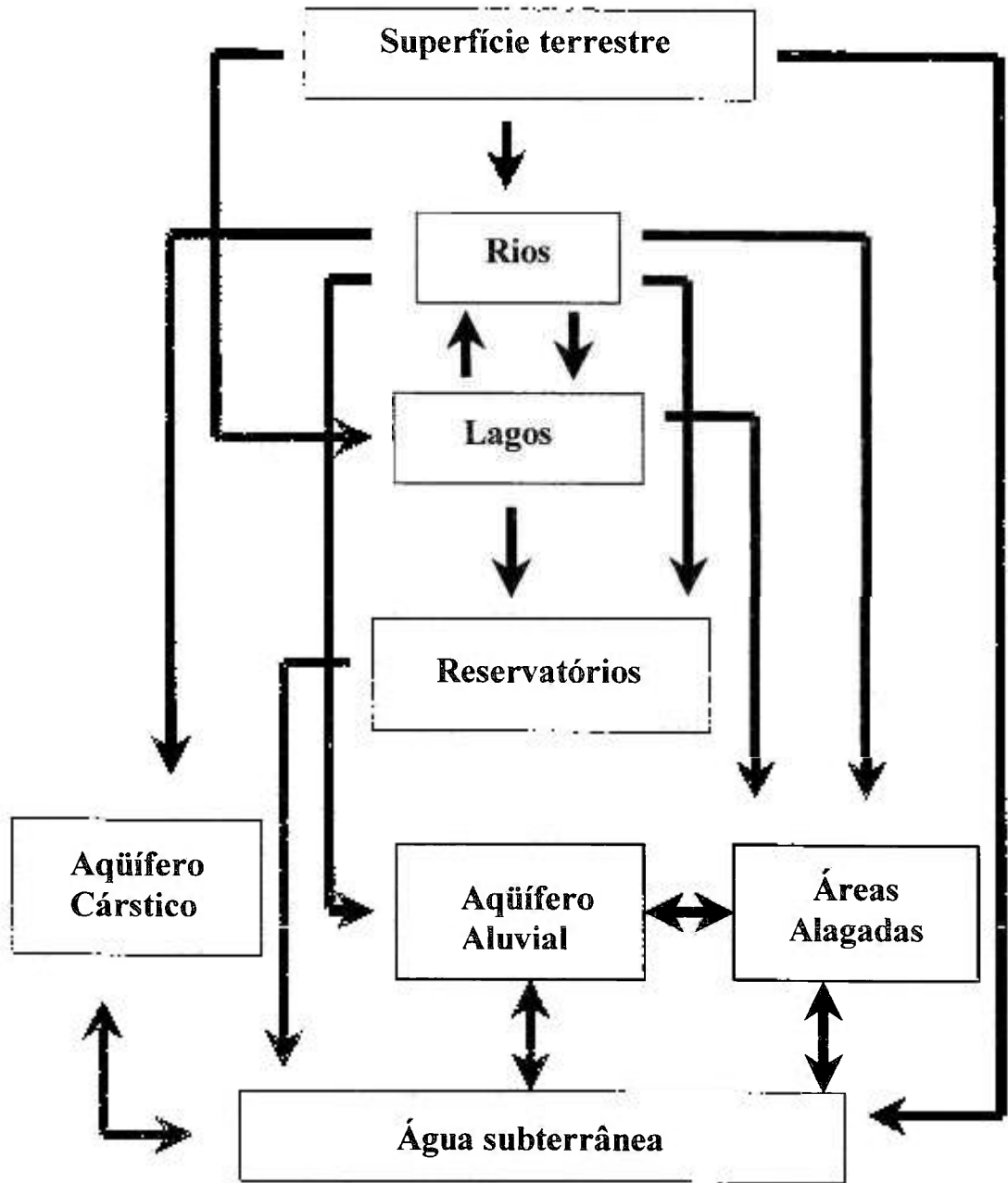


Figura 4 - Representação esquemática dos processos de inter-relações entre os corpos d'água (MEYBECK *et al*, 1990, adaptado).

Tabela 3 – Relação dos principais impactos provocados pelo homem e as suas conseqüências na qualidade dos ecossistemas aquáticos (TUNDISI *et al*, 1999a).

Impacto	Conseqüências
Desmatamento: Perda da zona tampão entre sistemas terrestres e aquáticos.	- Aumento do material em suspensão e assoreamento;
Mineração: Provoca alterações físicas e químicas nos sistemas; acúmulo de metais pesados, como o mercúrio na mineração de ouro.	- Redução da zona eufótica; - Redução da concentração de oxigênio dissolvido na água; - Redução de fitoplanctons, mortalidade de macrófitas e peixes;
Construção de rodovias e ferrovias: Remoção de áreas alagadas e florestas; alteração nos rios e lagos ao longo de obras rodoviárias e ferroviárias.	- Alteração na composição do sedimento; - Eutrofização; - Aumento da toxicidade em conseqüência do uso de agroquímicos;
Despejo de material residual: Material residual resultante de fontes orgânicas e inorgânicas provenientes de atividades agrícolas, industriais ou de resíduos domésticos.	- Chuva ácida; - Perda da diversidade biológica; - Mudança no regime dos rios e áreas alagadas: expansão de vetores de doenças tropicais e entéricas;
Introdução de espécies exóticas de plantas, peixes e outros organismos.	- Alterações no nível da água e no ciclo hidrológico.
Remoção de espécies críticas de animais e plantas por pressão da pesca, caça e poluição.	
Construção de reservatórios: Alterações qualitativas e quantitativas no sistema.	

3.1. Impactos da Agricultura na Qualidade da Água

A agricultura é citada como um dos principais contribuintes na degradação da qualidade da água. O relatório da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA, 2000) sobre a qualidade das águas dos rios americanos mostra que as atividades agrícolas são as principais fontes de poluição dos rios, provocando o aumento de sedimentação, nutrientes, pesticidas e matéria orgânica nos rios.

A Tabela 4 relaciona os principais impactos provocados direta ou indiretamente, e suas conseqüências na qualidade da água.

Tabela 4– Poluição de fontes não-pontuais provenientes de atividades agrícolas (FAO,1996).

Poluição proveniente de atividades agrícolas e pastoril		
Uso e Ocupação do Solo	Impacto	Conseqüências
<ul style="list-style-type: none"> • Animais confinados • Irrigação • Cultivo • Fazenda leiteira • Pomar • Aqüicultura 	<ul style="list-style-type: none"> - Escoamento proveniente de todas as práticas agro-pastoril para a água superficial e água subterrânea. - Crescimento da aqüicultura, gerando o aumento de nutrientes nas águas. - Diminuição do volume dos cursos d'água com a prática da irrigação. 	<ul style="list-style-type: none"> Fósforo, nitrogênio, metais, metais tóxicos, patogênicos, sais, elementos traço, pesticidas, sólidos em suspensão, elementos traço - Contaminação da alimentação através do manejo e lavagem de hortaliças com água contaminada.
<ul style="list-style-type: none"> • Florestas 	<ul style="list-style-type: none"> Aumento da erosão do solo. Devastação das florestas para urbanização 	<ul style="list-style-type: none"> Erosão, sedimentação, aumento de matéria orgânica, diminuição da biodiversidade.
<ul style="list-style-type: none"> • Disposição de efluentes líquidos 	<ul style="list-style-type: none"> Disposição de efluentes líquidos de estações de tratamento, efluentes industriais, fossas sépticas, esgoto doméstico em áreas agro-pastoril e despejos nos cursos d'água. 	<ul style="list-style-type: none"> Patogênicos, metais, compostos orgânicos, fósforo, nitrogênio, elementos traços

3.1.1. Fertilizantes

O principal problema associado à utilização de fertilizantes na agricultura é a eutrofização das águas, que tem como consequência direta o aumento de nutrientes, principalmente fósforo e nitrogênio. A eutrofização é um processo natural que ocorre nos corpos d'água, principalmente lagos e reservatórios, mas este processo pode ser acelerado por fontes de origem antrópicas (eutrofização artificial), principalmente agricultura e esgoto doméstico.

Embora nitrogênio e fósforo contribuam para a eutrofização, a classificação do estado trófico normalmente é baseada no nutriente limitante, na maioria dos casos é o fósforo.

O nitrogênio está presente em ambientes aquáticos sob várias formas: nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-), amônia (NH_3), íon amônio (NH_4^+), óxido nitroso (N_2O), nitrogênio molecular (N_2), nitrogênio orgânico dissolvido (peptídeos, purinas, aminas, aminoácidos) e nitrogênio orgânico particulado (bactérias, fitoplânctons, zooplânctons e detritos).

O ciclo do nitrogênio é extremamente dinâmico e complexo, especialmente os processos microbiológicos responsáveis pela mineralização, fixação e desnitrificação do nitrogênio no solo. O nitrogênio no solo é transformado a NH_4^+ por processo microbiológico chamado de amonificação. O íon amônio é oxidado a NO_3^- por dois grupos de bactérias: *nitrosomonas* e *nitrobacter*, produzindo NO_2^- como produto intermediário, no processo chamado nitrificação. A desnitrificação ocorre sob condições anóxicas, onde o NO_3^- é reduzido às várias formas gasosas. O íon amônio pode ser adsorvido por partículas de argila e mover com o solo durante o processo de erosão. NH_4^+ e NO_3^- são solúveis e podem ser percolados no solo para as águas subterrâneas durante os períodos de chuva (ESTEVES, 1988).

O fósforo pode existir sob várias formas: fosfato particulado (P – particulado), fosfato orgânico dissolvido (P – orgânico dissolvido), fosfato inorgânico dissolvido ou ortofosfato ou fosfato reativo (P – orto), fosfato total dissolvido (P – total dissolvido), e fósforo total (P – total). As formas: particulado, orgânico dissolvido e orto são associadas com a fase particulada e, a maior parte do fosfato provenientes de áreas agrícolas são

adsorvidos nas argilas e transportados com a erosão. O processo de adsorção do fosfato nas argilas é de grande importância em águas continentais tropicais, pelo fato de a maioria dos corpos d'água receber grandes quantidades de argilas em suas bacias de drenagem. Estas argilas ao atingirem o ecossistema aquático podem, dependendo das condições físico-químicas do meio e da concentração de ferro e alumínio, precipitar grandes quantidades de fosfato, reduzindo a sua quantidade na água. O ciclo do fósforo no sedimento é diretamente influenciado pela concentração de oxigênio. Desta forma, em ambientes aeróbios o fosfato é precipitado, enquanto que em ambientes anaeróbios, o fosfato é liberado para a coluna d'água (ESTEVES, 1988).

Os principais sintomas e impactos do processo de eutrofização são (FAO, 1996):

- Aumento da produção de biomassa de fitoplâncton, algas e macrófitas;
- Mudanças nas características das comunidades aquáticas;
- Produção de toxinas por determinados tipos de algas;
- Aumento operacional e financeiro nas estações de tratamento de água para eliminar problemas como gosto e odor durante o período de florescimento de algas;
- Desoxigenação da água, normalmente resultando em mortes de peixes;
- Perda do uso recreacional e da navegação da água, provocada pelo crescimento de algas e macrófitas;
- Perdas econômicas provocadas por mudanças de espécies de peixes e mortalidade de peixes.

3.1.2. Irrigação

Outro aspecto que merece destaque na utilização e degradação dos recursos hídricos é a utilização da irrigação na agricultura brasileira. O Estado de São Paulo, em função de sua alta produtividade agrícola e alto padrão tecnológico, faz uso das mais avançadas tecnologias utilizadas na irrigação (IBGE, 1997)

A atual demanda total de água para a irrigação no Brasil é da ordem de $790 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, distribuídos da seguinte forma: 33% na região Sul, 31% na região sudeste e 24% na região Nordeste e a previsão para 2010 é de 3.000.000 de hectares irrigados e uma demanda de água para irrigação de $928,3 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (TELLES, 1999).

TELLES (1999) cita como uma das principais causas de desperdício de água, a utilização da irrigação por superfície, considerado de baixa eficiência, mas predominante no Brasil. Os vazamentos de água nas tubulações e nos canais de distribuição e a falta de manutenção são também citados como causadores de desperdícios de água. De acordo com o autor, os métodos mais eficientes de distribuição e aplicação de água são os métodos de irrigação do tipo localizada (gotejamento e microaspersão). Estes métodos permitem colocar a água junto ao sistema radicular da planta com grande eficiência, permitindo usar a quantidade adequada de água.

A Figura 5 identifica os diversos tipos de irrigação utilizadas no Estado de São Paulo. Observa-se nos mapas que na região estudada, a maioria dos produtores utilizam o sistema de irrigação convencional.

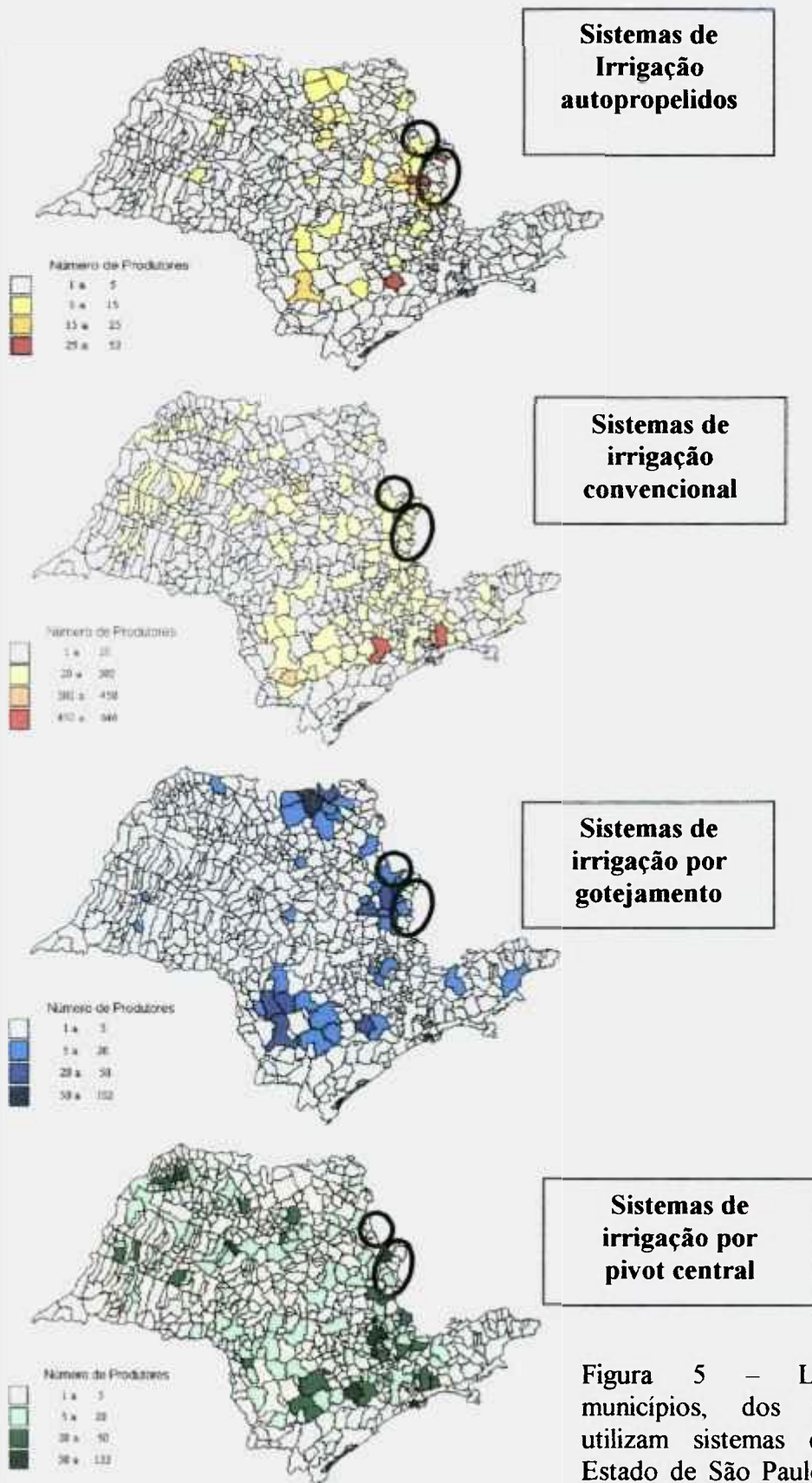


Figura 5 – Localização por municípios, dos produtores que utilizam sistemas de irrigação no Estado de São Paulo, em destaque a área estudada (CATI, 2000, adaptado)

3.1.3. Erosão e Sedimentação

A agricultura contribui de várias formas na degradação da qualidade da água. A erosão e a sedimentação, provocadas pela prática da agricultura são as responsáveis pelo aumento da sedimentação nos rios, lagos, estuários e oceanos e pode ser dividida em duas dimensões: física e química (FAO, 1996).

Fisicamente ocorre perda e degradação superficial do solo por erosão, provocando o aumento da turbidez nas águas e as implicações físicas e ecológicas da deposição do sedimento nos corpos d'água. O aumento da turbidez limita a penetração da luz na coluna d'água, inibindo o crescimento de algas e plantas aquáticas. O elevado nível de sedimentação nos rios provoca alterações nas características hidráulicas do canal, provocando sérias conseqüências à navegação e reduz a capacidade de drenagem da bacia.

Pode também ocorrer a adsorção química, especialmente do fósforo, pesticidas clorados e metais, que são transportados para o sistema aquático. Fósforo e metais são altamente atraídos para os sítios de troca da fração argila. Muitos compostos orgânicos, especialmente os compostos clorados incluindo os pesticidas estão fortemente associados com o sedimento e com o carbono orgânico, que é transportado junto com o sedimento dos rios.

A distribuição dos compostos organoclorados no ambiente é determinada por sua lipofilicidade, que é definido como sendo o coeficiente de partição octanol-água, K_{ow} , e este parâmetro é linearmente correlacionado ao coeficiente de partição entre água e solo, sedimento ou biota. Compostos com baixo valor de K_{ow} são mais solúveis e os compostos com alto valor de K_{ow} são descritos como hidrofóbicos e tendem a se associar com o material particulado. Os pesticidas clorados como DDT são muito hidrofóbicos e com baixa solubilidade (ABRAHANSSON *et al*, 1993).

O transporte e comportamento dos compostos orgânicos associados ao sedimento são influenciados pela degradação microbiana, que é provavelmente o principal mecanismo de degradação de poluentes nos sedimentos. Portanto, a dissipação dos compostos poluentes aumenta sob condições que favoreçam o aparecimento de população microbiana.

O controle da erosão depende muito do fator econômico do fazendeiro, da localização da área afetada, interesse das autoridades ambientais e disponibilidade de capital. A FAO (1996) recomenda algumas medidas de controle de erosão que beneficiam a conservação de nitrogênio e fósforo no solo, as recomendações são citadas a seguir:

- Manutenção da cobertura vegetal do solo;
- Rotação de culturas para aumentar a matéria orgânica no solo;
- Cobertura e adubação verde para proteger o solo,
- Plantação de árvores, grama ou legumes em áreas erodidas;
- Uso de resíduo de plantações para proteção do campo em períodos críticos de erosão;
- Construção de bacias para coletar o sedimento durante o período de chuvas;
- Construção de terraços com cobertura vegetal.

3.1.4. Pesticidas

Pesticidas (MATTHESS, 1994) são definidos como compostos orgânicos sintéticos usados principalmente para proteger plantações contra predadores e combater ervas daninhas que competem com as culturas em desenvolvimento. De acordo com o seu raio de ação podem ser separados em herbicidas, inseticidas, nematicidas, acaricidas, molusquicidas, rodenticidas, fungicidas e bactericidas. Os herbicidas como as triazinas, derivados da uréia e ácidos carboxílicos são os mais comumente usados. Dentre os inseticidas, os organoclorados, os carbamatos e os organofosforados são os grupos mais representativos.

Os pesticidas organoclorados proibidos no Brasil em 1985, Portaria no. 329 do Ministério da Agricultura, foram utilizados na agricultura, na estocagem de alimentos e como inseticida doméstico. O DDT, primeiro inseticida organoclorado sintético, cujas propriedades foram descobertas a partir de pesquisas básicas científicas, passou a ser empregado, na época da 2^a. Guerra Mundial, tanto na agricultura como no controle de doenças transmitidas por insetos. Tal foi o sucesso como inseticida, que deu ao seu descobridor o prêmio Nobel de Medicina. Neste mesmo período, o químico alemão

Schader, na tentativa de produzir gases tóxicos como arma bélica, desenvolveu um novo grupo de compostos, os organofosforados, com propriedades fortemente inseticidas.

A Tabela 5 mostra a evolução do desenvolvimento dos pesticidas (Stephenson & Solomon, 1993, *apud* FAO, 1996).

Os pesticidas, devido às suas propriedades, foram e são largamente utilizados e o seu uso tem contribuído muito para o aumento do rendimento agrícola e maior abundância de alimentos. Contudo, pouca atenção foi dada por ocasião do seu aparecimento, principalmente quanto ao aspecto toxicológico e implicações do seu uso.

De acordo com HAYES (1997) as principais vias de contaminação ambiental por pesticidas são:

- Aplicação direta na água;
- Lixiviação do solo de áreas contaminadas;
- Contaminação de águas subterrâneas por percolação do solo;
- Liberação de efluentes industriais;
- Usos domésticos;
- Despejos de materiais de descarte.

Os impactos toxicológicos dos pesticidas na saúde humana e os seres vivos dependem dos seguintes fatores (FAO, 1996; BEITZ *et al*, 1994):

- Da quantidade aplicada;
- Da toxicidade que é expressa como LD₅₀ (concentração de pesticidas que matará metade dos organismos testes em um determinado período de tempo), resposta aguda (morte) ou crônica (não causa a morte, mas observa-se efeitos nos organismos testes como câncer, tumores, efeitos teratogênicos, não reprodução, etc.
- Da persistência, medida como tempo de meia-vida (tempo necessário para que a concentração diminua 50%) e são determinados por vários processos de degradação como hidrólise, biodegradação, oxidação e fotólise;
- Dos produtos de degradação, que podem ter toxicidade igual, maior ou menor que o produto principal, como exemplo o DDT que se degrada a DDE e DDD;
- Do comportamento do pesticida no ambiente, que depende da solubilidade, do coeficiente de partição octanol-água e do coeficiente de adsorção no solo.

Tabela 5 - Desenvolvimento da fabricação dos pesticidas (Stephenson & Solomon, 1993, *apud* FAO, 1996).

Período	Exemplo	Fonte	Características
1800 - 1920	Nitrofenóis, clorofenóis, creosoto, naftaleno, óleos de petróleo.	Orgânicos, subprodutos da queima de carvão.	Pouca especificidade, tóxicos aos usuários.
1945 - 1955	Orgânicos clorados, DDT, ciclodienos clorados.	Síntese orgânica	Persistentes, boa seletividade, boas propriedades para uso em agricultura e saúde pública, resistentes, efeitos ecológicos prejudiciais.
1945 - 1970	Inibidores da colinesterase, Organofosforados, carbamatos.	Síntese orgânica	Baixa persistência, apresentam toxicidade ao usuário e problemas ambientais
1970 - 1985	Piretróides sintéticos, avermectinas, hormônios, pesticidas biológicos.	Novo sistema de alvo	Pouca seletividade, resistência, custo e persistência variável.
1985 -	Organismos geneticamente modificados.	Transferência de genes de pesticidas biológicos para outros organismos. Alteração genética de plantas.	Possíveis problemas com mutações, quebra da cadeia ecológica, monopólio de produtos.

Os diversos tipos de pesticidas possuem diferentes efeitos nos organismos vivos. Alguns pesticidas se acumulam nos tecidos gordurosos dos seres vivos e não são excretados e este processo é conhecido como bioacumulação. A concentração de pesticidas nos seres vivos pode ter um efeito cumulativo na cadeia alimentar. Os predadores do topo da cadeia alimentar apresentam concentrações muito mais elevadas, inclusive o homem, fato conhecido como biomagnificação, podendo causar doenças como câncer e distúrbios mutagênicos (BRANCO, 1994).

A degradação dos pesticidas pode ocorrer das seguintes formas: degradação química e fotoquímica e dois principais mecanismos biológicos: processos microbiológicos no solo e água e, metabolismo de pesticidas que são ingeridos pelos organismos. De todos os processos que envolvem degradação de pesticidas, a degradação microbiológica é considerada a mais importante. O metabolismo microbiológico é considerado a maior fonte de mineralização dos pesticidas. A micro biota do solo utiliza o pesticida como fonte de carbono e nutrientes. O pesticida 2,4-D é rapidamente degradado no solo, enquanto que o 2,4,5 T são menos degradados no solo, a atrazina é persistente e muito pouco degradada no solo (Stephenson & Solomons, 1993, *apud* FAO, 1996).

3.2. Impactos na Saúde Pública

Atualmente, água poluída ainda é uma das causas de doenças e mortes. Os microorganismos mais comumente encontradas em águas contaminadas são coliformes excretados por seres humanos. As fontes não pontuais de poluição contribuem para o aumento dos níveis de patogênicos nos copos d'água. Instalações sanitárias rurais inadequadas ou, a inexistência delas, também contribuem para a contaminação de águas subterrâneas e águas superficiais.

BRANCO (1999) cita a irrigação intensiva e extensiva e a geração de energia como contribuintes na disseminação de doenças como esquistossomose, malária e dengue. Estas

atividades podem provocar inundações de grandes áreas, criando ambientes propícios ao desenvolvimento de vetores biológicos de diferentes doenças.

As principais enfermidades relacionadas à contaminação das águas por sistemas de fossas sanitárias são causadas por agentes biológicos, organismos patogênicos e produtos químicos. As bactérias e os vírus, causadores, por exemplo, da cólera, de febre tifóide, de diarreia, de hepatite infecciosa e poliomielite podem ser transportados através da percolação dos efluentes e atingir fontes de captação de água. O nitrato, indicador de poluição das águas por esgoto e provenientes de áreas agrícolas, pode provocar enfermidades como a metahemoglobina (cianose infantil) e doenças carcinogênicas (WHO, UNICEF, 2000).

REIFF(1987), *apud* FAO (1996) descreveu os impactos da agricultura na saúde em países em desenvolvimento:

- Modificações no ambiente resulta em aumento de vetores de doenças, como por exemplo: mosquitos;
- Contaminação da água por pesticidas e fertilizantes;
- Contaminação microbiológica de plantações destinadas à alimentação por lixívia de áreas contaminadas ou, irrigação com água contaminada;
- Contaminação de plantações com produtos químicos tóxicos;

De acordo com os dados da Organização Mundial de Saúde, ocorrem aproximadamente 4 bilhões de casos de diarreia a cada ano no mundo, causando 2,2 milhões de mortes de crianças; 10% da população mundial estão infectadas por verminoses; 200 milhões de pessoas no mundo são infectadas por esquistossomose (WHO, UNICEF, 2000).

Instalações sanitárias adequadas são medidas preventivas para interromper a transmissão de muitas doenças provenientes de contaminação fecal e prevenir a contaminação da água e solo. Fornecimento de quantidade de água adequada para promover a higiene são também medidas complementares de proteção à saúde.

BRANCO (1999) sugere a construção de barragens em vales encaixados, com bastante declive para diminuir áreas inundadas e, em áreas agrícolas irrigadas, umedecer a

área, mas sem que haja empocamento permanente. Com estas medidas preventivas, endemias tropicais como esquistossomose, dengue e malária poderiam ser diminuídas.

Capítulo 4

4. Aspectos Institucionais Referentes a Água e a Qualidade

A crescente demanda do uso da água e sua conseqüente deterioração tem sido motivos de conflito entre os diversos setores usuários das águas e, em conseqüência dessa crise gerada, iniciaram-se discussões sobre o futuro das águas e sua melhor forma de gerenciamento.

No Brasil, os padrões e os critérios de qualidade das águas são estabelecidos pela Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) no. 20 de 18 de julho de 1986, que estabelece a classificação das águas doces, salobras e salinas e os parâmetros físicos, químicos e biológicos.

Os Estados brasileiros possuem Secretarias ou Coordenadorias de Meio Ambiente e legislações específicas para a proteção da qualidade de suas águas. O Estado de São Paulo conta com o apoio da Secretaria de Recursos Hídricos, Saneamento e Obras do Estado de São Paulo, que tem como função o planejamento e execução das políticas estaduais de recursos hídricos e de saneamento básico em todo o Estado.

A Tabela 6 apresenta o histórico das discussões sobre o gerenciamento dos recursos hídricos no Estado de São Paulo.

Tabela 6 - Histórico sobre o gerenciamento de recursos hídricos no Estado de São Paulo (SECRETARIA DE RECURSOS HÍDRICOS, 2000).

GERENCIAMENTO DE RECURSOS HÍDRICOS - SAO PAULO		
1983 – I Encontro Nacional de Órgãos Gestores e a descentralização do Departamento de Aguas e Energia Elétrica		
1985 – Criação de Diretorias de bacias Hidrográficas		
1987 – Criação do Conselho Estadual de Recursos Hídricos Decreto Estadual 27.576	Composto por órgãos e entidades governamentais do Estado	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Propor a política relativa aos recursos hídricos do Estado; ▪ Sistema Integrado de gerenciamento dos Recursos Hídricos – SIGRH; ▪ Plano Estadual de Recursos Hídricos – PERH.
1989 – Instituição do Sistema Integrado de Gerenciamento dos recursos Hídricos - SIGRH	Órgãos estaduais, municipais e sociedade civil.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Utilização racional das águas e prioridade para abastecimento às populações; ▪ Gestão descentralizada, participativa e integrada em relação aos demais recursos naturais e às peculiaridades da bacia hidrográfica; ▪ Aproveitamento múltiplo dos recursos hídricos e o rateio dos custos das obras.
1990 – Criação do Primeiro Plano Estadual de Recursos Hídricos	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Diagnóstico sobre uso e controle dos recursos Hídricos no Estado e os cenários de utilização, controle e recuperação com indicação dos programas necessários à sua implementação. 	
1991 – Lei 7.663 – Regulamentação da Constituição Estadual	Instituição do sistema integrado de gerenciamento de recursos hídricos, Conselho estadual de recursos hídricos e os comitês de bacias hidrográficas.	<p>Princípios:</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Gerenciamento integrado, descentralizado e participativo; ▪ Adoção da bacia hidrográfica como unidade físico-territorial de planejamento; ▪ Reconhecimento do recurso hídrico como um bem público de valor econômico, cuja utilização deve cobrada; ▪ Compatibilização do gerenciamento dos recursos hídricos com o desenvolvimento regional e com proteção do meio ambiente.
1993 – Criação do Conselho Estadual de Recursos Hídricos - CRH	Composto por 11 representantes de Secretarias de Estado, 11 representantes dos municípios e 11 representantes de entidades da sociedade civil relacionadas diretamente aos recursos hídricos.	Assegurar a participação paritária do Estado, Municípios e Sociedade Civil.
1993 – Instalação de 20 Comitês de Bacias nas 22 Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos – UGRH no Estado de São Paulo.		
1994/95 – Lei 9.034 - Plano Estadual de Recursos Hídricos		
Divisão do Estado de São Paulo em 22 Unidades Hidrográficas de Gerenciamento de Recursos Hídricos		
1997 – Lei 9.433 – Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Recursos Hídricos.		
1998 – Projeto de Lei no. 20 – Cobrança pela utilização dos recursos hídricos do domínio do Estado de São Paulo.		

Em 1992 foi realizada a Conferência das Nações Unidas sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento (CNUMAD), conhecida como ECO 92, no Rio de Janeiro em que participaram governos e instituições da sociedade civil de 179 países. A ECO 92 culminou com a criação da Agenda 21, um programa de ação baseado em um documento de 40 capítulos, uma tentativa em escala mundial de promover a mudança do padrão de desenvolvimento do próximo século enfatiza a urgência com que a água deve ser considerada pelos países membros das Nações Unidas (ECO, 1992).

O Capítulo 18: “Proteção da qualidade e do abastecimento da água: aplicação de métodos integrados para o desenvolvimento e gestão dos recursos hídricos”, em seu item 5 apresenta as propostas de programas para o setor de água doce, a saber:

- (a) Desenvolvimento e manejo integrado dos recursos hídricos;
- (b) Avaliação dos recursos hídricos;
- (c) Proteção dos recursos hídricos, da qualidade da água e dos ecossistemas aquáticos;
- (d) Abastecimento de água potável e saneamento;
- (e) Água e desenvolvimento urbano sustentável;
- (f) Água para produção sustentável de alimentos e desenvolvimento rural sustentável;
- (g) Impactos da mudança do clima sobre os recursos hídricos.

4.1. Manejo de Bacias Hidrográficas

O Brasil destaca-se pela sua grande descarga de água doce dos rios, com uma produção hídrica de $177.900 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ e $73.100 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ da Amazônia, representando 53% da produção de água doce do continente Sul Americano ($334.000 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$) e 12% do total mundial ($1.448.000 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$) (REBOUÇAS, 1999). Entretanto, a má distribuição, o manejo inadequado e as atividades antrópicas têm provocado a degradação dos recursos hídricos e gerando problemas de escassez de água em algumas regiões do Brasil. Portanto, fica evidente a necessidade de programas de gerenciamento dos recursos hídricos.

REBOUÇAS (1999) cita que se deve ter o conhecimento das características do espaço físico, das chuvas, descargas dos rios, os fatores ambientais, fatores sócio-culturais do uso e conservação da água para planejar ações e atenuar ou evitar, os efeitos da falta ou excesso de água.

Segundo sugestões de MOTA (2000), o manejo de bacias hidrográficas deve constar de:

- Macrozoneamento da bacia hidrográfica;

Mapeamento da bacia hidrográfica em diversas áreas, onde são propostas medidas para o uso do solo, dependendo das características ambientais de cada solo, como: habitação, área comercial, área industrial, área de uso agrícola e pecuária, lazer, preservação permanente e reflorestamento.

- Proteção de áreas especiais;

Algumas áreas devem ter restrições totais ou parciais de uso: áreas marginais aos recursos hídricos, área de recarga de aquífero, terrenos de encostas, áreas alagáveis ou de amortecimento de cheias, caminhos naturais de escoamento de águas, áreas de vegetação natural, estuários, manguezais e dunas.

- Faixas de proteção às margens de recursos hídricos;

Disciplinar o uso de terrenos situados às margens dos recursos hídricos para garantir a preservação da vegetação, que são importantes no controle de enchentes, na manutenção da drenagem das águas, no controle da erosão e assoreamento e na prevenção contra poluição dos mananciais

- Definições de usos e enquadramento dos recursos hídricos;

Estabelecer os usos múltiplos e fazer o enquadramento de acordo com a qualidade para qual o uso dos recursos hídricos é destinado.

- Programa de controle da poluição;

Implantação de sistemas de esgoto, coleta e tratamento dos resíduos domésticos, industriais e outros.

- Controle de parcelamento do solo;

Parcelar o solo de acordo com a topografia do terreno, à drenagem natural das águas, ao tipo de solo, à vegetação e, considerar a infra-estrutura sanitária existente como sistema de abastecimento de água e de esgoto sanitário.

- Plano diretor de drenagem.

Elaborar um plano diretor de drenagem contendo medidas preventivas e corretivas para garantir o adequado escoamento das águas.

Um outro item a ser incluído no manejo de bacias hidrográficas é a participação da população, citado por BURSZTYN (1994) como sendo uma prática cada vez mais aplicada no processo de avaliação de impactos ambientais, na definição da qualidade ambiental e na

determinação dos mecanismos de compensação dos danos sofridos. A autora cita ainda que a participação da sociedade na questão da preservação ambiental sensibiliza e estimula os órgãos governamentais a investir em programas de proteção ao meio ambiente.

A participação da sociedade na questão ambiental pode ser realizada pela divulgação do projeto na imprensa, discussão com representantes de associação de classe, sociedades, sindicatos e universidades, realização de seminários técnico-científicos abertos à comunidade; audiências públicas, etc. (TOMMASI, 1994).

Segundo REBOUÇAS (1999), para que ocorra um gerenciamento eficiente das águas é necessário que haja investimentos por parte do poder público para efetuar o controle e fiscalização das condições de uso e proteção; que as empresas de saneamento básico forneçam água com eficiência e qualidade, coletando e tratando esgotos de forma adequada; que se controle o uso e ocupação do solo urbano e rural; que a população tome consciência do problema da água e evite o desperdício de água.

Capítulo 5

5. Padrões de Qualidade da Água

Os padrões da qualidade da água são critérios numéricos quantitativos ou qualitativos de parâmetros que são fundamentais para a preservação do uso do corpo d'água. Estes padrões são usados para que se possa regulamentar e controlar os níveis de qualidade a serem mantidos num corpo d'água.

A Figura 6 mostra a evolução na quantidade de parâmetros regulamentadores da qualidade da água e o grande aumento nos últimos 20 anos.

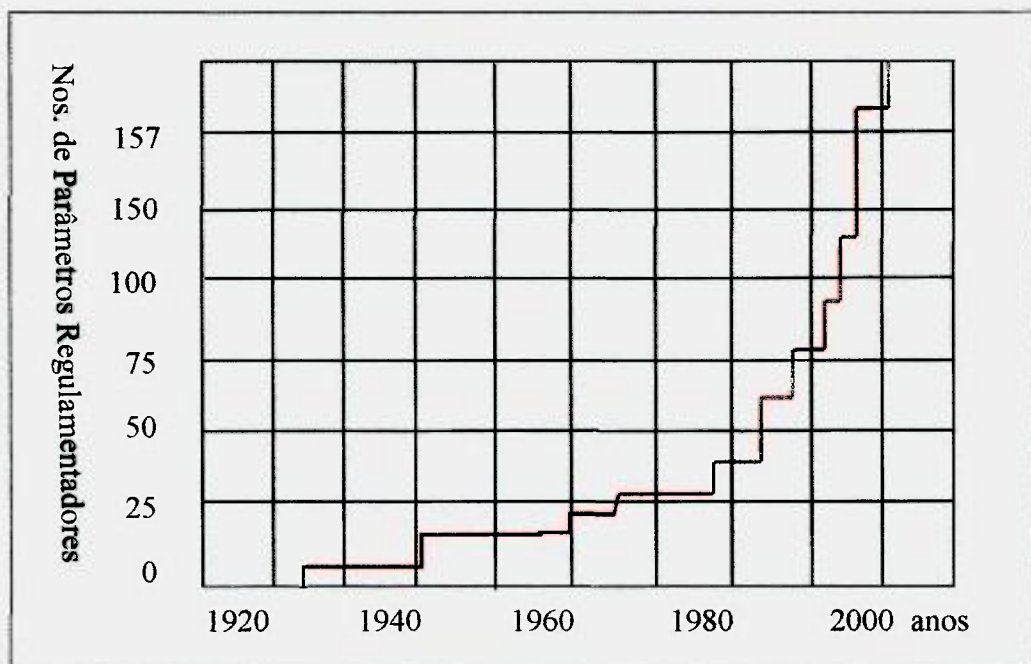


Figura 6 – Evolução da quantidade de parâmetros regulamentadores da qualidade da água (HESPANHOL, 1999, adaptado)

No Brasil, dependendo do uso, a resolução CONAMA no. 20 de 18/08/86, estabelece a quantificação e aplicação de padrões de qualidade, estabelece controle sobre 11 parâmetros indicadores de qualidade e mais 66 substâncias potencialmente prejudiciais (CETESB, 1995a).

As águas brasileiras são classificadas de acordo com o uso a que estão destinadas. As águas doces podem ser divididas em 5 classes, as águas salinas em 2 classes e as águas salobras em 2 classes. A separação em águas doces, salobras e salinas é feita de acordo com a concentração de sais existentes na água.

A seguir são mostradas a classificação das águas e a destinação destas águas, de acordo com a Resolução CONAMA 20:

- Águas doces: águas com salinidade igual ou inferior a 0,05%;
- Águas salobras: águas com salinidade variando entre 0,05% e 3%;
- Águas salinas: águas com salinidade igual ou superior a 3%.

Art. 3^o: No caso das águas da Classe Especial, o uso para abastecimento sem prévia desinfecção ficará vinculado a ausência de coliformes totais em qualquer amostra realizada.

Águas Doces

I – Classe Especial

- Ao abastecimento doméstico, sem prévia ou com simples desinfecção;
- À preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas.

Quanto aos coliformes totais, para água de classe especial, deverão estar ausentes em qualquer amostra destinadas para o uso de abastecimento sem prévia desinfecção.

II – Classe 1

- Ao abastecimento doméstico após tratamento simplificado;
- À proteção das comunidades aquáticas;
- À recreação de contato primário (natação, esqui aquático e mergulho);
- À irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rente ao solo e que sejam ingeridas cruas, sem remoção de película;
- À criação natural e/ou intensiva (aqüicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.

São estabelecidos as condições – virtualmente ausentes:

- Materiais flutuantes, inclusive espumas não naturais; óleos e graxas; substâncias que comuniquem gosto ou odor; substâncias que formem depósitos objetáveis.
- Quanto aos coliformes: as águas utilizadas para a irrigação de hortaliças ou plantas frutíferas que se desenvolvam rentes ao solo e que são consumidas cruas, sem remoção de casca ou película, não devem ser poluídas por excrementos humanos, ressaltando-se a necessidade de inspeções sanitárias periódicas. Para os demais usos, não deverá ser excedido um limite de 200 coliformes fecais por 100 mililitros em 80% ou mais de pelo menos 5 amostras mensais colhidas em qualquer mês; no caso de não houver na região meios disponíveis para o exame de coliformes fecais, o índice limite será de 1.000 coliformes totais por 100 mililitros em 80% ou mais de pelo menos 5 amostras mensais colhidas em qualquer mês.

III – Classe 2

- Ao abastecimento doméstico após tratamento convencional;
- À proteção das comunidades aquáticas;
- À recreação de contato primário (natação, esqui aquático e mergulho);
- À irrigação de hortaliças e plantas frutíferas;
- À criação natural e/ou intensiva (aqüicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.
- Não é permitida a presença de corantes artificiais que não sejam removíveis por processo de coagulação, sedimentação e filtração convencionais.
- Quanto aos coliformes: não deverá ser excedido limite de 1.000 coliformes fecais por 100 mililitros em 80% ou mais de pelo menos 5 amostras mensais colhidas em qualquer mês; no caso de não haver, na região, meios disponíveis para o exame de coliformes fecais, o índice limite será de até 5.000 coliformes totais por 100 mililitros em 80% ou mais de pelo menos 5 amostras mensais colhidas em qualquer mês.

IV – Classe 3

- Ao abastecimento doméstico após tratamento convencional;
- À irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras;
- À dessedentação de animais.
- São estabelecidos as condições – virtualmente ausentes: materiais flutuantes, inclusive espumas não naturais; óleos e graxas; substâncias que comuniquem gosto ou odor; substâncias que formem depósitos objetáveis.

- Não é permitida a presença de corantes artificiais que não sejam removíveis por processo de coagulação, sedimentação e filtração convencionais.
- Número de coliformes fecais de até 4.000 por 100 mililitros em 80% ou mais de pelo menos 5 amostras mensais colhidas em qualquer mês; no caso de não haver, na região, meios disponíveis para o exame de coliformes fecais, o índice limite será de até 20.000 coliformes totais por 100 mililitros em 80% ou mais de pelo menos 5 amostras mensais colhidas em qualquer mês.

V – Classe 4

- À navegação;
- À harmonia paisagística;
- Aos usos menos exigentes.

Águas Salinas

VI – Classe 5

- À recreação de contato primário;
- À proteção das comunidades aquáticas;
- À criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.

VII – Classe 6

- À navegação comercial;
- À harmonia paisagística;
- À recreação de contato secundário.

Águas Salobras

VIII – Classe 7

- À recreação de contato primário;
- À proteção das comunidades aquáticas;
- À criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.

IX – Classe 8

- À navegação comercial;
- À harmonia paisagística;
- À recreação de contato secundário.

A Tabela 7 mostra os valores máximos permissíveis para as substâncias potencialmente prejudiciais para as águas de rios de classe 1, 2 e 3 (Resolução CONAMA 20).

Tabela 7 - Valores máximos permissíveis para as substâncias potencialmente prejudiciais para as águas de rios de classe 1, 2 e 3 (Resolução CONAMA 20) (CETESB, 1995a).

Substâncias potencialmente prejudiciais. (teores máximos)	Classe 1 (mg L ⁻¹)	Classe 2 (mg L ⁻¹)	Classe 3 (mg L ⁻¹)
Alumínio	0,1	0,1	0,1
Amônia não ionizável	0,2 (NH ₃)	0,2 (NH ₃)	-
Arsênio	0,05	0,05	0,05
Bário	1,0	1,0	1,0
Berílio	0,1	0,1	0,1
Boro	0,75	0,75	0,75
Benzeno	0,01	0,01	0,01
Benzo-a-pireno	0,00001	0,00001	0,00001
Cádmio	0,001	0,001	0,01
Cianetos	0,01	0,01	0,2
Chumbo	0,03	0,03	0,05
Cloretos	250	250	250
Cloro residual	0,01	0,01	-
Cobalto	0,2	0,2	0,2
Cobre	0,02	0,02	0,5
Cromo Trivalente	0,5	0,5	0,5
Cromo Hexavalente	0,05	0,05	0,05
Estanho	2,0	2,0	2,0
Ferro Solúvel	0,3	0,3	5,0
Fluoretos	1,4	1,4	1,4
Fosfato Total	0,025	0,025	0,025
Lítio	2,5	2,5	2,5
Manganês	0,1	0,1	0,5
Mercúrio	0,0002	0,0002	0,002
Níquel	0,025	0,025	0,025
Nitrato	10 (N)	10 (N)	10 (N)
Nitrito	1,0 (N)	1,0 (N)	1,0 (N)
Nitrogênio amoniacal	-	-	1,0
Prata	0,01	0,01	0,05
Selênio	0,01	0,01	0,01
Sólidos dissolvidos totais	500	500	500
Substâncias tensoativas reagem c/ azul de metileno	que 0,5 (LAS)	0,5 (LAS)	0,5 (LAS)
Sulfatos	250	250	250
Sulfetos (como H ₂ S não)	0,002 (S)	0,002 (S)	0,3 (S)

dissociado)			
Urânio Total	0,02	0,02	0,02
Vanádio	0,1	0,1	0,01
Zinco	0,18	0,18	5
	($\mu\text{g L}^{-1}$)	($\mu\text{g L}^{-1}$)	($\mu\text{g L}^{-1}$)
Aldrin	0,01	0,01	0,03
Bifenilas Policloradas	0,001	0,001	0,001
Carbamatos Totais em Paration e compostos organofosforados	10,0	10,0	100,0
Carbaril	0,02	0,02	70,0
Clordano	0,04	0,04	0,3
2,4 -D	4,0	4,0	20
DDT	0,002	0,002	1,0
Demeton	0,1	0,1	14,0
1,2 - Dicloroetano	10	10	10,0
1,1 - Dicloroetano	0,3	0,3	0,3
Dieldrin	0,005	0,005	0,03
Dodecacloro + Nonacloro	0,001	0,001	0,001
Endossulfan	0,056	0,056	150
Endrin	0,004	0,004	0,2
Fenól	0,001	0,001	0,3
Gution	0,005	0,005	0,005
Heptacloro	0,01	0,01	0,1
Heptacloro epóxido	0,01	0,01	0,1
Lindano (gama-BHC)	0,02	0,02	3,0
Malation	0,1	0,1	100,0
Metoxicloro	0,03	0,03	30,0
Paration	0,04	0,04	35,0
Pentaclorofenol	10		0,01
2,4,5-T	2,0	2,0	2,0
Tetracloroetano	-	-	10,0
Tetracloroeto de carbono	-	-	3,0
2,4,6-Triclorofenol	-	-	10,0
Toxafeno	0,01	0,01	5,0
2,4,5-TP	10,0	10,0	10,0
DBO 5 dias a 20 °C até:	3 mg L ⁻¹ O ₂	5 mg L ⁻¹ O ₂	10 mg L ⁻¹ O ₂
OD	> 6 mg L ⁻¹ O ₂	> 5 mg L ⁻¹ O ₂	> 4 mg L ⁻¹ O ₂
Turbidez até:	40 UNT	100 UNT	100 UNT
Cor	Cor natural mgPt L ⁻¹	Até 75 mgPt L ⁻¹	Até 75 mgPt L ⁻¹
pH	6,0 a 9,0	6,0 a 9,0	6,0 a 9,0

Os órgãos estaduais de controle do meio ambiente fazem o enquadramento das águas estaduais, de acordo com os níveis de qualidade, para que possa atender as necessidades da comunidade (CETESB, 1999).

Os Índices de Qualidade da Água (IQA) são utilizados para se verificar a qualidade da água, podendo-se avaliar a evolução da qualidade ao longo do tempo e, permitindo fazer comparação entre os diferentes corpos d'água. O valor do IQA varia de zero a 100, sendo que quanto maior o valor do IQA, melhor é a qualidade da água. Estes índices estão associados ao uso a que se destina o corpo d'água.

O IQA utilizado para se avaliar as águas brutas para a produção de água potável, leva em consideração 9 parâmetros de qualidade da água:

- Temperatura;
- Oxigênio dissolvido;
- Demanda bioquímica de oxigênio;
- pH;
- Número de coliformes;
- Nitrogênio total;
- Fósforo total;
- Turbidez;
- Resíduo (ou sólidos) total.

O padrão de qualidade da água para consumo humano (padrão de potabilidade) é estabelecido pelo Ministério da Saúde. Este padrão tem a função específica de proteger a saúde humana. É utilizado para águas já tratadas, que são distribuídas pelos sistemas urbanos de abastecimento de água e em locais onde se faz o consumo direto da água, como fontes por exemplo.

O padrão estabelece requisitos de características físicas e organolépticas, características bacteriológicas para controle de organismos patogênicos e também limites de radioatividade (Portaria no. 36/MS/90 e Portaria no. 1469/MS/00).

No momento, a Fundação Nacional de Saúde concluiu a revisão da Portaria 36. Com esta revisão as empresas de abastecimento de água são obrigadas a emitir um relatório

anual sobre a qualidade da água consumida para a população e facilitar o acesso a essas informações.

A revisão da Portaria 36 passou por uma avaliação da Comissão Intergestores Tripartite, formada por representantes das três esferas do governo: União, Estados e Municípios e depois encaminhada para a aprovação do Ministério da Saúde. Esta proposta de revisão foi aprovada como Portaria no. 1469, de 29 de Dezembro de 2000 e republicada nas seguintes datas: 02/01/2001 e 10/01/2000 que “Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências” (DIÁRIO OFICIAL, 2000)

Na Tabela 8 estão descritos os valores máximos permitidos pelas legislações dos Estados Unidos e pela legislação brasileira (Portaria 36) e os valores constantes da Portaria no. 1469/MS/00

Tabela 8 - Comparação dos valores dos Padrões de Potabilidade estabelecidos pela legislação dos Estados Unidos (EPA, 1995) e do Brasil, Portaria 36/MS/90 (antiga) e Portaria no. 1469/MS/00. vigente.

Parâmetro	Unidade	USA/EPA	Portaria 36/90 MS	Portaria 1469/00 MS – vigente
Físicos / organolépticos				
Turbidez	UT		1	5
pH		6,5-8,5	6,5-8,5	6,0-8,5
Inorgânicos				
Antimônio	mg L ⁻¹	0,006	-	0,005
Arsênio	mg L ⁻¹	0,05	0,05	0,01
Bário	mg L ⁻¹	2	1	0,7
Berílio	mg L ⁻¹	0,004	-	-
Cádmio	mg L ⁻¹	0,005	0,005	0,005
Chumbo	mg L ⁻¹	0,015	0,05	0,01
Cianetos	mg L ⁻¹	0,2	0,1	0,07
Cromo total	mg L ⁻¹	0,05	0,05	0,05
Cloro residual				
Fluoretos	mg L ⁻¹	4,0	6,0-1,7	1,5
Mercúrio	mg L ⁻¹	0,002	0,001	0,001
Nitrato	mg L ⁻¹	10	10	10
Nitrito	mg L ⁻¹	1	-	1
Nitrato/nitrito	mg L ⁻¹	10	-	-
Prata	mg L ⁻¹	0,1	0,05	
Selênio	mg L ⁻¹	0,05	0,01	0,01
Tálio	mg L ⁻¹	0,002	-	-
Orgânicos Voláteis				
Benzeno	µg L ⁻¹	5	10	5
Cloreto de vinila	µg L ⁻¹	2	-	2
Clorobenzeno	µg L ⁻¹	100	-	-
p-Diclorobenzeno	µg L ⁻¹	75	-	-
o-diclorobenzeno	µg L ⁻¹	600	-	-
1,1-Dicloroetileno	µg L ⁻¹	7	-	-
c-1,12-Dicloroetileno	µg L ⁻¹	7	-	-
t-1,2-Dicloroetileno	µg L ⁻¹	100	-	-
1,1-Dicloroetano	µg L ⁻¹	-	0,3	30
1,2-Dicloroetano	µg L ⁻¹	5	10	10
Diclorometano	µg L ⁻¹	5	-	20
1,2-Dicloropropano	µg L ⁻¹	5	--	-
Estireno	µg L ⁻¹	100	-	20
Etilbenzeno	µg L ⁻¹	700	-	-
Tetracloroeto de carbono	µg L ⁻¹	5	3	2
tetracloroetano	µg L ⁻¹	-	10	40
tricloroetano	µg L ⁻¹	-	30	70
Tricloroetileno	µg L ⁻¹	5	-	-
triclorobenzeno	µg L ⁻¹	70	-	20
1,1,1-tricloroetano	µg L ⁻¹	200	-	-

Orgânicos sintéticos	$\mu\text{g L}^{-1}$			
Acrilamida	$\mu\text{g L}^{-1}$	-	-	0,5
Aldicarb	$\mu\text{g L}^{-1}$	3	-	-
Aldicarb sulfóxido	$\mu\text{g L}^{-1}$	4	-	-
Aldicarb sulfona	$\mu\text{g L}^{-1}$	3	-	-
Aldrin e Endrin	$\mu\text{g L}^{-1}$	-	0,03	0,03
Alaclor	$\mu\text{g L}^{-1}$	2	-	20
Atrazina	$\mu\text{g L}^{-1}$	3	-	2
Benzo(a)pireno	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,2	0,01	-
Bentazona	$\mu\text{g L}^{-1}$	-	-	300
Carbofuran	$\mu\text{g L}^{-1}$	40	-	-
Cianotoxiana	$\mu\text{g L}^{-1}$	-	-	1
Clordano	$\mu\text{g L}^{-1}$	2	0,3	0,2
Clorofenol	$\mu\text{g L}^{-1}$	-	-	-
DDT (p-p'DDT; op'DDT; pp'DDE; op'DDE)	$\mu\text{g L}^{-1}$	-	1	2
2,4 D	$\mu\text{g L}^{-1}$	70	100	30
Dibromocloropropano (DBCP)	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,2	-	-
Dibromoetileno (EDB)	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,05	-	-
Di(2-etilexil)adipato	$\mu\text{g L}^{-1}$	400	-	-
Di(2-etilexil)ftalato	$\mu\text{g L}^{-1}$	6	-	-
Dinoseb	$\mu\text{g L}^{-1}$	7	-	-
Diquat	$\mu\text{g L}^{-1}$	20	-	-
Endotal	$\mu\text{g L}^{-1}$	100	-	-
Endrin	$\mu\text{g L}^{-1}$	2	0,2	-
Endossulfan	$\mu\text{g L}^{-1}$	-	-	20
Heptaclor	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,4	-	-
Heptaclor epóxido	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,2	-	-
Heptaclor + heptaclor epóxido	$\mu\text{g L}^{-1}$	-	0,1	0,1
Hexaclorociclopentadieno	$\mu\text{g L}^{-1}$	50	-	-
Glifosato	$\mu\text{g L}^{-1}$	700	-	500
Lindano	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,2	3	2
Metolacloro	$\mu\text{g L}^{-1}$	-	-	10
Metoxicloro	$\mu\text{g L}^{-1}$	40	30	20
Molinato	$\mu\text{g L}^{-1}$	-	-	6
Oxamyl	$\mu\text{g L}^{-1}$	200	-	-
PCB (Decaclorobifenila)	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,5	-	-
Pendimetalina	$\mu\text{g L}^{-1}$	-	-	20
Pentaclorofenol	$\mu\text{g L}^{-1}$	1	10	9
Picloran	$\mu\text{g L}^{-1}$	500	-	-
Permetrin	$\mu\text{g L}^{-1}$	-	-	20
Propanil	$\mu\text{g L}^{-1}$	-	-	20
Simazina	$\mu\text{g L}^{-1}$	4	-	2
Toxafeno	$\mu\text{g L}^{-1}$	3,0	5,0	-
Trifluralina	$\mu\text{g L}^{-1}$	-	-	20
2,3,7,8-TCDD (Dioxina)	$\mu\text{g L}^{-1}$	3×10^{-7}	-	-
2,4,5-TP	$\mu\text{g L}^{-1}$	50	-	-

Desinfetantes				
Bromato	mg L ⁻¹	-	-	0,025
Clorito	mg L ⁻¹	-	-	0,2
Cloro livre	mg L ⁻¹	-	-	5
Monocloramina	mg L ⁻¹	-	-	3
2,4,6-Tricloro fenol	mg L ⁻¹	-	-	0,2
Trihalometanos	µg L ⁻¹	0,10	100	0,1
Afetam a qualidade organoléptica				
Alumínio	mg L ⁻¹	-	0,2	0,2
Amônia (como NH ₃)	mg L ⁻¹	-	-	1,5
Cloretos	mg L ⁻¹	250	250	250
Detergentes	mg L ⁻¹	-	0,2	-
Cobre	mg L ⁻¹	1	1	2
Dureza	mg L ⁻¹	-	500	500
	CaCO ₃			
Etilbenzeno	mg L ⁻¹	-	-	0,2
Ferro	mg L ⁻¹	0,3	0,3	0,3
Manganês	mg L ⁻¹	0,05	0,1	0,1
Monoclorobenzeno	mg L ⁻¹	-	-	0,12
Sódio	mg L ⁻¹	20	-	200
Sólidos dissolvidos totais	mg L ⁻¹	500	1000	1000
Sólidos totais	mg L ⁻¹			
Sulfatos	mg L ⁻¹	250	400	250
Sulfeto de hidrogênio	mg L ⁻¹	-	-	0,05
Tolueno	mg L ⁻¹	1	-	0,17
Zinco	mg L ⁻¹	5	5	5
Xileno	mg L ⁻¹	10	-	0,3
Radioativos				
Radioatividade alfa global	Bq L ⁻¹	-	0,1	0,1
Radioatividade beta total	Bq L ⁻¹	-	1,0	1,0

Capítulo 6

6. Revisão Bibliográfica – Avaliação da Qualidade Ambiental de Ecossistemas Aquáticos

Uma bacia hidrográfica é definida como uma área geográfica com caimento superficial para determinada secção transversal de um curso d'água. Normalmente a bacia é constituída por um recurso hídrico principal, formado pelos seus afluentes, formando as sub-bacias (GARCEZ, 1967).

Segundo MOTA (2000), no manejo de bacias hidrográficas é imprescindível que se realize um diagnóstico ambiental completo incluindo o levantamento da bacia hidrográfica: características do meio físico, características do meio biótico, o meio antrópico e a qualidade ambiental existente. O autor cita que a qualidade ambiental deve incluir os seguintes itens: identificação das principais fontes poluidoras, estimativa das cargas poluidoras e a qualidade da água dos recursos hídricos.

A seguir são citados alguns estudos sobre a qualidade ambiental de rios e de bacias hidrográficas.

Em 1991 foi iniciado nos Estados Unidos um programa de avaliação da qualidade de rios e aquíferos denominado NAWQA – *National Water-Quality Assessment*. O programa NAWQA está sendo realizado pela USGS (*U. S. Geological Survey*) e *U. S. Department of the Interior*, abrange aproximadamente metade dos Estados Unidos e inclui 70% das fontes destinadas ao abastecimento público e cobre mais de 50 dos maiores rios e aquíferos dos Estados Unidos. A principal meta do programa é fazer um banco de dados das condições da qualidade da água e entender os fatores que afetam as condições da qualidade da água regionalmente e nacionalmente (BERNDT *et al*, 1998).

Em relação aos pesticidas, o programa está fornecendo subsídios para a USEPA (Agência de Proteção Ambiental Americana) implementar as novas leis que regulam o uso de pesticidas nos Estados Unidos. Dentre as unidades estudadas pelo programa NAWQA, destacam-se os estudos realizados na Geórgia, Alabama e Florida no período de 1992 a 1995 nas bacias dos Rios *Apalachicola*, *Chattahoochee* e *Flint* (FRICK *et al*, 1998).

FRICK *et al* (1998) estudaram as bacia dos rios *Apalachicola*, *Chattahoochee* e *Flint*. A bacia cobre aproximadamente uma área de 20.000 milhas quadradas abrangendo as regiões de *Blue Ridge*, *Piedmont* e as províncias de *Coastal Plain*. Os rios *Chattahoochee* e *Flint* convergem para o lago *Seminole* para formar o Rio *Apalachicola*, que deságua na Baía de *Apalachicola* e no Golfo do México. Foram monitorados sólidos dissolvidos, radônio, fósforo, nitrito, nitrato, amônia, 20 herbicidas, 9 inseticidas, 29 compostos orgânicos voláteis, 9 metais em águas superficiais, águas subterrâneas e sedimento; 16 compostos orgânicos semi-voláteis, 17 compostos organoclorados em águas superficiais, águas subterrâneas, sedimentos e em tecidos de peixes. Estudou-se o uso e ocupação do solo e suas influências na qualidade da água. O estudo conclui que o aumento de áreas urbanas aumenta a concentração de nutrientes, pesticidas, elementos traços e compostos orgânicos, contribuindo para queda da qualidade da água dos rios estudados.

GOBBI *et al* (1999) avaliaram as características físico-químicas da água do Rio Marau, localizado no Rio Grande do Sul, sul do Brasil, objetivando a classificação do rio segundo a legislação brasileira. Foram selecionados 12 pontos de coleta ao longo do rio em uma extensão de aproximadamente 60 Km e, 2 pontos de coleta em 2 arroios afluentes (Arroio Sesteada e Arroio Sem Nome). Os pontos de coleta incluem áreas rurais e urbanas, num período de 36 meses, de 1994 a 1996, com coletas mensais. Os parâmetros determinados foram: pH, condutividade, turbidez, demanda biológica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), oxigênio dissolvido, nitrito, cloreto, dureza, cálcio, magnésio, sódio, potássio, alcalinidade, óleos e graxas, sulfato, sólidos totais e temperatura. O estudo mostrou que o Arroio Sem Nome é o principal poluidor do Rio Marau, recebendo uma grande carga de matéria orgânica de origem industrial de esgoto doméstico.

PERONA *et al* (1999) avaliaram as mudanças espacial e temporal na qualidade da água do Rio *Alberche* na Espanha. A área de estudo está localizada na região central da península Ibérica, próximo a Madrid, cujas principais atividades humanas são a agricultura, recreação e uso de residências de veraneio, que geram esgoto, principalmente detergentes, que são lançados no rio apenas com um tratamento parcial. Estudaram os parâmetros físico-químicos, nutrientes, alcalinidade, cálcio, sulfato e cloreto. Verificaram duas áreas distintas ao longo do rio. Uma área com pouca ocupação humana com baixa concentração de nutrientes e outra área com altos níveis de fosfato e nitrogênio orgânico dissolvido durante o verão, quando aumenta a população das residências de veraneio.

CARVALHO *et al* (2000) estudaram a influência da atividade agropecuária nas microbacias do Ribeirão do Onça e do Ribeirão do Feijão, na região de São Carlos, oeste do Estado de São Paulo. Os dois ribeirões são tributários do Rio Jacaré-Guaçu, afluente da Bacia Hidrográfica do Médio Tietê. As coletas foram realizadas sazonalmente, com duas amostragens no verão e duas amostragens no inverno. Calculou-se o Índice da Qualidade da Água (IQA) com os seguintes parâmetros: oxigênio dissolvido, coliformes fecais, pH, nitrogênio total, fósforo total, temperatura, turbidez e resíduo total. A avaliação microbiológica foi realizada pela contagem de coliformes totais e fecais. Verificou-se uma variação sazonal da qualidade da água, com melhoria da qualidade durante o inverno. Durante o período de chuvas ocorreu um aumento do pH no Ribeirão do Onça e, a vegetação ao redor dos rios funciona como camada protetora do solo.

Em 1994 iniciou-se na Grã-Bretanha o programa LOIS (*Land Ocean Interaction Study*) (NEAL *et al.*, 1998) com o objetivo de estudar as influências dos centros populacionais, agricultura e indústria nos rios que deságuam no Mar do Norte. Esse programa conta com a colaboração de universidades da Inglaterra e agências ambientais da Inglaterra, País de Gales e Escócia. Dentre os trabalhos realizados no programa LOIS destacam-se:

NEAL *et al* (2000a) estudaram o Rio *Tamisa*, na região de *Oxford* no período da primavera de 1997 a primavera de 1999 e os parâmetros estudados foram pH, alcalinidade, oxigênio dissolvido, condutividade, clorofila, fluxo e metais (maiores, menores e níveis de traços) e herbicidas (Clortoluron, Diuron, Isoproturon, Mecoprop, MCPA, MCPB, 2,4-D, Atrazina, Simazina e Propazina) em água e sedimento. O estudo concluiu que as concentrações dos ânions, sódio, potássio, fósforo reativo solúvel e alguns elementos traços como boro, antimônio, arsênio e molibdênio diminuem com o aumento do fluxo do rio. Para o nitrato, herbicidas e alguns elementos traços associados com material particulado o comportamento é inverso: a concentração aumenta com o aumento do fluxo do rio.

NEAL *et al* (2000b) avaliaram a qualidade do Rio *Wear*, localizado na região nordeste da Inglaterra, com a bacia de aproximadamente 1044 Km² de área e é influenciada por atividade mineira de chumbo e zinco. Foram estudados os seguintes parâmetros: pH, alcalinidade, oxigênio dissolvido, condutividade, fluxo e metais (maiores, menores e níveis de traços), sólidos em suspensão, detergentes não iônicos, clorofila e os

pesticidas clorados (aldrin e gama-HCB). Neste estudo foi verificada a grande influência do fluxo do rio: em épocas de fluxo maior a concentração da maior parte dos íons diminui, provocada pelo efeito da diluição. Ferro, alumínio, bário, berílio, cádmio e os lantanídeos apresentaram altas concentrações em condições de fluxo elevado.

NEAL *et al* (2000c) estudaram a qualidade do Rio *Pang*, um tributário do Rio *Tamisa*, localizado no sul da Inglaterra, com aproximadamente 25 Km de comprimento e a bacia com uma área de aproximadamente 171 Km², com influências de áreas agrícolas. Foram estudados pH, alcalinidade, nitrito, nitrato, amônio, silício, fósforo, cálcio, carbono orgânico dissolvido, clorofila e boro. As amostragens foram realizadas em 4 pontos ao longo do Rio *Pang*: *Upper Pang*, *Blue Pool*, *Bradfield* e *Tidmarsh* no período de julho de 1997 a fevereiro de 1999. Verificou-se que a prática da agricultura aumentou os níveis de nutrientes (nitrato e fósforo). Os níveis de dióxido de carbono são altos nas águas subterrâneas e os níveis de sílica dissolvida diminuíram durante o início da primavera.

NEAL *et al* (2000d) estudaram a qualidade da água de *Great Ouse*. *Great Ouse* representa uma das maiores bacias da Grã-Bretanha com uma área de aproximadamente 8.600 Km², com uma população de aproximadamente 1.600.000 pessoas, resultando em descarga de mais de 500 estações de tratamento industrial. Trata-se de uma área essencialmente rural, com domínio de uma agricultura intensiva. Os parâmetros analisados foram: pH, alcalinidade, condutividade; elementos traços: boro, bário, ferro, manganês, estrôncio, alumínio, arsênio, cobalto, crômio, cobre, lítio, molibdênio, níquel, chumbo, rubídio, escândio, zinco, sódio, potássio, cálcio, magnésio, amônio; ânions: cloreto, sulfato, nitrato, nitrito, bicarbonato. Para o fósforo, foram feitas várias medidas: fósforo reativo solúvel; fósforo dissolvido total: uma combinação de inorgânico monomérico dissolvido, inorgânico polimérico hidrolisável dissolvido e fósforo orgânico; fósforo total: total dissolvido mais particulado; e os herbicidas: simazina, atrazina, isoproturon, diuron, mecoprop e 2,4-D. As amostragens foram realizadas no ano de 1997 e, para o tratamento dos dados, foi utilizada a análise estatística multivariada. Dentre os pesticidas estudados somente isoproturon mostrou variação sazonal com concentrações altas durante o inverno e início da primavera e, comportamento similar foi verificado também para o nitrato. Simazina, atrazina, diuron e 2,4-D apresentaram concentrações uniformes durante o ano, com diminuição da concentração no mês de dezembro. A concentração de ferro aumentou com o aumento do fluxo do rio. A descarga de esgoto mostrou ser a principal responsável

pelo aumento das concentrações de sódio, potássio, cloreto, sulfato, boro, lítio e fósforo e, estrôncio, alcalinidade, bário e urânio mostraram ser provenientes de água subterrânea.

No Estado de São Paulo, a CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo) avalia a qualidade das águas interiores desde 1974 com 47 pontos de coleta de amostras. Atualmente, com a ampliação d rede de monitoramento, a Cetesb conta com 135 pontos de amostragem. Os principais parâmetros monitorados continuamente são: pH, oxigênio dissolvido, condutividade, turbidez, potencial redox, temperatura e absorção da matéria orgânica no ultravioleta e, a partir de 1999 foram incluídos parâmetros microbiológicos nos pontos destinados ao abastecimento público. A partir julho de 1990 a Cetesb iniciou um programa de monitoramento de águas subterrâneas avaliando 76 poços tubulares profundos no Estado de São Paulo (CETESB, 1994).

Capítulo 7

7. Metodologias Utilizadas

Como o interesse principal do trabalho visa um programa de monitoramento ambiental que inclui diagnóstico e prognóstico ambiental em áreas de captação realizando um banco de dados da qualidade da água e sedimentos nas áreas de captação e entender os fatores que afetam essa qualidade, foram utilizadas como ferramentas as seguintes metodologias:

- (a) Desenvolvimento da metodologia analítica para a determinação dos compostos orgânicos e dos pesticidas organoclorados por cromatografia gasosa associada à espectrometria de massas em água (bruta e tratada) e no sedimento.
- (b) Inventário das culturas e dos agroquímicos mais utilizados na região em estudo e o mapeamento das principais culturas e épocas de plantio.
- (c) Avaliação da contribuição das atividades agrícolas, pastoril, industrial e urbana no sistema estudado, com a utilização dos parâmetros físico-químicos, microbiológicos, metais e orgânicos, na água e no sedimento:
 - Determinação de herbicidas e inseticidas (aldicarb, simazina, carbofuran, carbaryl, atrazina e trifluralin) por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC);
 - Avaliação da toxicidade crônica do sedimento com teste com organismos vivos (*Hyalella azteca*);
 - Determinação de metais (majoritários, minoritários e níveis de traço) por espectrometria de emissão com fonte de plasma induzido (ICP/OES);
 - Determinação de 8 pesticidas organoclorados (aldrin, endrin, lindano, heptaclor, o, p'DDE, o,p'DDT, metoxicloro e dieldrin) por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GCMS);
 - Identificação de compostos orgânicos no sedimento por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GCMS).
- (d) Utilização de Sistema de Informação Geográfica – SIG, para auxiliar na avaliação de risco.
- (e) Utilização de uma matriz de risco para avaliação do risco de contaminação das áreas estudadas.

7.1 - Coleta de amostras de água e sedimento

As amostras de água e sedimento foram coletadas de acordo com o Manual de coleta da Cetesb (CETESB, 1985). Foram coletadas amostras de água nos 13 pontos de amostragem (água bruta e sedimento) no período de junho de 1999 a junho de 2000, totalizando 5 campanhas (junho de 1999, setembro de 1999, fevereiro de 2000, abril de 2000 e junho de 2000).

As Figuras 6 e 7 mostram fotos ilustrativas dos pontos de coleta situados nas bacias dos rios Mogi-Guaçu e Pardo.

Para as análises dos compostos orgânicos no sedimento, foi realizada 1 campanha no mês de setembro de 1999 (período de seca). O sedimento foi coletado com auxílio de uma draga do tipo Ekman-Birge, com área igual a 22,5 cm².

As amostras de água para as análises de metais foram acidificadas no campo com ácido nítrico ultra-puro 1:1 até pH<2, em frasco de polietileno. As amostras de água para as análises dos pesticidas clorados foram armazenadas em frasco de vidro âmbar (CETESB, 1985).

As amostras de água destinadas às análises dos herbicidas foram preservadas com adição de solução tampão pH 3 e uma espátula (aproximadamente 80mg) de tiosulfato de sódio em frasco âmbar – 30mL de solução tampão para 1L de amostra de água (STANDARD METHODS, 1997; LEBRE, 2000).

Todas as amostras foram devidamente identificadas com o nome, local data e hora, mantidas refrigeradas em isopor com gelo para o transporte até o laboratório. Após a chegada no laboratório os frascos foram transferidos para os refrigeradores e mantidos a uma temperatura aproximada de 4 °C. e todas as análises foram realizadas em menos de 28 dias (STANDARD METHODS, 1997).

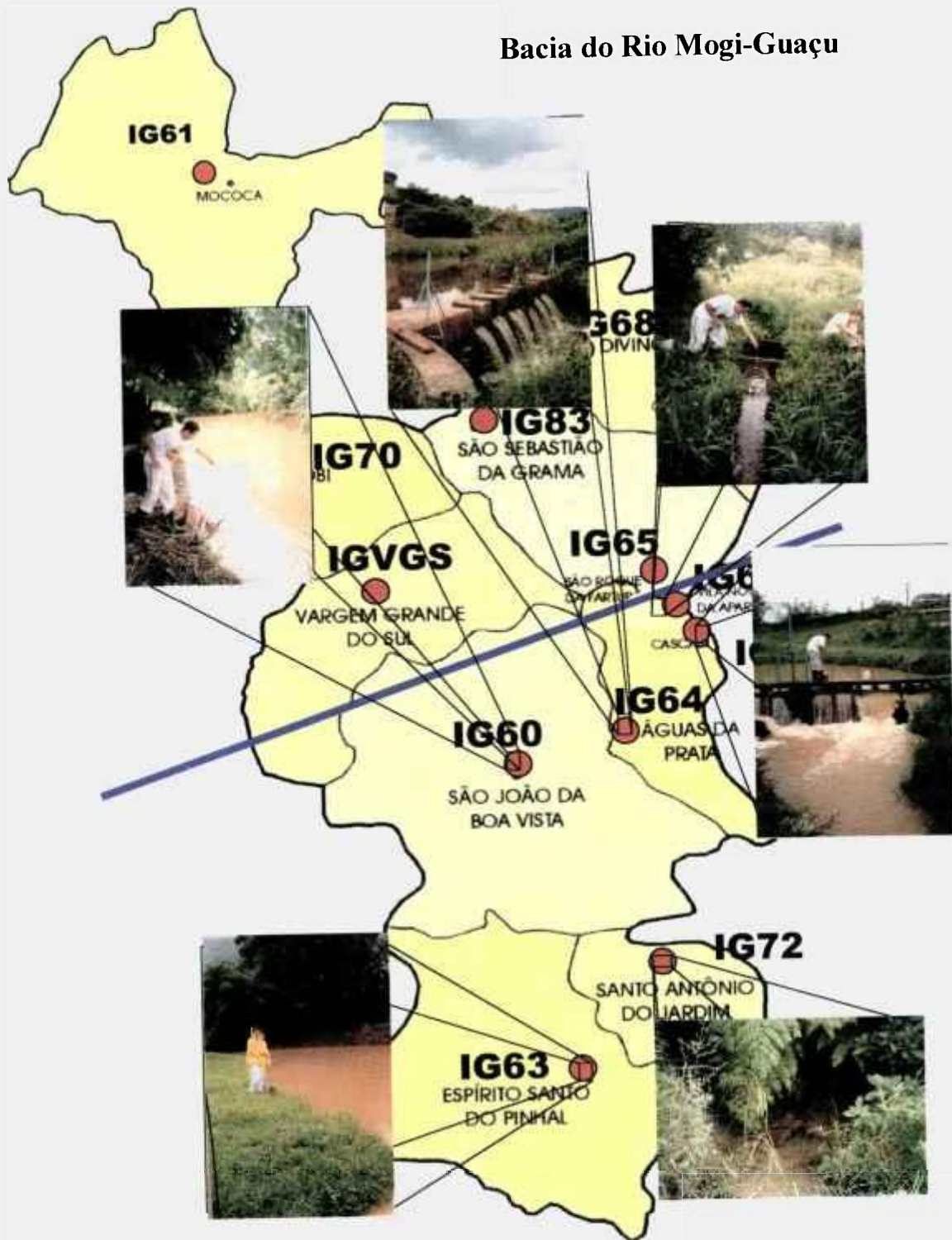


Figura 7 – Representação fotográfica dos pontos de coleta

Bacia do Rio Pardo

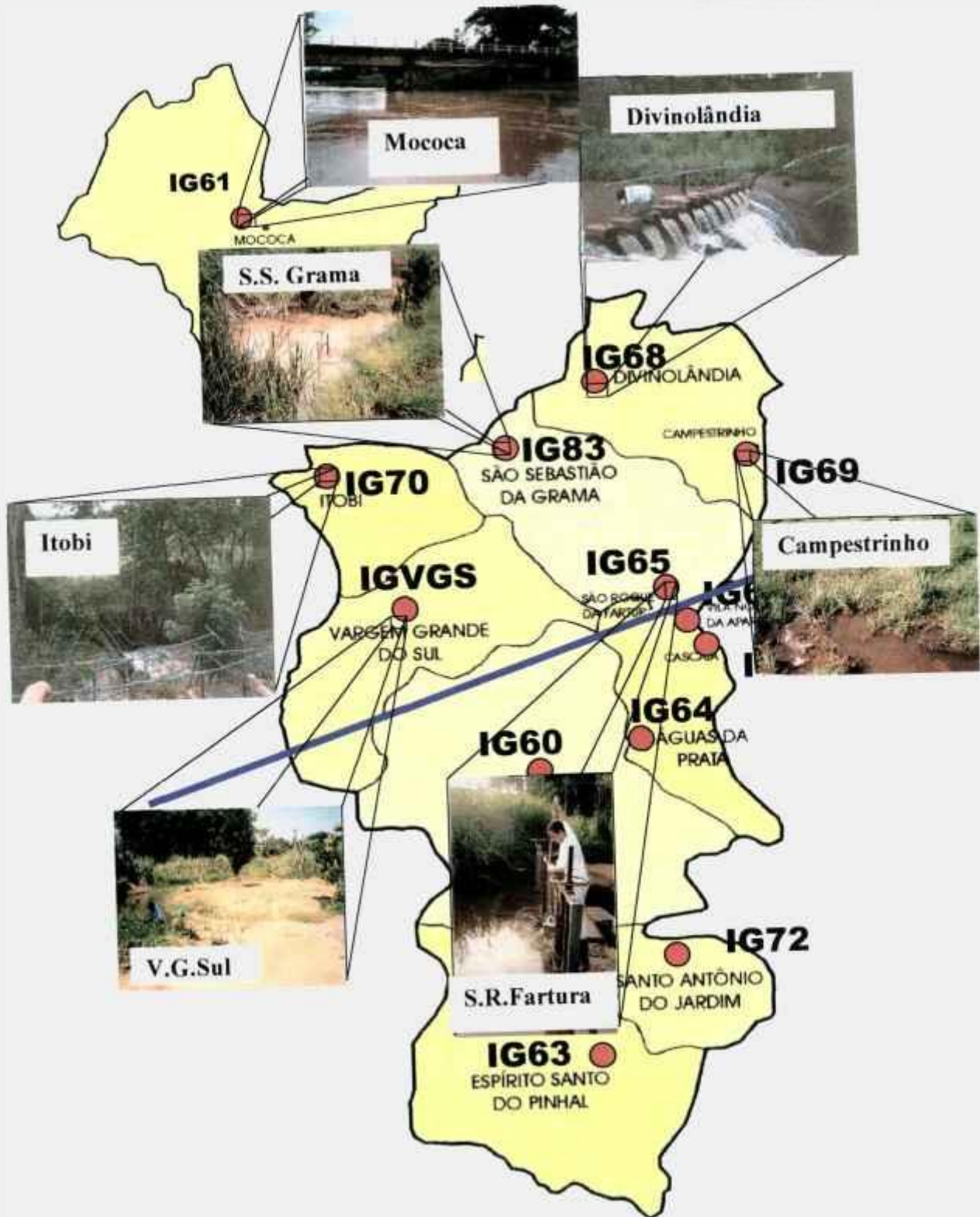


Figura 8 – Representação fotográfica dos pontos de coleta

7.2. Determinação de pesticidas organoclorados em água e sedimento por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GCMS)

A contaminação dos escassos recursos hídricos disponíveis por agrotóxicos tem mobilizado a comunidade científica a fim de se disciplinar o uso de pesticidas. A FAO recomenda a todos os países para introduzir um estatuto obrigatório para a proteção da saúde e do meio ambiente, submetendo as fábricas de agrotóxicos a descreverem a ação e formulação do ingrediente, caracterização toxicológica, propriedades toxicológicas, comportamento químico e destino no meio ambiente, métodos analíticos para detectar a ação do ingrediente e seus subprodutos, além de fornecer metodologias para a detecção de pesticidas espalhados na plantação e no meio ambiente através de análises de resíduos em águas subterrâneas e superficiais (BEITZ *et al*, 1994).

A análise de resíduo de pesticida é considerada uma especialização na química analítica. O estabelecimento de uma metodologia para a análise de resíduos de pesticidas organoclorados torna-se uma tarefa difícil quando uma grande quantidade de compostos pode ser encontrada em níveis de traços, em matrizes muito complexas, tais como águas naturais e sedimentos (ZUIN, 1997). Basicamente, a análise dos pesticidas organoclorados consiste dos seguintes passos:

- Extração dos analitos da matriz;
- Remoção dos interferentes que possam estar presentes (*clean-up*);
- Separação dos analitos e dos interferentes através da cromatografia gasosa e/ou cromatografia líquida;
- Detecção com detectores seletivos e sensíveis como: detector por captura de elétrons (ECD), detector por ionização de chama (FID) e detector por espectrometria de massas (MS);
- Quantificação por comparação da resposta do detector com padrões.

As técnicas analíticas instrumentais mais utilizadas, segundo métodos propostos pela EPA (*National Pesticide Survey – NPS*) e *United Standing*

Committee of Analysts (SCA) são citados na Tabela 9 (BARCELÓ, 1993; LEBRE, 2000).

Tabela 9– Técnicas analíticas aplicadas na análise dos grupos pesticidas em água.

Classe Pesticida	GC			HPLC		
	NPD	FPD	ECD	MS	UV	FL
Organoclorados	-	-	■ ▲		-	-
Organodossforados	■	▲			■	
Carbamatos					▲	■
Triazinas	■ ▲		■	■	■ ▲	
Piretróides			▲	▲ ■		
Nitroanilinas			■	■		

■ (EPA) ▲ (SCA)

No presente trabalho foi escolhida a técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GCMS) para a determinação dos compostos clorados por ser uma técnica que permite a identificação e quantificação e, pela disponibilidade do equipamento (GCMS) no laboratório de orgânica da Divisão. A seguir são citados alguns estudos de compostos clorados que utilizam como ferramenta a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas.

FINGLER *et al* (1994), mediram PCBs (bifenilas policloradas), organoclorados e clorofenóis em amostras de chuva e neve na cidade de Zagreb. PCBs e os organoclorados foram extraídos com hexano, clorofenóis foram extraídos por adsorção em coluna de C₁₈ em fase reversa. Todas as amostras foram analisadas em coluna capilar e cromatografia gasosa usando detector por captura de elétrons. Dibenzodioxinas policloradas (PCDD) e dibenzofuranos em chuva e neve foram confirmados por GC/MS. PCBs foram detectados em todas as águas em concentrações de 1 a 203 ng L⁻¹,

dos organoclorados, o γ -Hexaclorociclohexano foi detectado em todas as amostras como consequência do uso regular de Lindano no local. As concentrações de di, tri, tetra e pentaclorofenol na neve variaram de 11 a 527 ng L⁻¹ e na água de chuva, as concentrações variaram de 2 a 171 ng L⁻¹.

BIZIUK *et al* (1996), fizeram uma revisão da ocorrência e determinação de pesticidas em águas naturais e tratadas, onde são descritas as fontes de poluição, ocorrência dos pesticidas em águas superficiais, metodologias para determinação de pesticidas em água e agentes extratores (extração líquido-líquido), extração em fase sólida, sorbentes poliméricos e extração em fluido supercrítico).

BOYD-BOLAND *et al* (1996) determinaram 60 pesticidas organoclorados, organofosforados e organonitrogenados em águas e solos, utilizando microextração em fase sólida (SPME) e cromatografia gasosa acoplada com espectrômetro de massa. Extraíu-se os analitos da amostra com fibra de poliacrilato e polidimetilsiloxano em concentrações no intervalo de 0,1 a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$. A fibra foi introduzida em um tubo de aço inox e depois aquecida a 300 °C por 4 horas. Utilizou-se 4 mL da amostra de água e o solo foi extraído com adição de 4 mL de água em 0,5 g de solo. O método apresentou boa precisão e linearidade no intervalo de 0,1 a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$.

MURKHERJEE *et al* (1996) realizaram uma revisão de técnicas cromatográficas usadas em análises de resíduos de pesticidas clorados, abordando as técnicas de extração, clean-up e determinação e quantificação de resíduos de pesticidas clorados por cromatografia gasosa em diferentes substratos como leite, vegetais, cereais, água, solo e sedimento.

7.2.1. Cromatografia Gasosa / Espectrometria de Massas – GCMS (Gas Chromatography / Mass Spectrometry) – Considerações Gerais

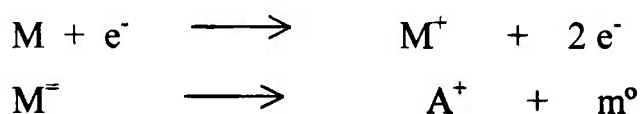
A união entre a cromatografia gasosa e a espectrometria de massas tem provado ser uma ferramenta indispensável em análises de compostos orgânicos em amostras ambientais (MURKHERJEE *et al* 1996).

O cromatógrafo gasoso no sistema GCMS tem a função de separar uma mistura de compostos em seus componentes individuais. O principal componente do cromatógrafo gasoso é a coluna cromatográfica, onde são realizadas as separações da mistura. A amostra é injetada no sistema de injeção, passa pela coluna em diferentes períodos de tempo. Esta variação no período de tempo, chamado de tempo de retenção, varia com o tipo de coluna, do fluxo do gás de arraste e da programação de temperatura utilizada para a coluna.

O espectrômetro de massas é constituído pela fonte de ionização, do analisador de massas e de um detector de íons. No sistema GCMS, o espectrômetro de massas funciona como detector do cromatógrafo gasoso.

Para se obter o espectro de massas de uma amostra qualquer é necessário que a molécula seja ionizada. A técnica por impacto de elétrons é uma das mais utilizadas para a produção de íons. Esta técnica consiste em passar um feixe de elétrons por uma amostra gasosa, fragmentando a molécula, formando íons positivos e negativos. Os elétrons são produzidos por um filamento aquecido com uma energia de 70 eV.

O processo de ionização e fragmentação ocorre da seguinte forma (LANÇAS *et al*, 1994):



O íon inicialmente formado (M^+) é denominado íon molecular. Como ele está instável devido ao excesso de energia, emite um fragmento neutro (m^0) e estabiliza-se no íon-fragmento A^+ . Este por sua vez pode continuar o processo de fragmentação, gerando outros íons.



Os íons são acelerados e enviados para o analisador de íons. Os íons de massa maior possuem uma velocidade menor que os íons mais leves e, esta diferença de velocidade que permite a separação dos vários íons com o auxílio de um campo magnético e/ou elétrico. Os íons são separados de acordo com a razão massa/carga (m/z).

O analisador mais comum é o do tipo quadrupolo, que utiliza quatro pólos elétricos (quadrupolo). Nos filtros de massa do tipo quadrupolo são utilizadas correntes elétricas contínuas, junto com radio frequência para ocorrer a formação de campos elétricos bem definidos, onde os íons serão selecionados sob a ação de um determinado campo. Para cada campo definido existe somente um único tipo de íon com razão m/z bem definida que passará pelo filtro de massa (KARASEK *et al*, 1988).

Os íons discriminados pelo filtro de massa são enviados para o detector que tem a função de amplificar o sinal e mostrar no monitor.

No presente trabalho, a técnica cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas foi utilizada para se fazer a determinação quantitativa de pesticidas organoclorados em água e sedimento e a identificação qualitativa de orgânicos no sedimento.

Os pesticidas organoclorados estudados foram aldrin, lindano, heptaclor, dieldrin, op'DDE, op'DDT, endrin e metoxiclor e são mostrados na Figura 9. A escolha dos pesticidas organoclorados, apesar de não serem mais usados no Brasil, levou em conta a sua elevada persistência no ambiente e o alto grau de toxicidade para o homem, plantas e animais, além da exigência do controle nas Portarias 36/MS/90 (antiga), 1469/MS/00 (vigente) e a Resolução Conama 20 (classificação de águas de rios).

7.2.2. Materiais e Equipamentos

- Cromatógrafo à gás acoplado ao espectrômetro de massas, Shimadzu, GCMS - QP 5000, com microcomputador pentium e impressora.
- Coluna capilar HP-5MS, Hewlett Packard, 30 m, com fase estacionária 5% fenil dimetil polisiloxano.
- Balança analítica e vidraria básica de laboratório analítico.
- Microseringas, Hamilton, agulha fixa de vários volumes;
- Sistema de purificação de água, Easypure RF, Barnstead.
- Sistema rotaevaporador de 1000mL de capacidade, Fisatom.
- Agitador mecânico, modelo 430, Ética.
- Bomba de vácuo isenta de óleo, Fanen

7.2.3 - Soluções padrão, Reagentes e Vidraria

Todos os reagentes utilizados são de grau cromatográfico e/ou grau resíduo de pesticida.

Todas as soluções padrão foram preparadas com solventes tipo grau resíduo pesticida. As soluções padrão estoque foram preparadas a partir de padrões certificados. As soluções padrão de concentrações intermediárias e soluções de trabalho, foram preparadas a partir da diluição do padrão concentrado.

Toda a vidraria utilizada foi lavada com solução diluída de extran, depois enxaguada com bastante água deionizada e por último com água ultra-pura (milli-Q).

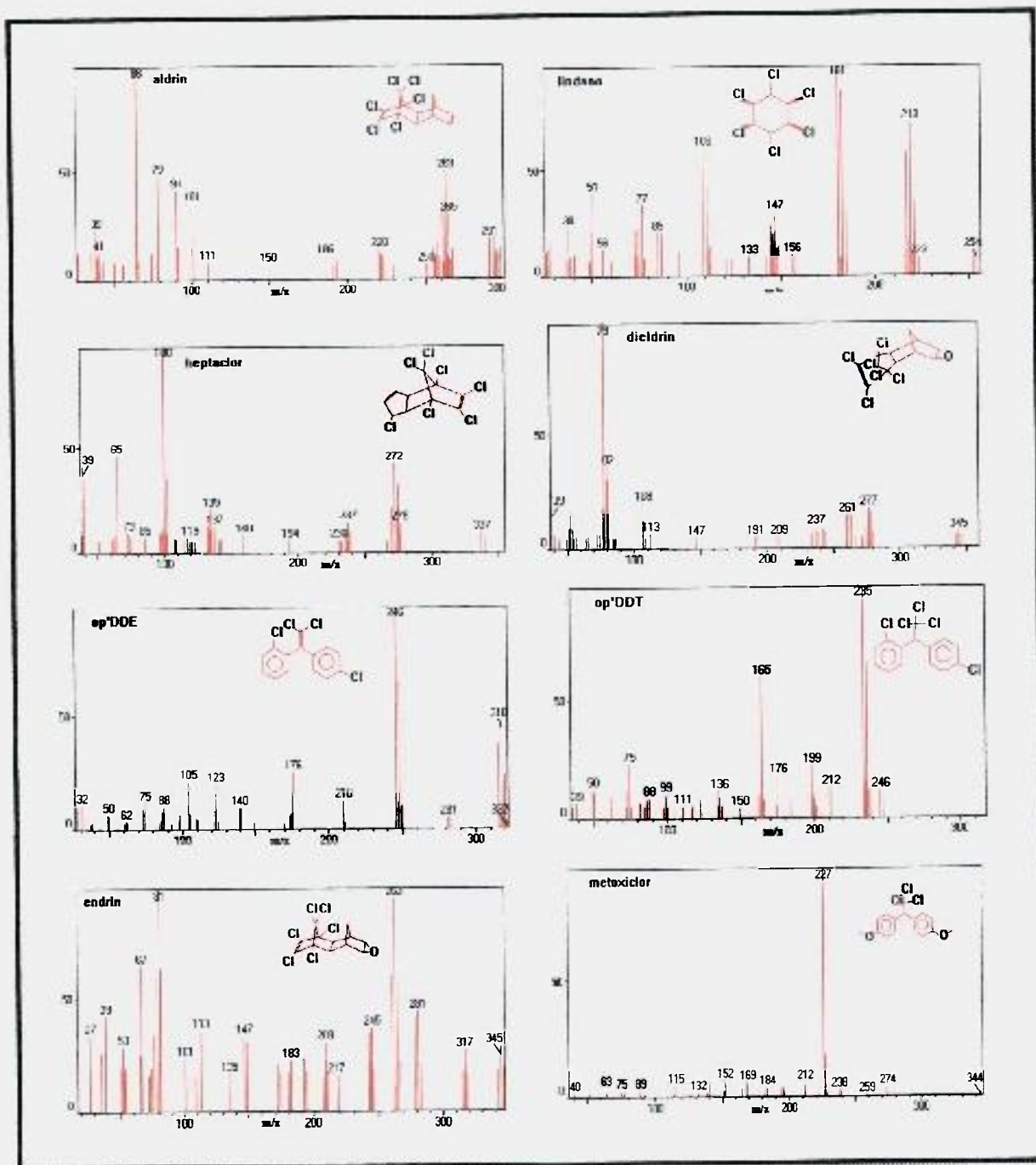


Figura 9 – Espectro de massas dos pesticidas estudados com as estruturas moleculares. Eixo x – m/z. Eixo y – abundância relativa dos íons

7.2.4 - Estudo da programação a ser utilizada no sistema

Inicialmente foi feito um estudo para se verificar os tempos de retenção dos pesticidas clorados de modo a se fazer uma programação no modo SIM (modo quantitativo). Para tanto, injetou-se individualmente os pesticidas clorados no modo SCAN para se fazer uma varredura em cada um deles e verificar os tempos de retenção e os fragmentos a serem monitorados. Os tempos de retenção com os respectivos fragmentos escolhidos são mostrados na Tabela 10

Tabela 10 – Pesticidas organoclorados com os respectivos tempos de retenção e os fragmentos monitorados na programação no modo SIM (quantitativo)

Pesticidas	Tempo de retenção (Minutos)	Fragmentos (m/z)
Lindano	11,30	181, 183, 219, 111
Heptaclor	13,84	100, 272, 237, 337
Aldrin	15,04	66, 263, 293,
O,p'DDE	17,39	246, 248, 318, 176
Dieldrin	18,511	79, 81, 263, 277
Endrin	19,21	81, 147, 262, 281
O,p'DDT	19,90	235, 237, 165
Metoxiclor	21,43	227, 228

Utilizou-se a seguinte programação de temperatura para o modo SCAN (varredura):

- Temperatura inicial da coluna 30 °C por 5 minutos, com razão de aquecimento de 10 °C/min. Até 120 °C por 15 min. E mantendo a razão de aquecimento para 10°C/min até 310 °C, por 27 minutos.
- Tempo total da corrida: 90 minutos
- Temperatura do injetor: 250 °C
- Gás de arraste: Hélio (grau analítico)
- Temperatura da interface: 240 °C

- Injetor tipo split/splitless –
- Volume injetado 1 µL

Uma vez definido os tempos de retenção, os fragmentos definiu-se a programação no modo SIM (Single Íon Monitoring).

No modo SIM (quantitativo), o equipamento monitora somente os fragmentos previamente determinados no programa e seus respectivos tempos de retenção, aumentando a sua sensibilidade, permitindo quantificar os pesticidas.

8.2.5. Limite de Detecção e Limite de Quantificação

Calculou-se o limite de detecção do equipamento o limite de quantificação do método com a utilização da medida do sinal e do ruído. O sinal foi obtido através de uma solução padrão contendo todos os compostos. As amostras foram injetadas em triplicata no sistema cromatográfico, nas condições estabelecidas, obtendo-se uma média dos ruídos e dos sinais, relativos a concentração dos pesticidas. O limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) foram calculados da seguinte forma:

$$LD = C \frac{3}{S/R}$$

$$LQ = C \frac{10}{S/R}$$

C – concentração do pesticida

S_m – média dos sinais obtidos

R_m – média dos sinais obtidos

3 – razão S/R mínima para um pico ser detectado com segurança

10 – a razão S/R mínima para um pico ser quantificado com segurança

A Tabela 11 apresenta os valores estimados de LD e LQ da técnica para os compostos analisados nas condições de separação e quantificação estabelecidas.

Tabela 11 – Limites de detecção, limites de quantificação e os fragmentos escolhidos para se fazer a quantificação

Composto	Fragmentos	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Lindano	181	11,6	38,7
Heptacloro	100	21,6	72,0
Aldrin	263	11,0	36,8
op'DDE	246	1,3	4,5
Dieldrin	79	7,4	24,6
Endrin	81	70,6	235
op'DDT	235	4,6	15,2
Metoxicloro	227	10	33,3

7.2.6. Preparação das Amostras de Água

A preparatória das amostras de água foi baseada na metodologia da EPA (1980). Este método permite a determinação de alguns pesticidas organoclorados e alguns PCBs: Aldrin, α -BHC, β -BHC, δ -BHC, γ -BHC, Chlordane, 4,4'-DDD, 4,4'-DDE, 4,4'-DDT, Dieldrin, Endosulfan I, Endosulfan II, Endosulfan sulfato, Endrin, Endrin Aldeído, Heptachlor, Heptachlor epóxido, Toxaphene, PCB-1016, PCB-1221, PCB-1232, PCB-1242, PCB-1248, PCB-1254, PCB-1260.

A amostra de água, aproximadamente 1L, é extraída com diclorometano em funil de separação de 2L. O extrato com o diclorometano é evaporado. O volume é completado com hexano a 10 mL ou menos. O extrato é injetado e quantificado por cromatografia gasosa.

- Primeiramente, a amostra de água foi filtrada em sistema millipore, a vácuo com filtro de 0,47mm.
- Em funil de separação de 2L, adicionou-se 1L da amostra filtrada, 20mL de solução saturada de Na_2SO_4 e 30 mL de diclorometano. Agitou-se por 2 minutos e deixou-se tempo suficiente para ocorrer a separação das fases orgânica e aquosa. A fase orgânica foi recolhida em balão de 250 mL do rotaevaporador. Repetiu-se o processo da extração líquido-líquido por mais 2 vezes.
- Antes de transferir a fase orgânica para o balão, esta foi filtrada em funil de haste longa e 5cm de diâmetro, preparado da seguinte forma: colocou-se lã de vidro e por cima da lã de vidro adicionou-se sulfato de sódio (2 cm). O balão do rotaevaporador foi posicionado embaixo do funil, permitindo a passagem da solução diretamente do funil de separação para o funil com sulfato de sódio da coluna e depois para o balão de 250 mL do rotaevaporador.
- O balão com a fase orgânica foi conectado no sistema de evaporação e o volume reduzido até aproximadamente 5mL. Lavou-se as bordas do balão diclorometano e evaporou-se até a secura com fluxo de nitrogênio em temperatura ambiente e depois retomado com 1mL de hexano.
- Em paralelo, fez-se um branco com água Milli-Q, seguindo o mesmo procedimento das amostras.

A Figura 10 mostra o cromatograma de uma mistura de padrão de pesticidas organoclorados.

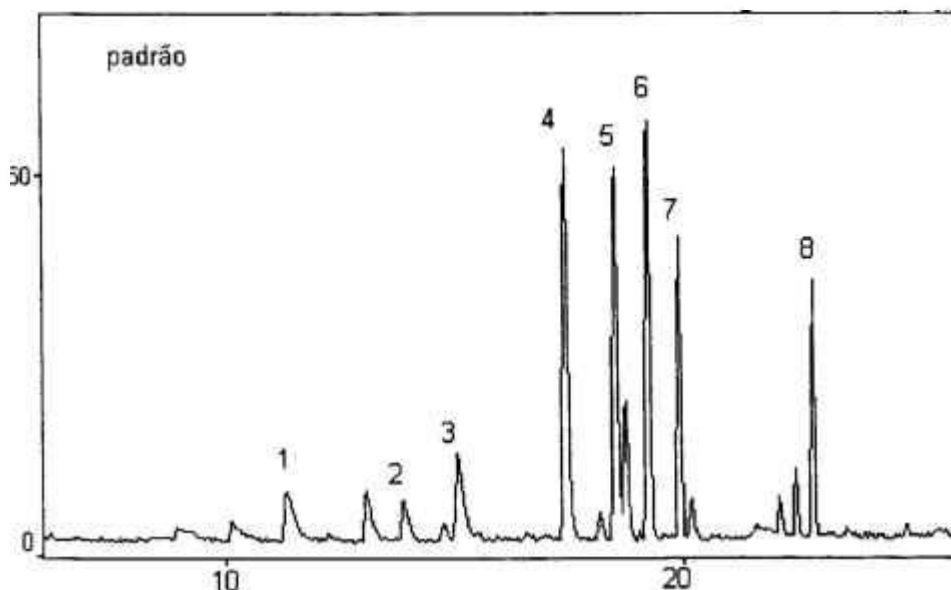


Figura 10 – Cromatograma da mistura de pesticidas modo Scan: 1 – Lindano; 2 – Heptacloro; 3 – Aldrin; 4 – op'DDE; 5 – Dieldrin; 6 – Endrin; 7 – op'DDT; 8 – Metoxiclor.

7.3 – Avaliação de compostos orgânicos no sedimento

O sedimento é uma importante parte do ecossistema aquático e ele é considerado contaminado quando fontes antrópicas de poluição acumulam no sedimento podendo afetar o ecossistema e a saúde humana. Os contaminantes podem entrar no corpo d'água por fontes pontuais como efluentes industriais e municipais, por fontes não pontuais como o deflúvio proveniente de áreas agrícolas e urbanas e outras fontes como derramamentos e vazamentos. Os contaminantes mais encontrados são os hidrocarbonetos, PCBs, pesticidas, dioxinas, PAHs e os metais. Embora muitos desses contaminantes orgânicos são degradados com o passar do tempo, a taxa de degradação é

lenta, esses compostos orgânicos tendem a permanecer no sedimento por longos períodos de tempo, aumentando seu impacto no ambiente (EPA, 1991).

As propriedades químicas do sedimento podem afetar a mobilidade e a disponibilidade dos contaminantes. A acidez elevada (baixo pH) pode diminuir a atividade microbiana e aumentar os níveis de metais tóxicos solúveis. As condições de pH elevado no sedimento podem favorecer os processos de imobilização de metais (EPA, 1991).

Segundo MOZETO *et al* (1995) a avaliação correta da qualidade de água para consumo humano exige que seja medido o fluxo de espécies químicas dissolvidas através do limite (interface) entre o sedimento e a coluna d'água. Essa troca é controlada por processos que ocorrem na interface redox, que é definida como zona de transição química onde ocorre a reação redox. O sedimento participa diretamente nos processos das reações de oxidação-redução em ambientes aquáticos. A quantidade de oxigênio presente entre a coluna d'água e o sedimento exerce papel fundamental na distribuição de elementos como carbono, nitrogênio, enxofre, ferro e manganês. Portanto, para se avaliar a qualidade da água, é necessário que se leve em conta a qualidade do sedimento e a sua influência na coluna d'água.

Foram estudados sedimentos dos 13 pontos de coleta.

A literatura recomenda que se utilize na extração do sedimento o sistema em coluna, mas em ensaios prévios verificou-se que ocorre um empacotamento da coluna, não permitindo a extração do mesmo, portanto, optou-se por utilizar o sistema em batch para se fazer a extração das amostras.

Verificou-se a eficiência de diferentes solventes na extração dos compostos orgânicos no sedimento (metanol, acetonitrila, acetato de etila e hexano). Verificou-se que acetato de etila extraiu uma maior quantidade e diversidade de compostos orgânicos, portanto optou-se por utilizar acetato de etila para se fazer a extração dos compostos orgânicos no sedimento. As amostras de sedimento foram secas em temperatura ambiente, trituradas e peneiradas com peneira de 0,5 mm. de acordo com o seguinte procedimento:

- Pesou-se 10 g de amostra e 5 g de sulfato de sódio anidro, 50 mL de acetato de etila em erlenmeyer de 125 mL e deixou-se agitando por 2 horas em agitador mecânico, em temperatura ambiente e 150 rpm;
- Filtrou-se a amostra em funil de haste longa com 5cm de diâmetro, lã de vidro e 2cm de sulfato de sódio anidro;
- O extrato orgânico foi evaporado até a secura com fluxo de nitrogênio e depois retomado a 1 mL com hexano. O extrato obtido foi injetado no modo SCAN (varredura) para se verificar os orgânicos presentes e, injetados no modo SIM no mesmo programa para os pesticidas clorados.

7.4 - Determinação de Herbicidas e Inseticidas

Para se fazer o monitoramento de alguns herbicidas e inseticidas, utilizou-se a metodologia desenvolvida por LEBRE (2000), no laboratório da Divisão de Diagnóstico Ambiental do IPEN.

A escolha dos herbicidas e inseticidas levou em conta a sua grande utilização nas áreas estudadas e o não controle destes compostos pela legislação brasileira, no que se refere aos padrões de potabilidade. Recentemente 3 desses compostos foram incluídos na legislação brasileira (Portaria 1469/MS/00): atrazina, simazina e trifluralin.

Um inventário preliminar selecionou os produtos registrados no Brasil em função dos produtos aplicados na área piloto e fez-se um cruzamento dos compostos contemplados pela WHO e FAO, foram selecionados 6 pesticidas: aldicarb, carbaryl e carbofuran do grupo dos carbamatos; simazina e atrazina do grupo das triazinas e trifluralin do grupo das nitroanilinas.

Os carbamatos são ésteres que possuem como estrutura comum $R-O-C(O)-N-(CH_3)-R$ ou $R-S-C(O)-N(CH_3)-R'$, onde R é um álcool, oxima ou fenol e R' hidrogênio ou grupo metila. Estes compostos inibem a acetilcolinesterase em insetos e mamíferos, que absorvem via dérmica ou oral, não acumulam-se nos organismos e são eliminados pelo meio ambiente (persistência moderada de 1 a 18 meses (HAYES *et al*, 1997).

As triazinas estão entre os herbicidas mais usados na agricultura em todo o mundo. São aplicados em plantações em crescimento, bem como diretamente no solo. Apresentam alta toxicidade ao fitoplâncton, inibindo a reação de Hill, responsável pela fotossíntese, atingindo populações de peixes e crustáceos, que alimentam-se destes. Estas substâncias são degradadas por processos químicos ou biológicos tendo baixa toxicidade a mamíferos. Sua estrutura é composta de três nitrogênios e três carbonos arranjados sistematicamente no anel aromático, ocorrendo as substituições nas posições 2 (mais comum cloro, metoxil, metiltiol, 4 e 6 (grupo amino) (HAYES *et al*, 1997)

A metodologia desenvolvida utiliza a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC – *High Performance Liquid Chromatography*), precedida pela extração líquido-sólido (SPE), permitindo a determinação simultânea de seis compostos pesticidas em águas superficiais.

- Inseticidas do grupo carbamato: aldicarb, carbofuran e carbaryl;
- Herbicidas do grupo das triazinas: atrazina e simazina;
- Herbicidas do grupo das nitroanilinas: trifluralin

A Figura 11 mostra os fragmentos e as estruturas moleculares dos pesticidas e dos herbicidas, determinados por HPLC.

A técnica de HPLC foi escolhida por permitir uma separação eficiente dos compostos com rapidez e boa sensibilidade. Basicamente, a análise por HPLC pode ser descrita da seguinte forma (COLLINS *et al*, 1995):

- (a) Injeção: a mistura de compostos é dissolvida em um solvente apropriado e introduzida na entrada da coluna cromatográfica.
- (b) Coluna cromatográfica: depois de injetada, a amostra é distribuída na coluna por um fluxo contínuo de um solvente ou uma mistura de solventes (fase móvel). A separação dos componentes da mistura é realizada por partículas adsorvedoras de grande área superficial (fase estacionária). De acordo com a escolha da fase móvel e da fase estacionária, os componentes da mistura terão velocidades diferentes de migração na coluna, permitindo as suas separações.
- (c) Detector: uma vez separados os compostos na coluna, um detector é colocado na saída da coluna, fazendo o registro contínuo do eluente.
- (d) Registrador: com a obtenção do registro do eluente, obtém-se o cromatograma.
- (e) Cromatograma: o cromatograma relaciona o tempo de retenção e o sinal do detector, registrando um pico que indica a presença, ou não de um composto.

O método utiliza também a extração líquido-sólido (SPE) como pré-tratamento das amostras, por apresentar algumas vantagens em relação às demais técnicas de extração: baixo consumo de solvente, reduz o manuseio e volume da amostra, além de rapidez e especificidade na extração dos pesticidas (LEBRE, 2000). As colunas de SPE utilizadas no trabalho foram as do tipo C₁₈ (Carbono grafite) e copolímeros de estirenodivinilbenzeno, adquiridas prontas no mercado.

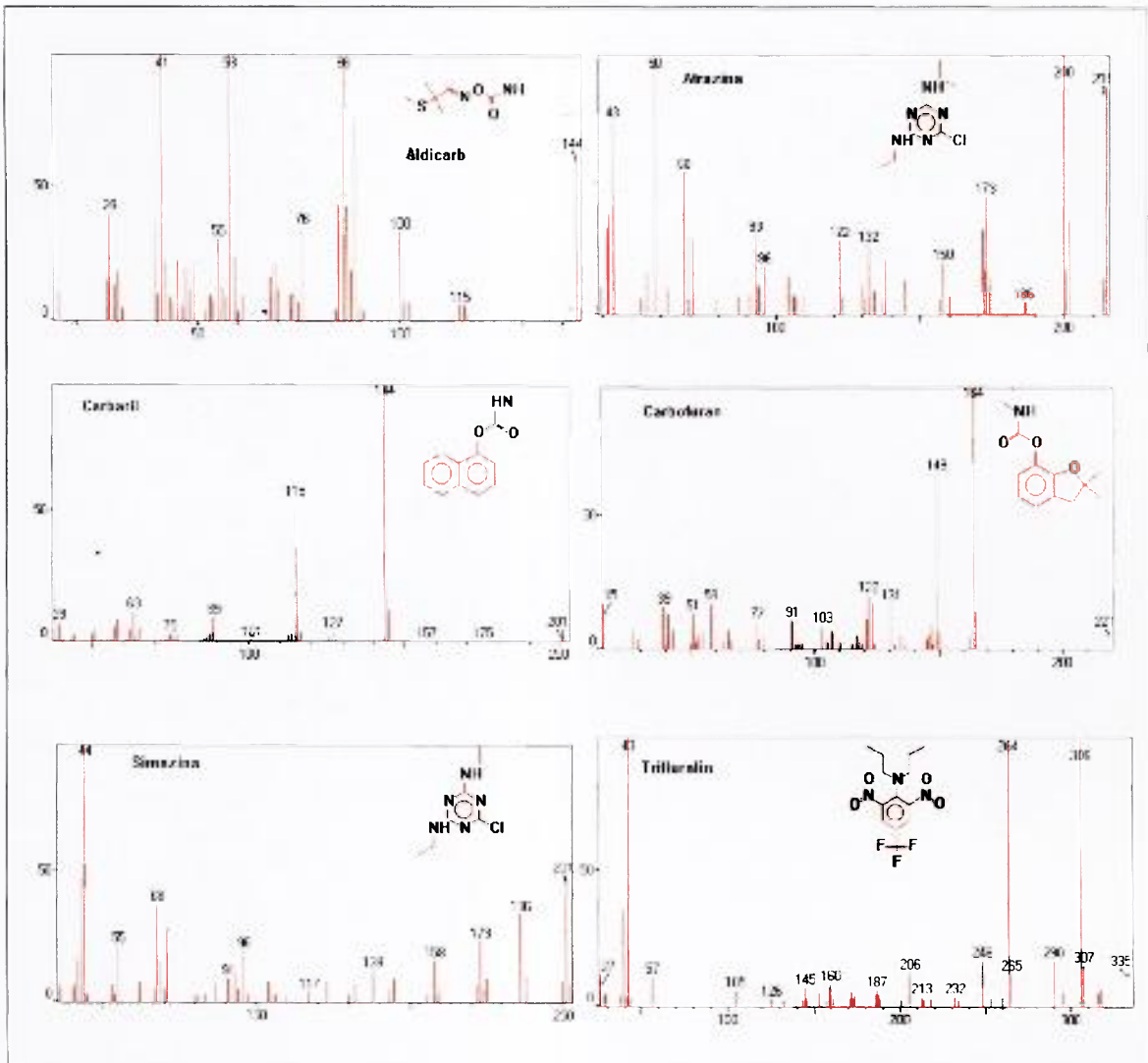


Figura 11 – Espectro de massas dos pesticidas determinados por HPLC e a respectivas estruturas moleculares. Eixo x – m/z. Eixo y – abundância relativa dos íons.

Utilizou-se o sistema *off-line*, onde a amostra é extraída separadamente e posteriormente uma alíquota do extrato é injetada no cromatógrafo. Os procedimentos básicos para a utilização de SPE em coluna são descritos a seguir:

- Condicionamento da coluna com um solvente orgânico apropriado e, em seguida condicionada com um volume adequado de água;
- Percolação da amostra na coluna, onde os analitos de interesse e os possíveis interferentes ficam retidos na coluna;

- (c) Clean-up é realizado para eliminar os interferentes retidos na coluna, utilizando solventes de diferentes polaridades;
- (d) Eluição dos analitos de interesse ocorre com adição de um solvente previamente escolhido.

Aplicou-se a metodologia nos 13 pontos estudados nas amostras de água de rio (bruta) e de água tratada.

7.4.1. Equipamentos e Materiais

- Cromatógrafo líquido de alta eficiência, modelo LC-10Ai *Shimadzu*, com duas bombas peristálticas de fluxo constante; programador de gradiente para dois solventes; injetor *Rheodyne 9725*, com *loop* de 20 μ L; detector UV/vis SPD 10Ai *Shimadzu* e um microcomputador equipado com programa CLASS-LC 10/M10 *Shimadzu*;
- Coluna de fase reversa Shim-Pack CCL-ODS C₁₈ (150 x 4,6 mm, diâmetro interno 5 μ m) *Shimadzu*;
- Pré-coluna G-ODS C₁₈ (150 x 4,0 mm, diâmetro interno 5 μ m) *Shimadzu*;
- Colunas de SPE Supelclean ENVI-18, 500mg, 3mL, *Supelco*;
- Sistema de extração para colunas SPE à vácuo, com torneira de polipropileno, adaptador de vidro para vácuo, tampa de PVC e cânula adaptadora de teflon;
- Sistema de filtração à vácuo, membranas filtrantes 47mm e 0,45 μ m;
- Bomba de vácuo, estufa, balança analítica;
- Vidraria básica de laboratório analítico: bequers, erlenmeyers, balões volumétricos, provetas, seringas de vários volumes, etc.

7.4.2. Reagentes, soluções e soluções padrão

As soluções e eluentes foram preparadas com reagentes de grau cromatográfico e grau resíduo pesticida.

Todas as soluções padrão foram preparadas com solventes de grau resíduo pesticida e/ou água ultrapura de baixa condutância (<1,0 μ S cm⁻¹). As soluções padrão estoque foram preparadas a partir de padrões certificados e diluídas com acetona nitrila nas

concentrações desejadas. As soluções padrão intermediária e de trabalho foram preparadas por diluições, a partir das soluções padrão estoque com solução 50% (v/v) acetonitrila e água.

7.4.3. Extração líquido-sólido dos pesticidas

Para se fazer a extração dos pesticidas presentes nas água utilizou-se a extração líquido-sólido (SPE) com coluna ENVI-18, 500mg e volume de 3mL.

As colunas foram condicionadas com 3mL de acetonitrila e 3mL de água, para ativação dos sítios e eliminação de possíveis impurezas. Utilizou-se 250mL de amostra pH3, que foi percolada na coluna com fluxo de 5,0 a 6,0 mL min.⁻¹. Os compostos foram eluidos da coluna com 3mL de acetonitrila, por duas vezes. O solvente foi evaporado até a secura em fluxo de nitrogênio, em seguida o resíduo foi diluído com 2mL com solução 50% (v/v) acetonitrila e água e injetado no cromatógrafo líquido (20μL).

7.4.4. Condições de operação do cromatógrafo líquido

Para a separação dos compostos no cromatógrafo líquido, utilizou-se uma coluna de fase reversa C₁₈, Shim-Pack CCL-ODS (150 x 4,6mm, diâmetro interno de 5μm) Shimadzu.

As condições de operação do sistema foram:

- Fluxo da fase móvel: 1,0mL min.⁻¹ ;
- Pressão: 96Kgf cm⁻² ;
- Volume de injeção: 20μL;
- Detecção no ultravioleta: 220nm

Segundo LEBRE (2000) a aplicação da técnica de SPE em coluna, com utilização do material C₁₈ para pré-concentração e extração dos compostos pesticidas em amostras de águas superficiais apresentou recuperação dos compostos acima de 80%, com desvio padrão relativo abaixo de 5% e os compostos podem ser extraídos em concentrações abaixo de 0,4 μ L⁻¹.

7.5. Determinação de metais por espectrometria de emissão com fonte de plasma (ICP-OES)

Os metais foram quantificados, utilizando-se a técnica de espectrometria de emissão atômica por fonte de plasma induzido (ICP-OES), por ser uma técnica bastante rápida, multi-elementar e com sensibilidade adequada para a determinação de cerca de 70 elementos (FASSEL, 1988).

A técnica de espectrometria de emissão baseia-se no fato de que elétrons excitados emitem energia em um comprimento de onda específico, embora cada elemento emita energia em vários comprimentos de onda. A intensidade da energia emitida no comprimento de onda escolhido é proporcional a quantidade ou concentração do elemento presente na amostra. A energia de excitação é gerada por um plasma de argônio, através de uma bobina de indução, que constitui uma parte de um circuito mantido por uma corrente de alta frequência. Portanto, determinado-se a intensidade da energia emitida no comprimento de onda escolhido para o elemento, pode-se quantificar a composição do elemento, comparando-se com um padrão de referência.

A amostra é introduzida como um fino aerossol e transportada por um fluxo de argônio. Para as amostras de água, a introdução das amostras é feita diretamente com a utilização de um nebulizador pneumático ou ultrassônico. As análises de metais por ICP-OES são realizadas em soluções, portanto, as amostras de água são realizadas de modo rápido e simples, requerendo somente de diluição em alguns casos.

A técnica de ICP-OES tem como vantagem sobre outras técnicas analíticas, a capacidade da determinação simultânea de diversos elementos em quantidades maiores, menores e em níveis de traços, sem que se faça a mudança nos parâmetros experimentais.

Para se fazer a escolha dos metais estudados levou-se em consideração os seguintes aspectos: concentrações médias observadas das águas fluviais em diferentes partes do mundo, metais de importância metabólica (Ca, Na, Mg e K), principalmente para a produção de biomassa no ecossistema, os elementos essenciais (Sr, Ba, Cu e Zn), em concentrações 100 vezes menores com relação aos citados anteriormente, e os

metais em níveis de traços, representado por exemplo, pelos metais pesados Cr e Cd (SCHAFER, 1985).

Os elementos determinados no trabalho foram:

- Prata (Ag)
- Alumínio (Al)
- Bário (Ba)
- Cálcio (Ca)
- Cromo (Cr)
- Cobalto (Co)
- Ferro (Fe)
- Magnésio (Mg)
- Manganês (Mn)
- Sódio (Na)
- Níquel (Ni)
- Chumbo (Pb)
- Zinco (Zn)
- P

Antes da análise dos metais no ICP-OES, as amostras foram filtradas para eliminar algum tipo de impureza presente na amostra.

Equipamento utilizado: espectrômetro de emissão atômica com plasma de argônio, Espectro Flame M120, Spectro Analytical Instruments.

Condições de operação do sistema:

- Gás refrigerante (Ar): 8,0 L min⁻¹;
- Gás auxiliar (Ar): 0,5 L min⁻¹;
- Pressão do nebulizador: 3,2 bar;
- Potência do plasma: 1200 W;
- Velocidade de introdução da amostra: 1,0 mL min⁻¹.

A certificação da metodologia, reprodutibilidade, sensibilidade foram estudadas por LEMES (2001). A Tabela 12 mostra os comprimentos de onda, o limite de detecção e de quantificação dos analitos metálicos.

Tabela 12 – Analitos com os comprimentos de onda, faixa de concentração, limite de detecção e limite de quantificação (LEMES, 2001).

Analito	λ (nm)	Faixa de concentração (ng mL ⁻¹)	Limite de Detecção (ng mL ⁻¹)	Limite de Quantificação (ng mL ⁻¹)
Al	167,083	1 - 1200	0,2	1
Ag	328,068	1 - 120	0,2	1
Ba	455,403	4 - 600	0,8	4
Ca	318,128	360 - 60000	72	360
Cd	226,502	4 - 120	0,8	4
Co	231,498	17 - 1200	3,4	17
Cu	324,754	3 - 1200	0,7	3
Cr	284,325	44 - 1200	8,8	44
Fe	261,187	10 - 1200	2,1	10
Mg	383,826	8 - 1200	1,7	8
Mn	257,610	1 - 1200	0,2	1
Ni	352,454	26 - 1200	5,2	26
P	178,290	10 - 1200	2,0	10
Pb	168,220	16 - 1200	3,2	16
Zn	213,856	3 - 1200	0,6	3

As determinações foram realizadas sob a supervisão da MSc. Marycel B. Cotrim no Laboratório de Química ambiental da Divisão de Diagnóstico ambiental.

7.6. Determinação de coliformes totais

A contaminação da água por organismos patogênicos é um problema que exige atenção dos órgãos de saneamento, pois em muitos casos, a água pode atuar como veículo de transmissão de doenças de parasitas. A pesquisa destes organismos na água requer procedimentos complexos e uma demanda longa de tempo, inviabilizando sua aplicação em rotina. Na prática, normalmente se utilizam organismos indicadores de contaminação fecal, uma vez que os agentes patogênicos de veiculação hídrica apresentam como ponto comum a sua eliminação pelas fezes dos indivíduos doentes ou portadores de doenças (VILAS BOAS, 1996).

A presença de coliformes na água por si só, não implica em perigo à saúde, nas indica uma possível presença de outros organismos causadores de doenças. Este indicador pode ser medido como coliforme total e fecal, sendo este último indicador da presença de esgotos de origem sanitária (DERISIO, 1992).

Os métodos para a quantificação de coliformes, que normalmente são utilizados em análises de rotina para avaliação da qualidade bacteriológica da água são: método dos tubos múltiplos (NMP) e o método da membrana filtrante (MF). Para o presente trabalho, utilizou-se o método dos tubos múltiplos para a análise dos coliformes totais.

O método dos tubos múltiplos baseia-se no princípio de que as bactérias presentes em uma amostra podem ser separadas por agitação, resultando em uma suspensão de células bacterianas individuais. A amostra é inoculada com volumes decrescentes em um meio de cultura adequado ao crescimento desses organismos, sendo que cada volume é inoculado em uma série de tubos. Com diluições sucessivas da amostra, são obtidos inócuos cuja semeadura fornece resultados negativos em pelo menos um tubo da série em que os mesmos foram inoculados e, a combinação de resultados positivos e negativos permite a obtenção da estimativa da densidade populacional original das bactérias. O resultado é expresso pelo número mais provável (NMP) de organismos do grupo coliforme por 100mL de amostra (VILAS BOAS, 1996).

A legislação brasileira, de acordo com a Resolução CONAMA 20 (CETESB, 1995a) estabelece os limites de coliformes totais para os diversos tipos de água:

- Classe especial: ausência de coliformes totais;
- Classe 1: limite máximo de 1.000 coliformes totais em 80% ou mais de pelo menos 5 amostras mensais colhidas em qualquer mês;
- Classe 2: limite máximo de 5.000 coliformes totais em 80% ou mais de pelo menos 5 amostras mensais colhidas em qualquer mês;
- Classe 3: limite máximo de 20.000 coliformes totais em 80% ou mais de pelo menos 5 amostras mensais colhidas em qualquer mês.

As análises bacteriológicas (coliformes totais) foram realizadas no laboratório da Sabesp de Franca (Convênio Sabesp/IPEN-CNEN) e a metodologia utilizada foi o método dos tubos múltiplos (NMP).

7.7. Toxicidade do Sedimento com *Hyaella azteca*

Utilizou-se o anfípoda *Hyaella azteca* (Crustácea; amphipoda) para a realização dos testes de toxicidade aguda no sedimento. O teste de toxicidade permite avaliar os efeitos tóxicos das frações disponíveis no sedimento em condições controladas de laboratório.

O gênero *Hyaella* é comumente encontrado em águas não poluídas e também em águas de diferentes salinidades, como estuários e lagos salgados (Figura 12). *Hyaella azteca* apresenta algumas características adequadas para o seu uso em testes de toxicidade, como curto tempo de geração, fácil de ser coletado no ambiente natural, boa sensibilidade e tolerância a diferentes tipos de sedimento.

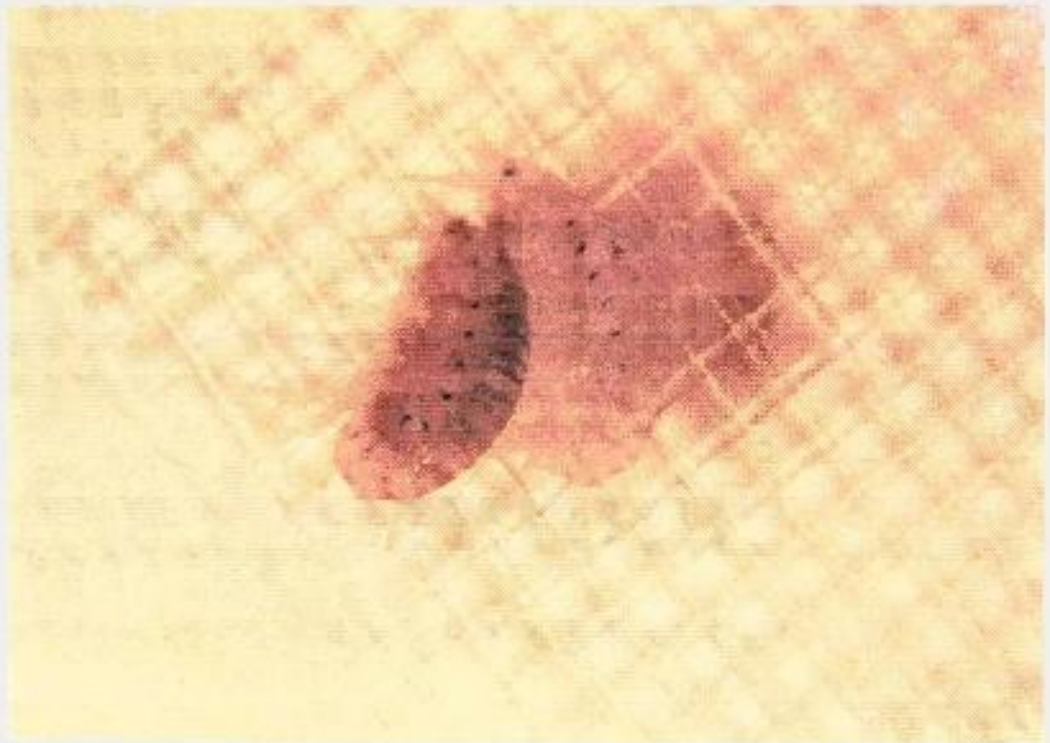


Figura 12– Representação fotográfica de um casal de *hyaella azteca*.

A metodologia utilizada para a realização dos testes foi baseada no procedimento descrito pela SETAC (1993). O teste consiste na exposição de organismos jovens, com idade entre 7 e 14 dias, aos sedimentos coletados, por um determinado período de exposição, de 7 a 10 dias, no caso de toxicidade aguda. No final do teste é avaliada a sobrevivência dos organismos.

Para a validação do teste de toxicidade, alguns parâmetros devem ser controlados: a mortalidade no teste controle (branco) não deverá exceder a 10%, o teor de oxigênio não deverá ser menor que 2 mg L^{-1} e a temperatura da água deverá estar em $25 \text{ }^\circ\text{C} (\pm 2)$.

As amostras de sedimento foram coletadas nos 13 pontos previamente demarcados com auxílio de uma draga (Ekman-Birge), embalados em sacos plásticos e mantidos refrigerados durante o transporte para o laboratório. Em laboratório, as amostras foram acondicionadas em freezer até a realização dos testes.

Foram utilizados béqueres de 100 mL como câmara-teste com 16 g de sedimento e 64 mL de água de cultivo. Os béqueres foram mantidos em incubadora a $25 \text{ }^\circ\text{C} (\pm 2)$, com fotoperíodo de 16 horas-luz. Os organismos foram alimentados a cada 2 dias, quando é realizada também a troca parcial da água. A cada troca de água foram monitorados pH, condutividade e oxigênio dissolvido na água retirada e na água adicionada. A duração do teste foi de 10 dias. O teste é realizado com quatro amostras de sedimento para cada ponto de coleta e mais as amostras de controle (branco), com cinco organismos para cada amostra. Utilizou-se o programa estatístico “TOXSTAT” para a avaliação dos dados, onde, de acordo com as características dos dados, paramétricos ou não, optou-se pelo teste de Turkey ou de Kruskal-Wallis para verificar as diferenças entre os pontos de coleta quanto aos efeitos sobre a mortalidade.

Os testes foram realizados no Laboratório de Ecotoxicologia da Divisão de Diagnóstico Ambiental, sob a supervisão da Dra. Maria Beatriz Boher-Morel.

7.8. Índice de Estado Trófico (IET)

O índice de estado trófico (IET) avalia o processo de eutrofização dos corpos d'água. O processo de eutrofização caracteriza-se pelo acúmulo de nutrientes na água e a consequência desse processo é o crescimento de plantas aquáticas. Dependendo do nível de eutrofização, ela pode ser benéfica ou não. Em baixos níveis, é responsável pela manutenção da vida aquática e em níveis excessivos, compromete o uso da água.

Os principais fatores que tem contribuído para o aumento do nível trófico da água são a utilização de fertilizantes na agricultura, esgotos industriais sem tratamento e esgoto doméstico.

A CETESB (1999), classifica os corpos d'água de acordo com o seu estado trófico:

- **Oligotrófico:** corpos de água limpos, de baixa produtividade, em que não ocorrem interferências indesejáveis sobre os usos da água;
- **Mesotrófico:** corpos de água com produtividade intermediária, com possíveis implicações sobre a qualidade da água, mas em níveis aceitáveis, na maioria dos casos;
- **Eutróficos:** corpos de água com alta produtividade em relação às condições naturais, de baixa transparência, em geral afetados por atividades antrópicas, em que ocorrem alterações indesejáveis na qualidade da água e interferências nos seus múltiplos usos;
- **Hípereutróficos:** corpos de água afetados significativamente pelas elevadas concentrações de matéria orgânica e nutrientes, com comprometimento acentuado nos seus usos, podendo inclusive estarem associados a episódios de mortandade de peixes e causar consequências indesejáveis sobre as atividades pecuárias nas regiões ribeirinhas.

O cálculo do IET utilizado pela CETESB (1999), denominado Índice de Carlson modificado (TOLEDO JR *et al*, 1983), que leva em conta a concentração do fósforo total e a clorofila-a para definir o nível trófico.

Para o presente trabalho foi utilizado apenas o índice correspondente ao fósforo, IET(P), e o cálculo feito de acordo com a equação:

$$IET(P) = 10 \left(6 - \frac{\ln (80,32/P)}{\ln 2} \right)$$

onde P = concentração de fósforo

De acordo com os resultados obtidos, os corpos d'água recebem as várias classificações (Tabela 13).

Tabela 13 - Classificação trófica segundo o índice do estado trófico (TOLEDO JR *et al*, 1983)

Estado Trófico	
Oligotrófico	≤ 44
Mesotrófico	$< 44 - \leq 54$
Eutrófico	$> 54 - \leq 74$
Hipereutrófico	> 74

7.9. IPMCA Índice de Proteção Mínima às Comunidades Aquáticas

O IPMCA é um índice desenvolvido por ZAGATTO (1999) que tem como finalidade avaliar a qualidade da água dos ecossistemas, a partir de variáveis ambientais abióticas (oxigênio dissolvido, pH, fenóis, surfactantes e metais) e bióticas, que utiliza os resultados obtidos nos testes de toxicidade.

Para o presente trabalho, adaptou-se a metodologia do cálculo do IPMCA nas variáveis abióticas: os resultados de fenóis e surfactantes, que não foram realizadas no trabalho foram substituídos por pesticidas e, para os testes de toxicidade utilizou-se os resultados de toxicidade aguda com *hyalella azteca* e os dados de toxicidade em águas realizados por BOHRER-MOREL (2000) na mesma área de estudo.

A metodologia para o cálculo do IPMCA considera 2 grupos de parâmetros: substâncias tóxicas (metais e pesticidas) e parâmetros essenciais (OD, pH e testes de toxicidade). Para cada valor do parâmetro considerado no cálculo, atribui-se valores de ponderação que variam de 1 a 3 (Tabela 14).

O cálculo do IPMCA utiliza a fórmula:

$$\text{IPMCA} = \text{PE} \times \text{ST}$$

Onde,

PE, valor de maior ponderação do grupo de parâmetros essenciais;

ST, valor médio das três maiores ponderações do grupo de substâncias tóxicas (número inteiro, com o seguinte critério de arredondamento: valores menores que 0,5 são arredondados para baixo e valores maiores ou iguais a 0,5 são arredondados para cima.

Tabela 14 – Tabela de ponderações dos parâmetros escolhidos para o cálculo do IPMCA (ZAGATTO *et al*, 1999), incluindo os herbicidas atrazina, simazina e trifluralin.

Parâmetro	Nível	Ponderação
Essenciais		
OD (mg L ⁻¹)	≥5	1
	< 5 e ≥3	2
	<3	3
pH	6 a 9	1
	>6 a <5 e >9,5 e <9	2
	<5 e >9,5	3
Testes de toxicidade	Não tóxico	1
	Toxicidade crônica	2
	Toxicidade aguda	3
Tóxicos		
Cr (mg L ⁻¹)	≤0,05	1
	>0,05 e <1	2
	>1	3
Cu (mg L ⁻¹)	≤0,02	1
	>0,02 e <0,05	2
	>0,05	3
Zn (mg L ⁻¹)	≤0,18	1
	>0,18 e <1	2
	>1	3
*Atrazina (mg L ⁻¹)	<0,002	1
	>0,002 e <0,005	2
	>0,005	3
*Simazina (mg L ⁻¹)	<0,002	1
	>0,002 e <0,005	2
	>0,005	3
*Trifluralin (mg L ⁻¹)	<0,02	1
	>0,02 e <0,05	2
	>0,05	3

* Adaptado na metodologia

Após a atribuição dos valores de ponderação dos parâmetros considerados no índice, a metodologia classifica a água, de acordo com os valores obtidos em: boa, regular, ruim e péssima, como mostra a Tabela 15.

Tabela 15 - Valores do IPMCA e as respectivas classificações da água (ZAGATTO *et al.*, 1999)

IPMCA	Classificação da Água
1	Boa
2	Regular
3 e 4	Ruim
>6	Péssima

(a) IPMCA = 1 (água boa)

Todos os parâmetros essenciais devem ter, no máximo, ponderação 1. Para o grupo de substâncias tóxicas, admite-se que apenas um dos parâmetros tenha a ponderação 1.

(b) IPMCA = 2 (água boa).

Admite-se que um dos parâmetros essenciais tenha ponderação de, no máximo 2, desde que a média das ponderações do grupo de substâncias tóxicas seja 1. No caso de ponderação 2 para a média do grupo de substâncias tóxicas, os parâmetros essenciais devem ter ponderação 1.

(c) IPMCA = 3 e 4 (água ruim).

Quando qualquer um dos parâmetros essenciais atingir a ponderação 3, desde que o grupo de substâncias tóxicas apresente ponderação 1 ou ponderação 2 para esse grupo e valor médio 2 para o grupo de substâncias tóxicas; ou ponderação 1 para o grupo de parâmetros essenciais e valor 3 para o grupo de substâncias tóxicas.

(d) IPMCA = >6 (água péssima)

Quando um dos três parâmetros essenciais tiver ponderação de no máximo 2 e que a média das ponderações do grupo de substâncias tóxicas seja de no mínimo 3 ou, 3

para o grupo dos essenciais e média igual ou maior do que 2 para o grupo de substâncias tóxicas.

7.10. IVA – Índice de Proteção da Vida Aquática

A partir do cálculo do IPMCA e o cálculo do IET, permite-se calcular o IVA (Índice de Proteção da Vida Aquática), que resulta na classificação dos corpos d'água em ótima, boa, ruim, regular e péssima. Atualmente, o IVA vem sendo usado pela CETESB para se fazer o monitoramento da qualidade da água do Estado de São Paulo.

O IVA relaciona as variáveis ambientais abióticas e os testes de toxicidade (IPMCA) com os dados provenientes do processo de eutrofização dos corpos d'água, avaliados pelo IET.

O IVA segue a seguinte equação:

$$IVA = (IPMCA \times 1,2) + IET$$

A partir dos valores obtidos para o IVA, a qualidade da água é dividida em cinco classes, como mostra a Tabela 16.

Tabela 16 – Classificação da água, utilizando-se o IVA

IVA	Qualidade da Água
2,2	Ótima
3,2	Boa
$\geq 3,4$ e $\leq 4,4$	Regular
$\geq 4,6$ e $\leq 6,8$	Ruim
$> 7,6$	Péssima

7.11. Culturas e Pesticidas Predominantes

Foi realizado um trabalho em conjunto com a Casa da Agricultura de São João da Boa Vista visando elaborar um banco de dados sobre os principais agroquímicos utilizados na agricultura e as principais culturas avaliando-se os receituários comercializados na região no período de fevereiro a maio de 1999. A Casa de Agricultura de São João da Boa Vista forneceu os receituários agrícolas dos agroquímicos comercializados na região e os dados dos receituários foram armazenados em planilhas.

Nesta planilha procurou-se compilar o maior número de dados possíveis que constam nos receituários agrônômicos:

- Data de venda do produto
- Cidade / município (local de venda do produto)
- Tipo de cultura
- Diagnóstico
- Produto indicado
- Grupo químico a que pertence o produto indicado
- Concentração do produto
- Formulação
- Classe toxicológica
- Área que vai utilizado o produto
- Dosagem recomendada
- Numero de aplicações
- Quantidade total do produto comercializado
- Época de aplicação
- Modo de aplicação
- Nome da propriedade que vai utilizar o produto

Não foi possível a compilação dos dados de um ano completo de toda a região estudada por ser um volume muito grande de informações. O trabalho foi realizado para os meses de fevereiro, março, abril e maio de 1999. A escolha desse período de compilação dos dados dos agrotóxicos mais utilizados levou em conta o período da principal safra (safra de verão), período que concentra a maior parte dos pesticidas usados.

7.12. Avaliação das áreas de risco ambiental

A Lei 5.597 de 06/02/87 que estabelece normas e diretrizes para o zoneamento industrial no Estado de São Paulo, Art. 6º, considera risco ambiental, como a possibilidade de ocorrência de um efeito adverso com determinada gravidade e será graduado de acordo com os aspectos de periculosidade, nocividade e incomodabilidade do impacto industrial no meio urbano e ambiental (CETESB, 1995b).

A Figura 13 mostra um cenário de riscos, com ocorrência de vários efeitos nocivos ao meio ambiente.

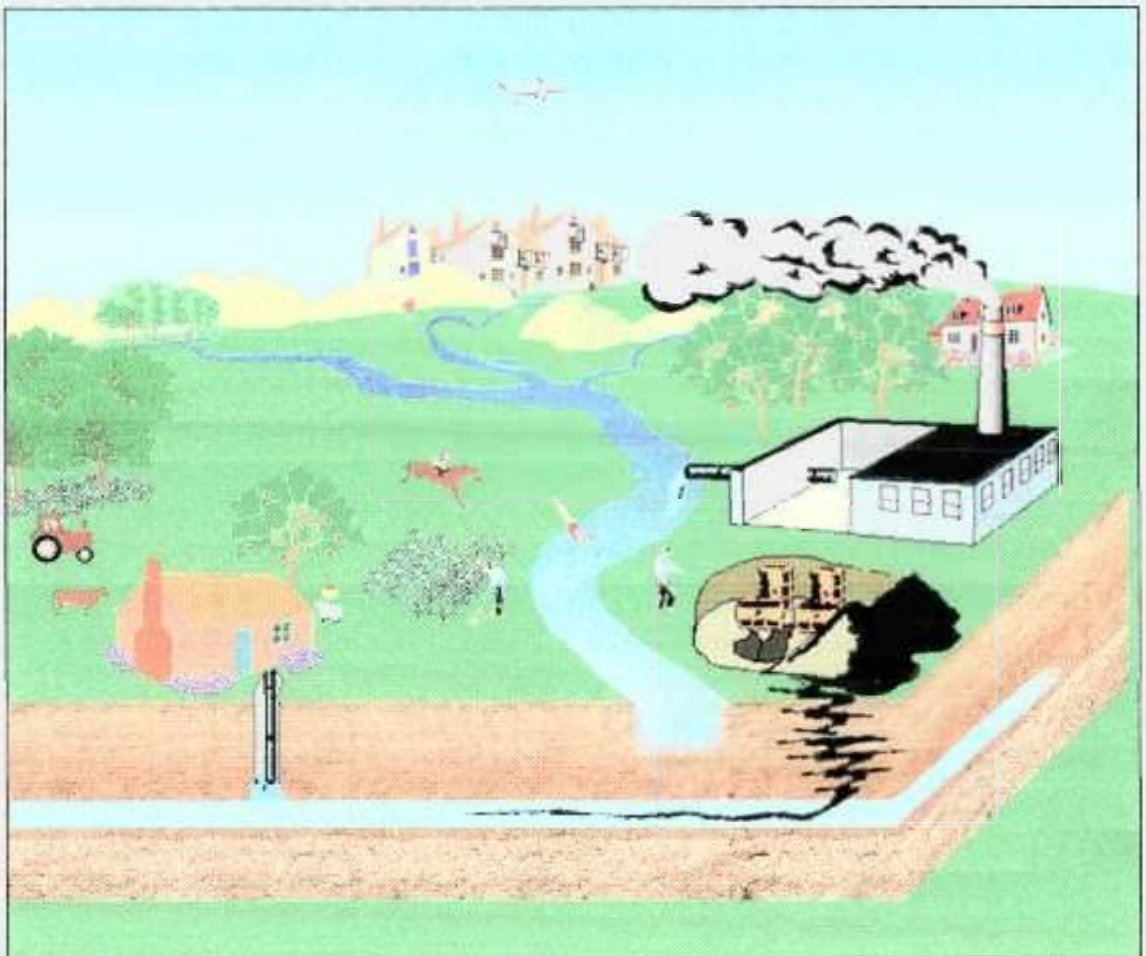


Figura 13– Cenário de riscos.

No que se refere aos ambientes aquáticos, a ocorrência de efeito adverso pode ser definido principalmente como lançamentos de contaminantes na atmosfera, solos e nos corpos d'água.

O grau do dano ambiental é influenciado pelas propriedades dos contaminantes e pelas características do compartimento ambiental afetado.

Para a avaliação do risco ambiental regional, primeiramente foram definidos os parâmetros para a avaliação, no caso do presente estudo os padrões de qualidade ambiental e os parâmetros de medidas como concentração de poluentes, toxicidade, frequência de ocorrência, abundância e distribuição. Utilizou-se uma matriz de risco proposta por MOURA (1998) como ferramenta para se fazer a avaliação das áreas de risco do presente trabalho.

A matriz de risco adaptada consiste basicamente numa listagem bidimensional, organizada em um quadro, em que são enumeradas, horizontal e verticalmente, os fatores ambientais assim como as ações do projeto. Este tipo de matriz permite comparações fáceis, fornece muitas informações e é bastante simples para se trabalhar. O modelo não considera as alterações entre impactos e nem impactos indiretos, não distingue efeito a curto e médio prazo, mas pode-se preparar matrizes segundo uma escala de tempo. A matriz bidimensional utilizada baseou-se nas divisões de Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos (UGRH), sendo avaliadas as UGRH 4 e 9, que compõem os municípios estudados. Cada área de captação foi avaliada individualmente quanto à contribuição dos parâmetros estudados. A elas atribuíram-se índices de gravidade (Tabela 17), e de frequência (Tabela 18) e o produto final forma uma matriz maior que será mostrada e discutida posteriormente.

A frequência ou probabilidade de ocorrência de impactos (probabilidade de ocorrer contaminação da área) foi determinada em função da observação dos dados de uso e ocupação do solo obtidos nos mapas digitalizados e em função da área de influência da atividade antrópica, agrícola, pastoril ou urbana (distância das atividades antrópicas ao ponto de captação). Seguindo as sugestões de MOURA (1998), foram correlacionados frequência em função da gravidade e o produto indica uma das quatro categorias de efeitos (Figura 14):

- Efeito crítico: igual ou superior a 9 pontos;
- Efeito significativo: inferior a 9 pontos e igual ou superior a 6 pontos;
- Efeito reduzido: inferior a 6 e igual ou superior a 4 pontos;
- Efeito marginal: inferior a 4 pontos

Tabela 17.– Categoria de gravidade

Definição	Categoria	Descrição
Alta	I	Acima do LMP / Identificação positiva de três ou mais agrotóxicos / Identificação positiva de derivados de petróleo no sedimento
Média / Alta	II	De 80 a 100% do LMP / Identificação positiva de mais de dois compostos pesticidas, mesmo abaixo do NMPS
Média / Baixa	III	De 50 a 79% do LMP / Identificação de um pesticida e/ou identificação de compostos orgânicos coadjuvantes no sedimento
Baixa	IV	Abaixo de 50% do LMP ou não detectado

LMP – Limite Máximo Permitido

NMPS – Níveis Máximos Permitidos à Saúde

Tabela 18– Níveis de freqüência ou probabilidade de ocorrência

Definição	Nível	Descrição
Freqüente	A	Distância da influência antrópica direta de até 1 Km / Receber vários tributários / Produto utilizado com freqüência no município
Provável	B	Distância da influência antrópica de 1 a 5 Km / Produto utilizado na região com freqüência sazonal
Ocasional	C	Distância da influência antrópica de 5 a 10 Km / Produto pouco utilizado na região
Remota	D	Distância da Influência antrópica de 10 a 20 Km
Improvável	E	Distância da influência antrópica >20 Km / Produto não aplicado a vários anos ou não utilizado na região

Probabilidade de ocorrência ou Freqüência						
A	5	5	10	15	20	
B	4	4		12	16	
C	3	3		9	12	
D	2	2	4			
E	1	1	2	3	4	
	X	1	2	3	4	
		IV	III	II	IV	I
		Gravidade				

Figura 14: Matriz de Risco

Capítulo 8

8. Resultados e Discussões

8.1. Parâmetros Pluviométricos

A região em estudo caracteriza-se por ser a única no Estado de São Paulo onde todas as captações para abastecimento público são superficiais, por este motivo é uma área que tem maior probabilidade de sofrer contaminações provenientes de atividades antrópicas e as variações da intempérie.

A precipitação e a evaporação, no ciclo hidrológico, são responsáveis pela circulação contínua da água na Terra. O Estado de São Paulo, localizado na região Sudeste, possui estação seca bem definida durante os meses de junho, julho e agosto e a estação chuvosa, igualmente bem definida nos meses de dezembro, janeiro e fevereiro (DIAS *et al*, 1999).

Durante o período de chuvas, normalmente são verificadas as presenças de substâncias provenientes das diferentes atividades de origem natural e antrópica.

No período de chuvas ocorre um aumento na concentração de matéria orgânica dissolvida e particulada e de biomassa que são carregados para os corpos d'água. A decomposição microbiana dessa matéria orgânica consome grande parte do oxigênio dissolvido, aumentando o grau de desoxigenação da água, com conseqüências danosas sobre o metabolismo do sistema aquático (ESTEVES, 1988). Em períodos de seca, normalmente são verificadas baixas concentrações de substâncias nos corpos d'água. Essa baixa concentração pode ser justificada pela ausência de escoamento superficial proveniente das águas de chuvas (“*runnoff*”).

A Figura 15 mostra os resultados dos volumes de água de chuva no período de junho de 1999 a junho de 2000, mostrando os picos de maior acumulo de chuva nos meses de janeiro e fevereiro e a estação seca nos meses de junho e julho.

Os dados pluviométricos foram fornecidos pelo DAEE (Departamento de Água, Energia e Esgoto) da cidade de São Paulo. As localidades monitoradas foram: São João da Boa Vista (IG60), Mococa (IG61), Espírito Santo do Pinhal (IG63), Águas da Prata (IG64), São Roque da Fartura (IG65), Santo Antonio do Jardim (IG72) e Vargem Grande do Sul (VGS).

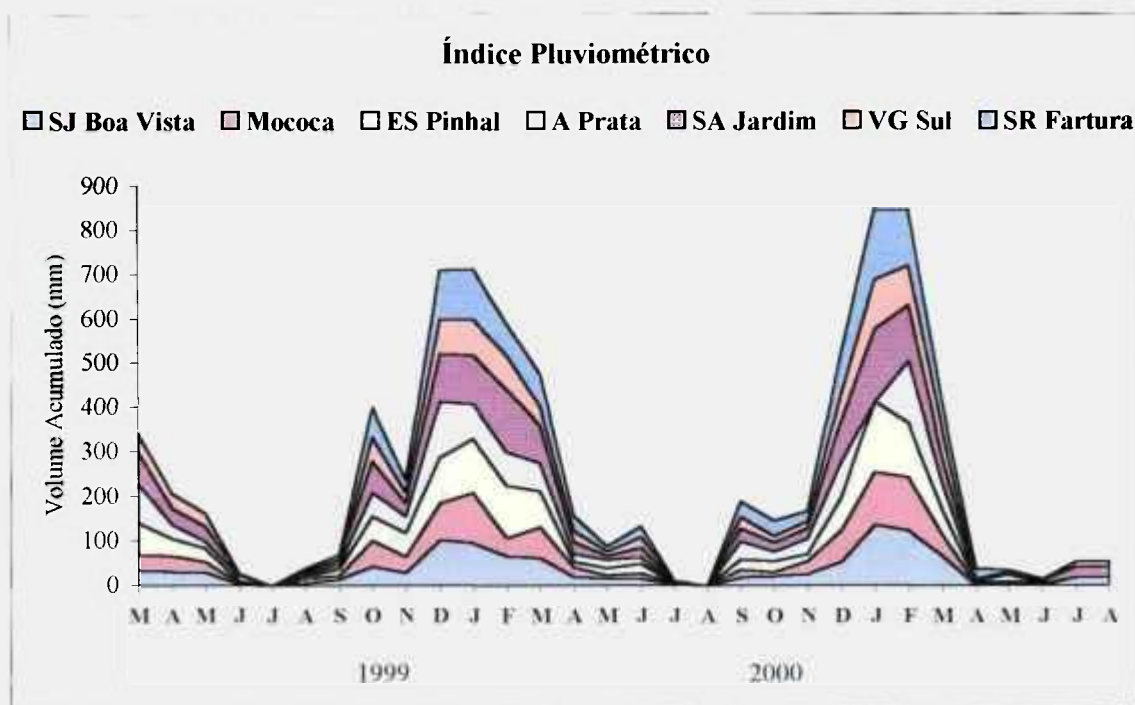


Figura 15 - Volume acumulado de chuva, em mm, durante o período de junho de 1999 a junho de 2000, nas localidades: São João da Boa Vista (IG60), Mococa (IG61), Espírito Santo do Pinhal (IG63), Águas da Prata (IG64), São Roque da Fartura (IG65), Santo Antonio do Jardim (IG72) e Vargem Grande do Sul (VGS).

8.2. Metais

Os metais foram monitorados no período de junho de 1999 a junho de 2000, nos meses de junho e setembro de 1999, fevereiro, abril e junho de 2000. Os metais determinados no trabalho foram: Ag, Al, Ca, Cr, Co, Fe, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Zn e P utilizando a técnica de ICP-OES. As Figuras 17 a 27 e Figuras 28 a 37 mostram as concentrações de metais em água bruta e tratada, respectivamente. Os metais citados foram determinados em água bruta (água do rio) e água tratada (depois de passar pela estação de tratamento – ETA) nos 13 pontos estudados.

A concentração de alguns metais como Ag, Pb, Ni, Co, Cd e Cr estavam abaixo do limite de quantificação da técnica, portanto não foi possível a sua quantificação, mas foi possível verificar que a concentração desses metais estava abaixo do limite exigido pela legislação.

Dentre todos os elementos estudados, o alumínio, ferro manganês e fósforo mostraram ser os mais predominantes na região, elementos que fazem parte da composição das rochas da região, portanto as águas da região são bastante influenciadas pela litologia da região (Figura 16):

- Granito-gnaisses: rochas ricas em feldspato potássio (KAlSi_3O_8), plagioclásio $[(\text{Na,Ca})(\text{Al,Si})\text{AlSi}_2\text{O}_8]$, biotita $[\text{K}_2(\text{Mg,Fe,Al})_6(\text{Si,Al})_8 \text{O}_{20}(\text{OH})_4]$, quartzo (SiO_2) e hornblenda $[(\text{Na,Ca})_2(\text{Mg,Fe})_5\text{Si}_7\text{AlO}_{22}(\text{OH})_2]$;
- Xisto: formado por biotita e muscovita $[\text{K}_2\text{Al}_4\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{20}(\text{OH})_4]$;
- Dioríticos: formado por plagioclásio sódico-cálcico, biotita, hornblenda e/ou piroxênio (formado por augita $[(\text{Ca,Na})(\text{Mg,Fe,Al})(\text{Si}_2,\text{Al})_2 \text{O}_6]$ e clorita $[\text{Mg,Fe,Al})_6(\text{Al,Si})_4 \text{O}_{10}(\text{OH})_8]$;
- Charnockitos: ricos em hiperstênio $[\text{Mg,Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6]$;
- Granada: $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$;
- Rochas calcossilicáticas: à essas rochas estão associadas ocorrências magnésíferas;

- Rochas metabásicas, meta-ultrabásicas e anfibolíticas (hornblenda e plagioclásio): com presença de Ni, Ba, Cd e Cu;
- Rochas alcalinas de Poços de Caldas: rochas ricas em álcalis (K e Na), ferromagnesianos (biotita e hornblenda), piroxênio e apatita – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4\text{CO}_3)_6(\text{F},\text{Cl},\text{OH})_2$

A concentração de manganês apresentou-se acima do limite estabelecido pela legislação para água bruta, principalmente no mês de fevereiro, proveniente do maciço de Poços de Caldas, rico neste elemento.

A presença de ferro, alumínio, sódio e potássio pode ser explicada pela presença de grandes quantidades de rochas ricas nestes elementos como: hiperstênio, granada e augita, presentes em grandes quantidades na região.

Verificou-se também que na região é grande a utilização de agroquímicos à base de cobre como fungicida, podendo contribuir no aumento da concentração desse elemento, como foi verificado no gráfico da Figura 16. Esse fato foi verificado no período de safra nos pontos IG72, IG65, IG69 e IG83. Em água tratada, as concentrações de cobre estavam abaixo do limite de determinação da metodologia utilizada.

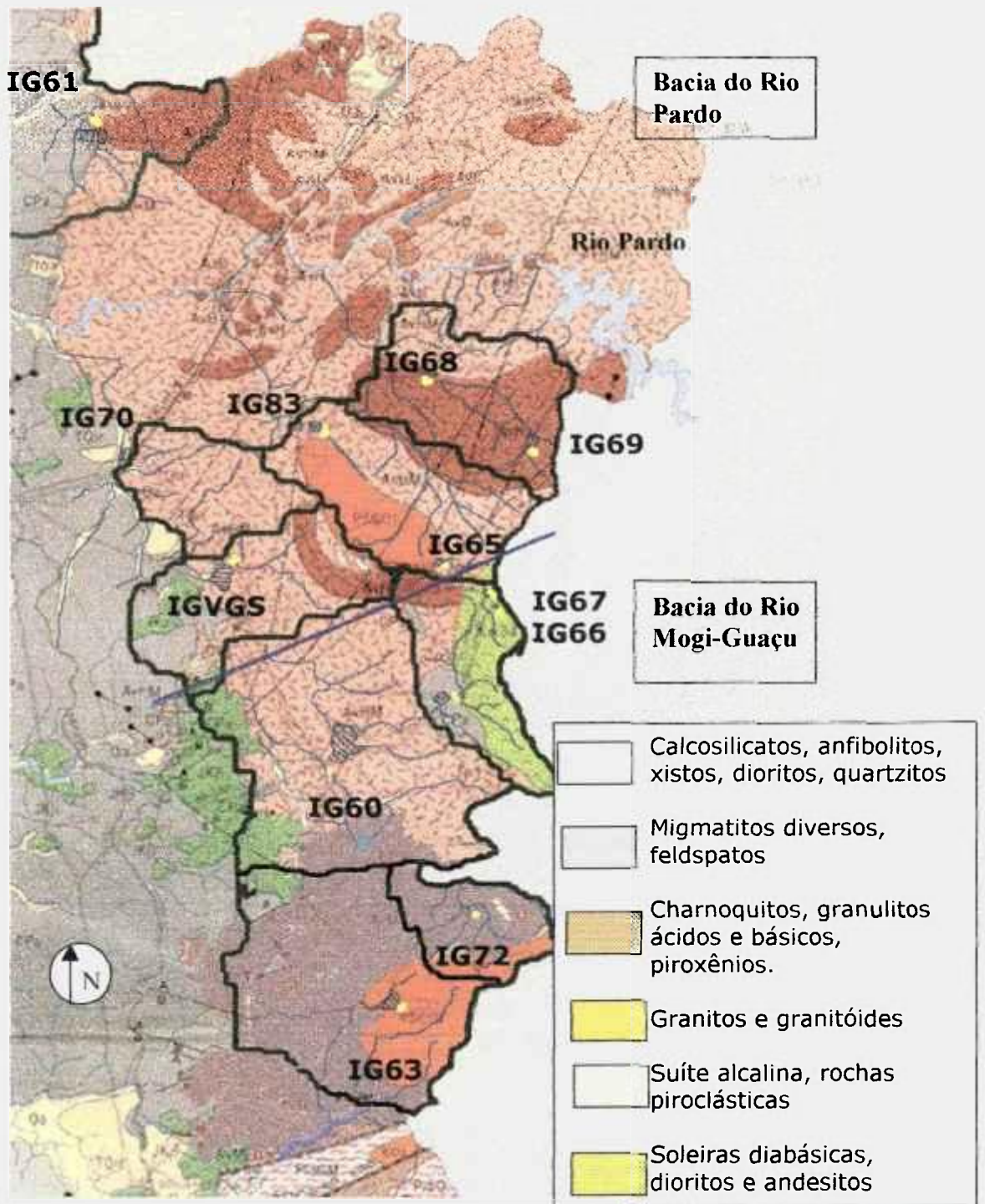


Figura 16 – Formação geológica da região estudada (IPT, 1981, adaptado).

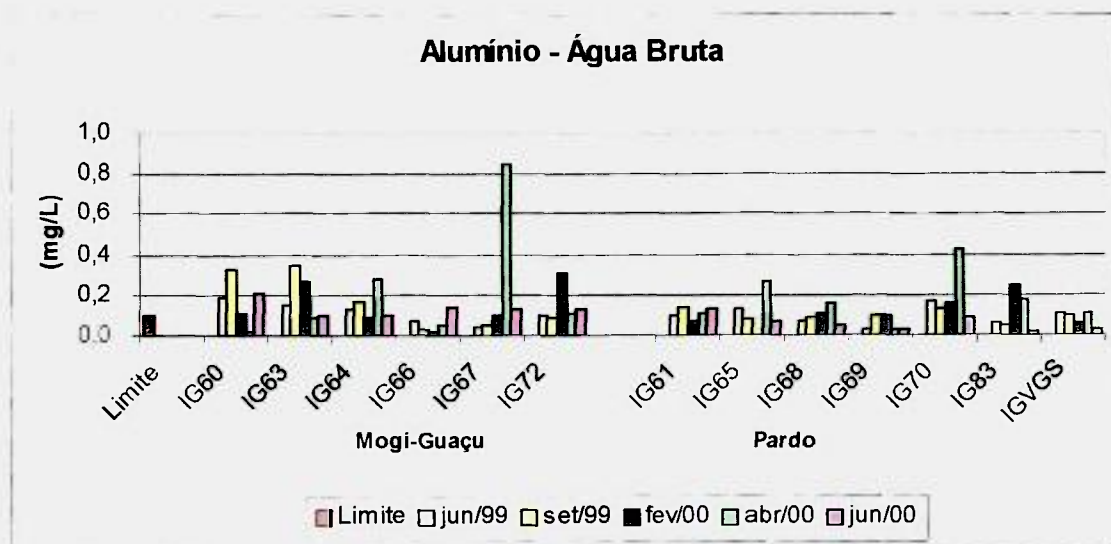


Figura 17- Distribuição de Alumínio em água bruta

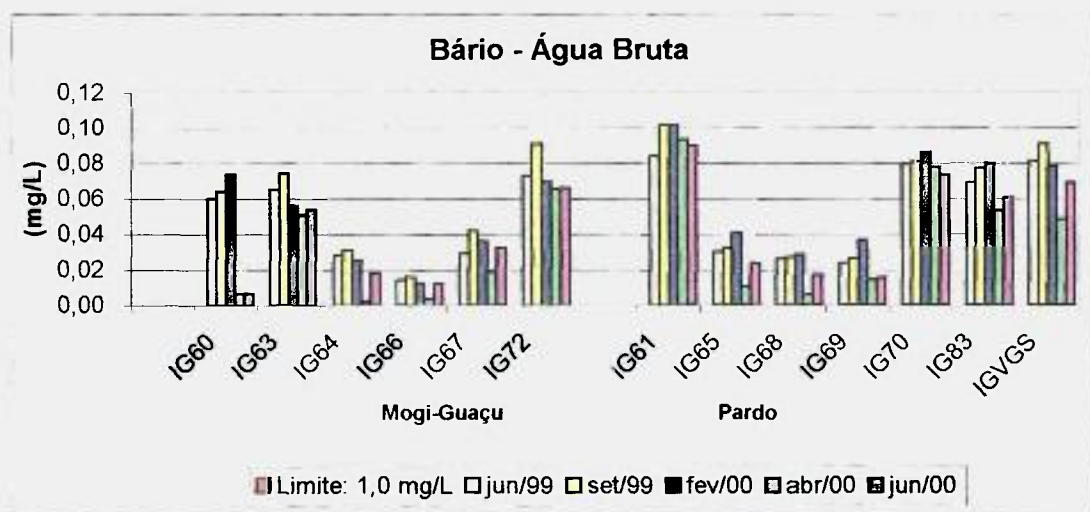


Figura 18 – Distribuição de Bário em água bruta

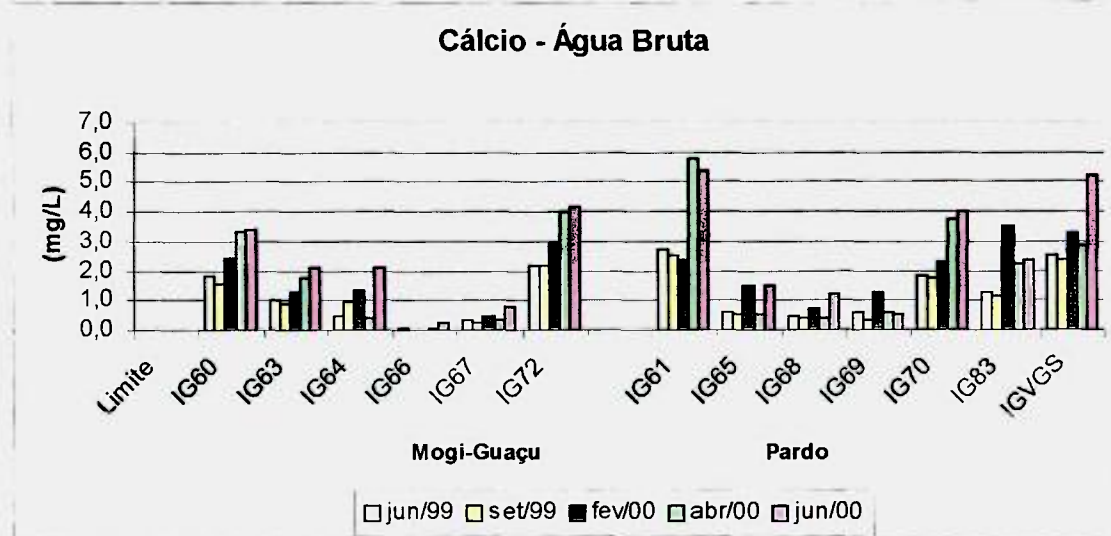


Figura 19 – Distribuição de Cálcio em água bruta

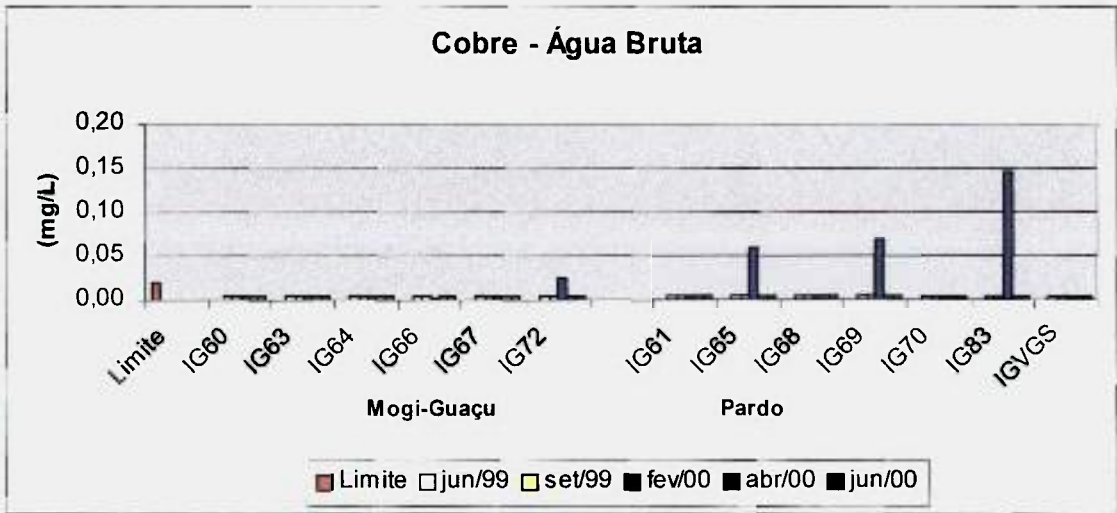


Figura 20 – Distribuição de Cobre em água bruta

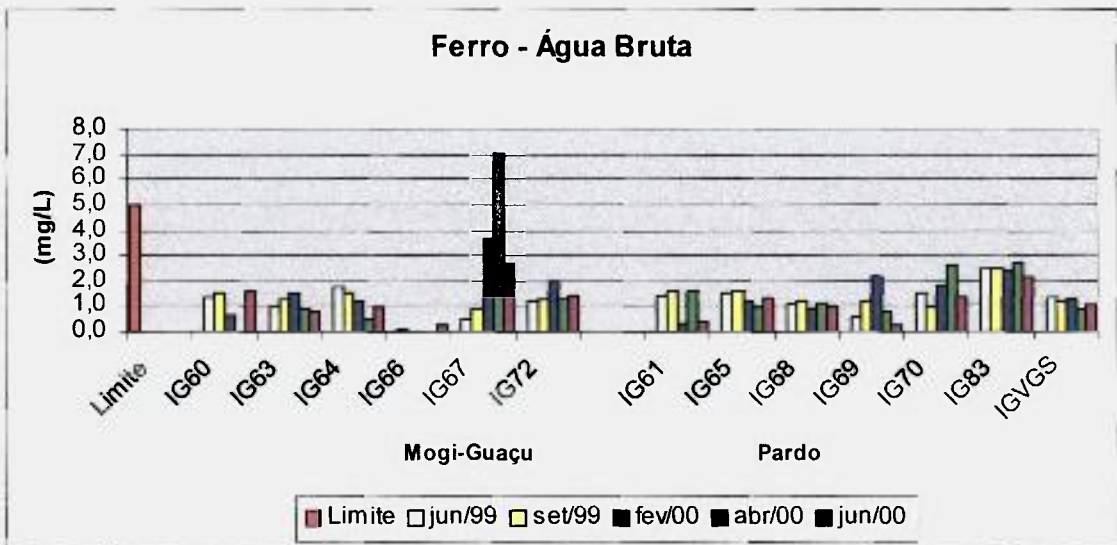


Figura 21 - Distribuição de Ferro em água bruta

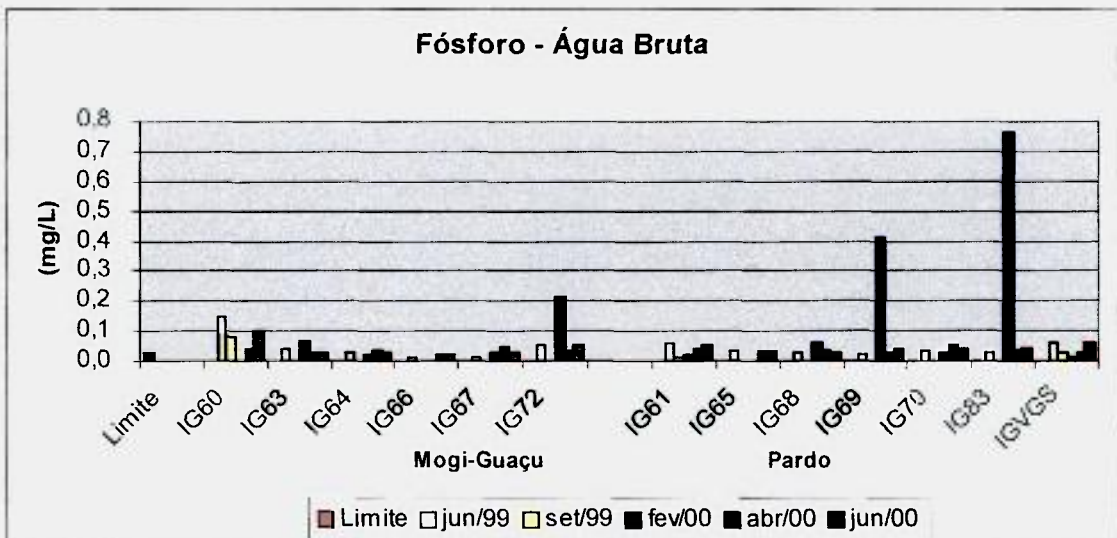


Figura 22 - Distribuição de Fósforo em água bruta

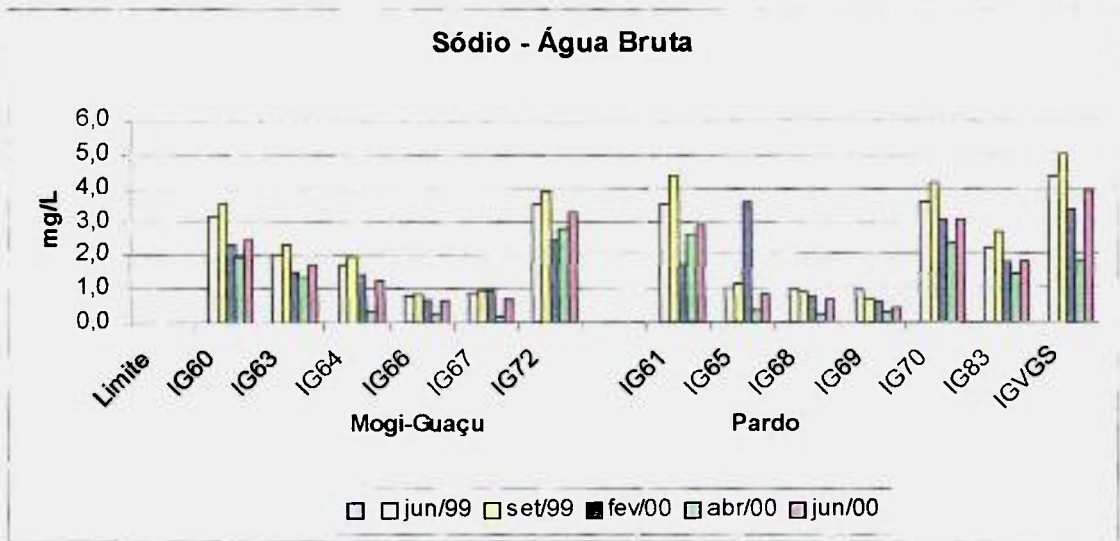


Figura 26– Distribuição de Sódio em água bruta

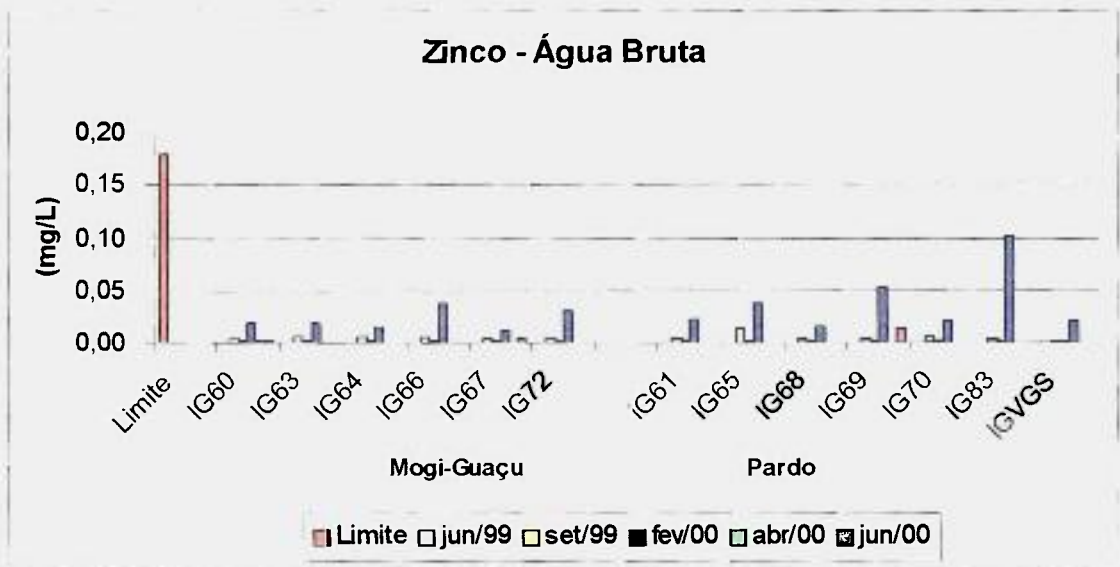


Figura 27 - Distribuição de Zinco em água bruta

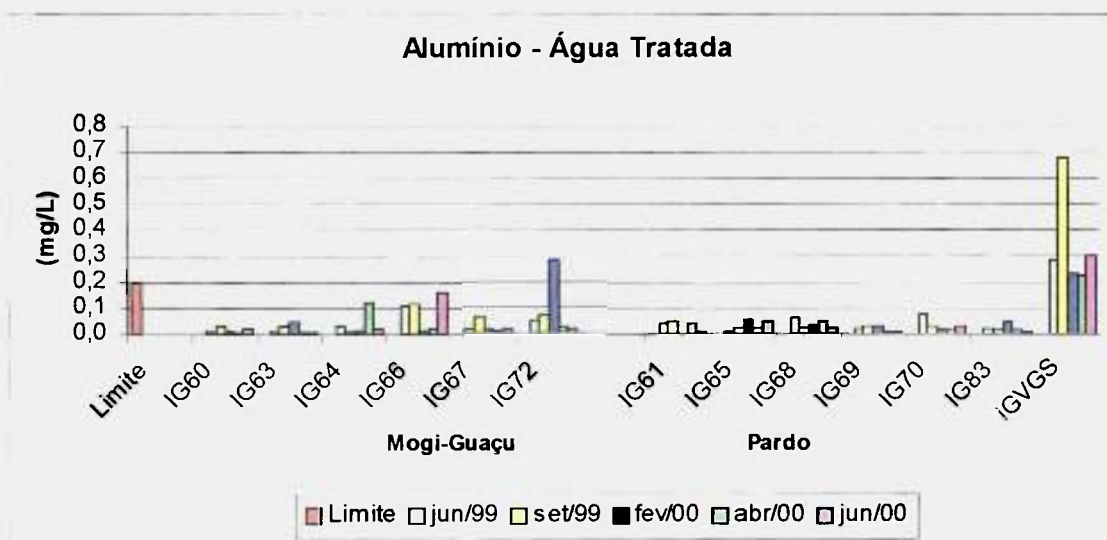


Figura 28 – Distribuição de Alumínio em água tratada

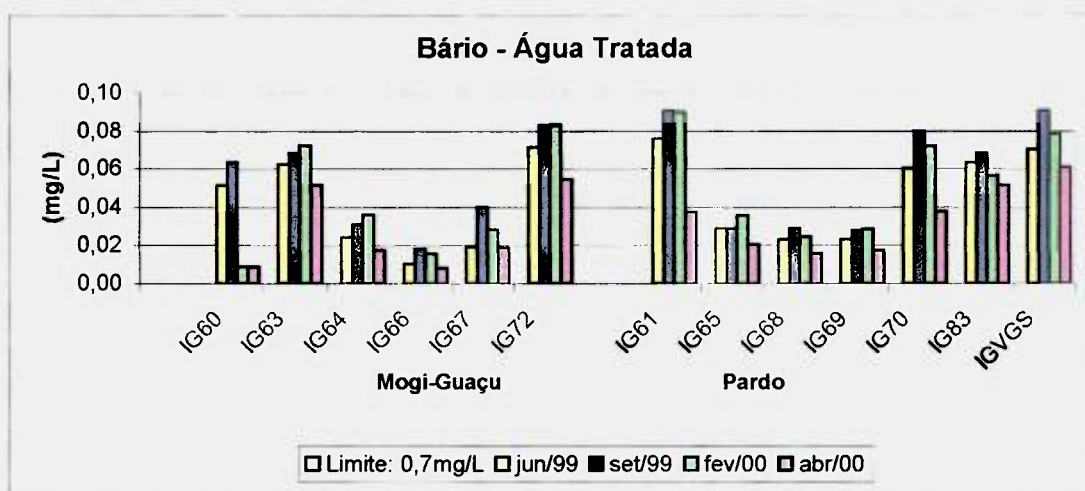


Figura 29 – Distribuição de Bário em água tratada

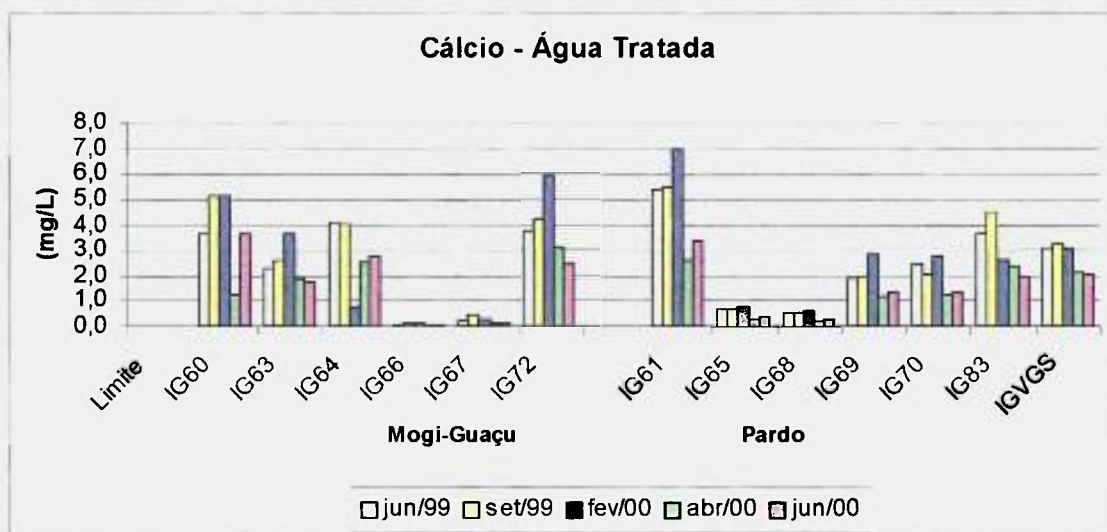


Figura 30 – Distribuição de Cálcio em água tratada

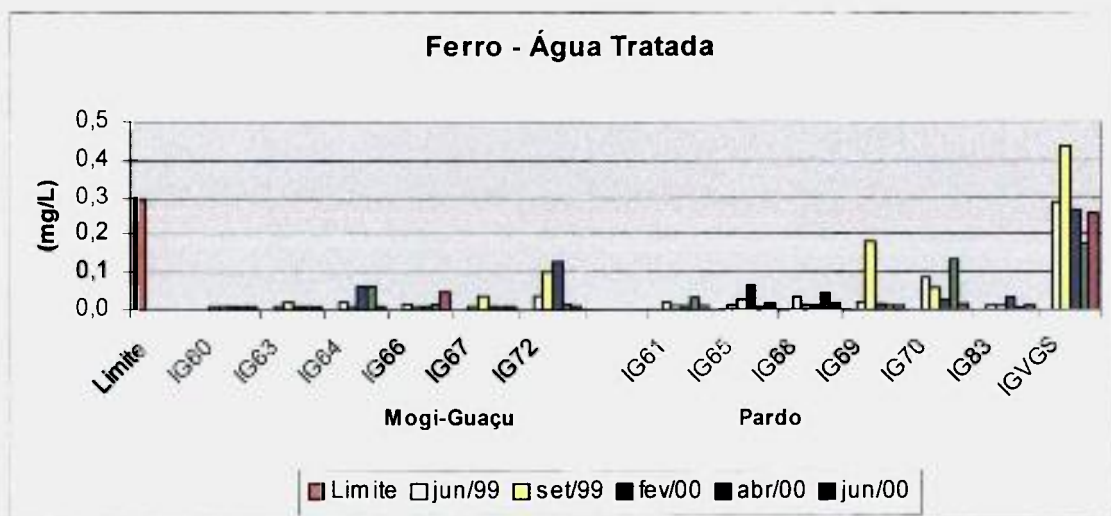


Figura 31 – Distribuição de Ferro em água tratada

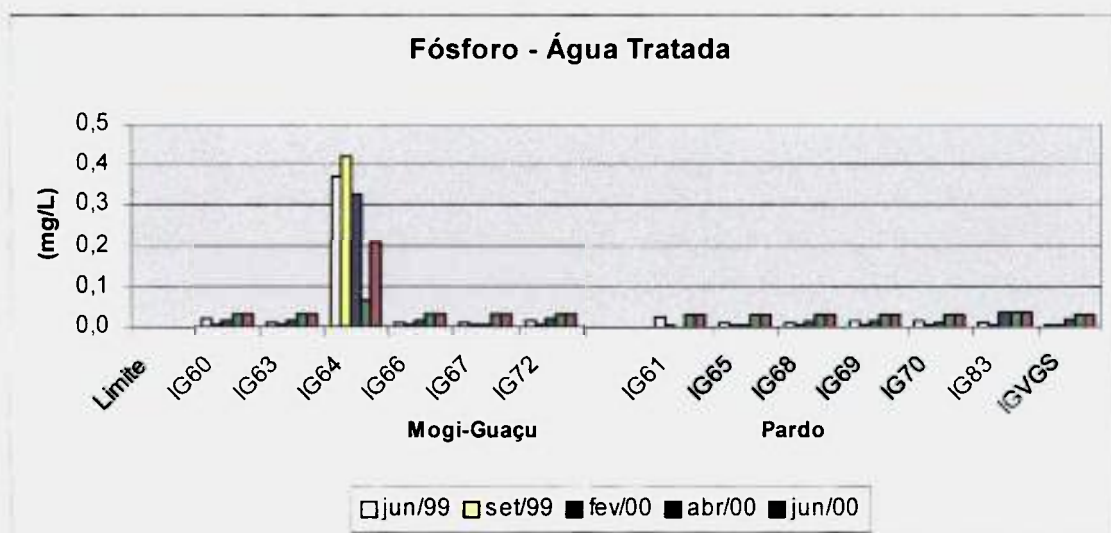


Figura 32 – Distribuição de Fósforo em água tratada

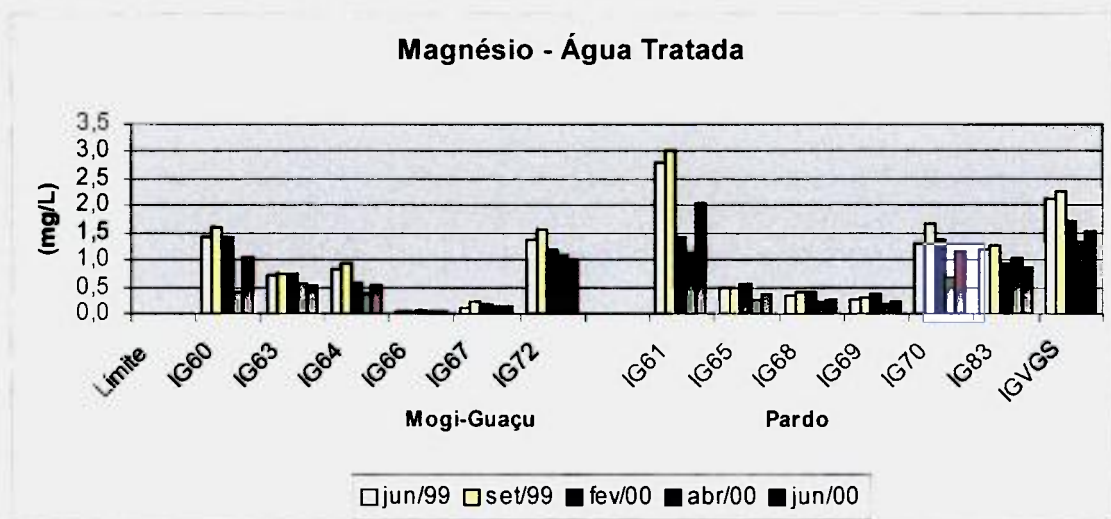


Figura 33 – Distribuição de Magnésio em água tratada

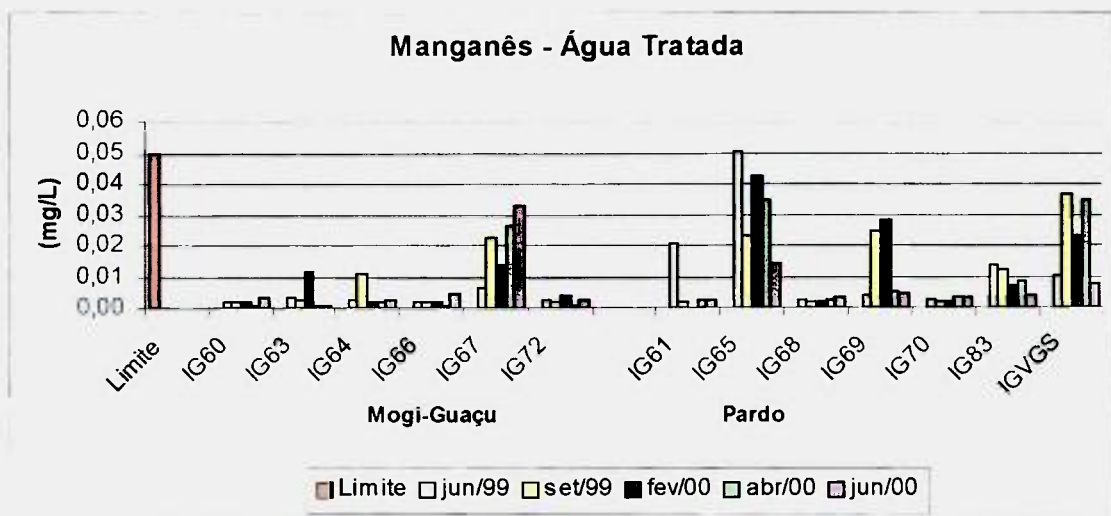


Figura 34 – Distribuição de Manganês em água tratada

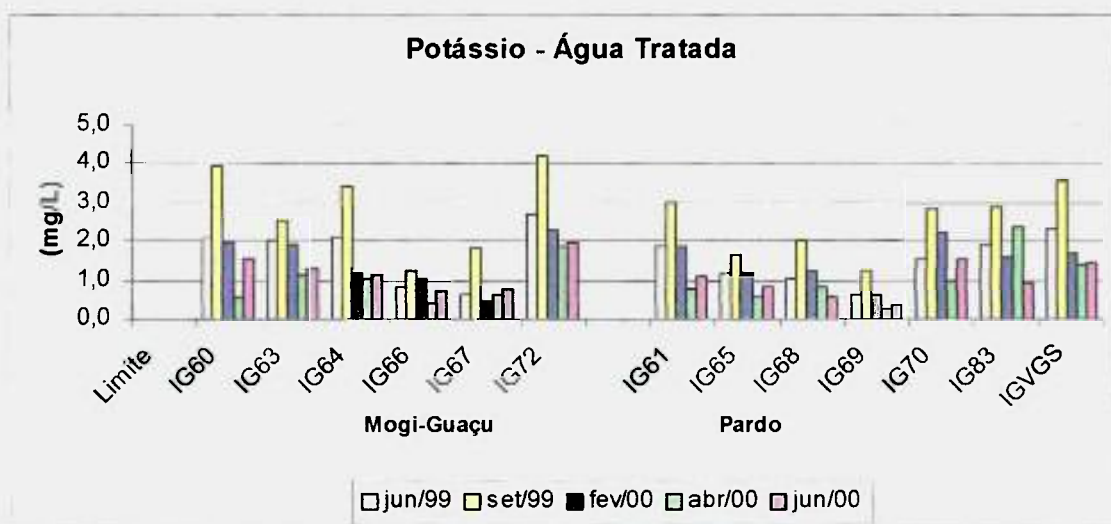


Figura 35 – Distribuição de Potássio em água tratada

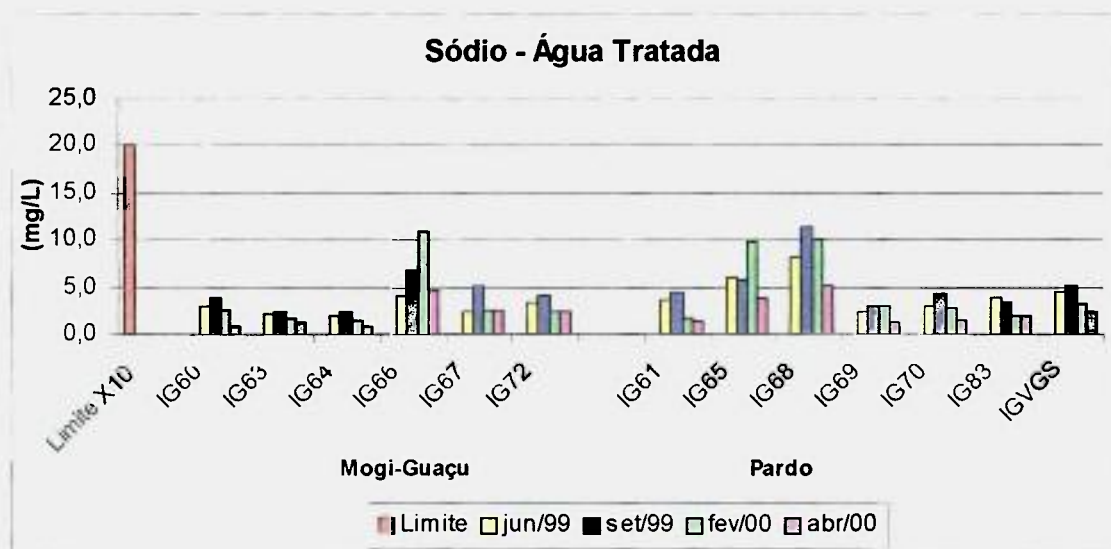


Figura 36 – Distribuição do Sódio em água tratada

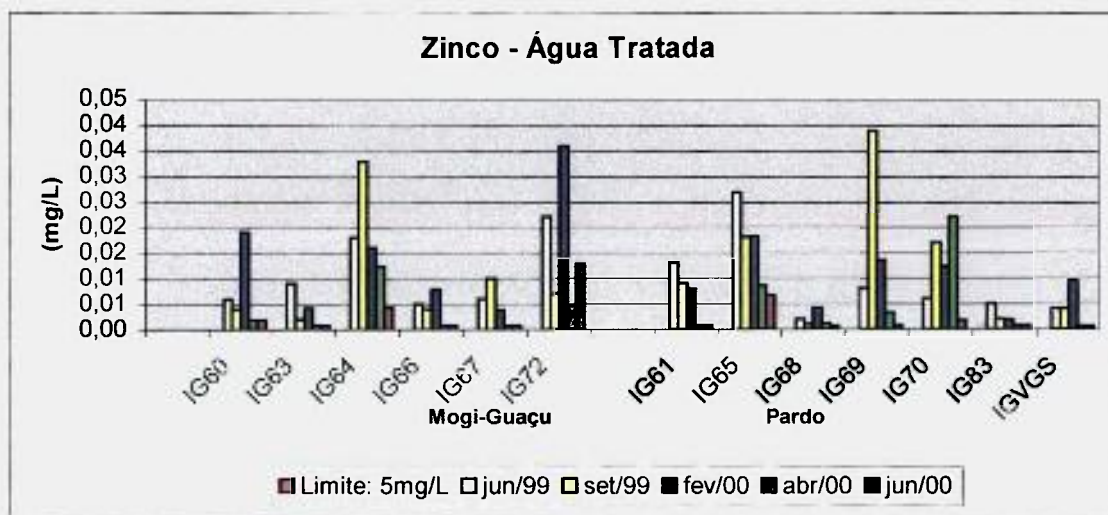


Figura 37 – Distribuição de Zinco em água tratada

As Tabelas 19 e 20 apresentam um resumo dos resultados quanto à razão entre o número de valores que não estão de acordo com a legislação e o número de coletas realizadas para água bruta e tratada

Os resultados obtidos mostraram que, de modo geral, a região não se encontra impactada pelos determindos, apresentando valores dentro das especificações exigidas por lei e comparando-se os pontos monitorados verifica-se que algumas regiões se destacam por apresentarem concentrações abaixo das demais como nos pontos: IG66, IG67 e IG68, tanto na água bruta como na água tratada.

No Apêndice 1 são mostrados os gráficos tipo *Box-plot*, com o resultado das análises dos metais no ano de 1999 e 2000. As representações em *box-plot* possibilitam a visualização das seguintes grandezas estatísticas: a média, a mediana (divide o conjunto de dados ao meio, deixando metade dos dados abaixo e metade acima dela), o máximo, o mínimo, o primeiro quartil (valor que deixa $\frac{1}{4}$ dos valores abaixo dele), o terceiro quartil (valor que deixa $\frac{3}{4}$ das observações abaixo dele) e os valores de distribuição dos dados.

Tabela 19 – Razão entre o no. de valores acima do limite permitido pela legislação e o no. de amostras de água bruta.

	Ag	Al	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	K	Mg	Mn	Na	Ni	P	Pb	Zn	
	total																		
Mogi-Guaçu 9																			
IG60	☺	3/5	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	5/5	☺	☺	☺
IG63	☺	3/5	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	5/5	☺	☺	☺
IG64	☺	3/5	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	1/5	☺	☺	4/5	☺	☺	☺
IG66	☺	1/5	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺
IG67	☺	2/5	☺	☺	☺	☺	☺	☺	1/5	☺	☺	☺	1/5	☺	☺	2/5	☺	☺	☺
IG72	☺	2/5	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	4/5	☺	☺	☺
Pardo 4																			
IG61	☺	2/5	2/5	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	4/6	☺	☺	☺
IG65	☺	2/5	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺
IG68	☺	2/5	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	3/5	☺	☺	☺
IG69	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	1/5	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	4/5	☺	☺	☺
IG70	☺	4/5	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	4/5	☺	☺	☺
IG83	☺	2/5	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	3/5	☺	☺	☺
IGVGS	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	3/5	☺	☺	☺

☺ - valores abaixo do máximo permitido pela legislação (Resolução Conama no. 20)

Tabela 20 – Razão entre o no. de valores acima do limite permitido pela legislação e o no. de amostras de água tratada.

	Ag	Al	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	P	Pb	Zn
	total																
Mogi-Guaçu																	
IG60	●	☺	☺	☺	☺	●	☺	☺	☺	●	●	☺	☺	●	●	☺	☺
IG63	●	☺	☺	☺	☺	●	☺	☺	☺	●	●	☺	☺	●	●	☺	☺
IG64	●	☺	☺	☺	☺	●	☺	☺	☺	●	●	☺	☺	●	●	☺	☺
IG66	●	☺	☺	☺	☺	●	☺	☺	☺	●	●	☺	☺	●	●	☺	☺
IG67	●	☺	☺	☺	☺	●	☺	☺	☺	●	●	☺	☺	●	●	☺	☺
IG72	●	☺	☺	☺	☺	●	☺	☺	☺	●	●	☺	☺	●	●	☺	☺
Pardo																	
IG61	●	☺	☺	☺	☺	●	☺	☺	☺	●	●	☺	☺	●	●	☺	☺
IG65	●	☺	☺	☺	☺	●	☺	☺	☺	●	●	☺	☺	●	●	☺	☺
IG68	●	☺	☺	☺	☺	●	☺	☺	☺	●	●	☺	☺	●	●	☺	☺
IG69	●	☺	☺	☺	☺	●	☺	☺	☺	●	●	☺	☺	●	●	☺	☺
IG70	●	☺	☺	☺	☺	●	☺	☺	☺	●	●	☺	☺	●	●	☺	☺
IG83	●	☺	☺	☺	☺	●	☺	☺	☺	●	●	☺	☺	●	●	☺	☺
IGVGS	●	5/5	☺	☺	☺	●	☺	☺	1/5	●	●	☺	☺	●	●	☺	☺

☺ - valores abaixo do máximo permitido pela legislação (Portaria no. 1469/MS/00)

● - metal não controlado pela Portaria no. 1469/MS/00

8.2.1 - Influência da sazonalidade na concentração de metais

Durante o período de pouca chuva (seca) no Estado de São Paulo, que abrange os meses de maio, junho, julho, agosto e setembro de acordo com os dados de pluviometria obtidos junto ao DAEE (Departamento de Água e Esgoto), observou-se que para os metais de maior concentração: Na, K, Mg e Ca, ocorre um aumento na concentração, como mostra a Figura 38, em época de seca ocorre uma concentração dos metais na água.

No período compreendido entre abril e maio (final da estação chuvosa), ocorre uma diminuição na concentração do Fe, Na, Mg e K. No mês de fevereiro destaca-se a presença de cobre, zinco e fósforo no ponto IG83 e IG69, possivelmente proveniente da lixiviação do solo.

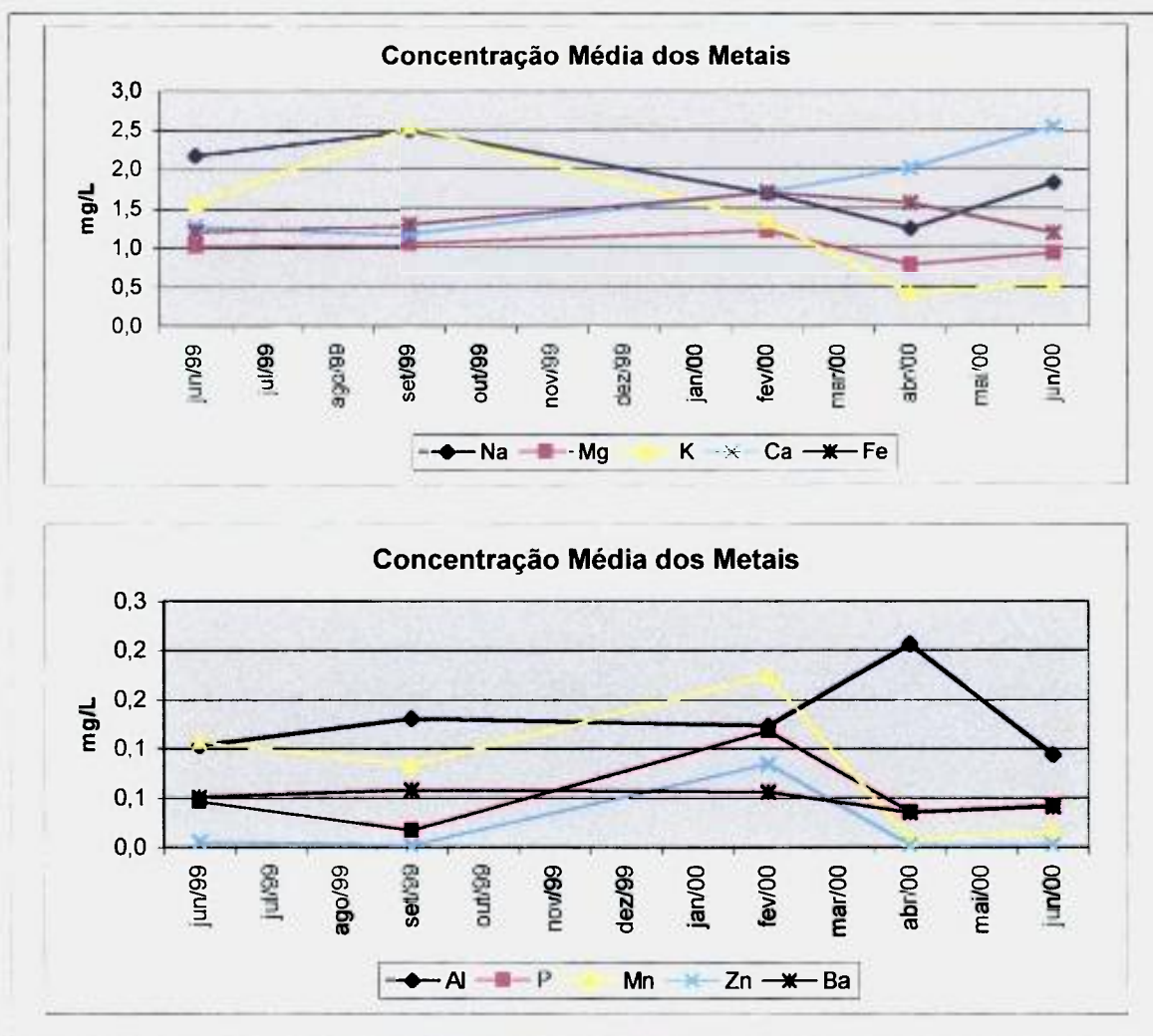


Figura 38 – Variação das concentrações de metais (média mensal de todos os pontos) no período de junho de 1999 a junho de 2000.

Verificou-se a forte influência sazonal nas características físicas, químicas e biológicas da coluna d'água, com nítida distinção entre os períodos de coleta, principalmente de variações nos fatores climatológicos, particularmente na precipitação.

8.2.2 - Influência do tratamento de água na concentração dos parâmetros estudados

O tratamento de água normalmente utilizado nas estações de tratamento (ETA) consiste basicamente nas etapas descritas na Figura 39.



Figura 39– Resumo das etapas do processo de tratamento de água de uma estação de tratamento convencional (ETA)

Durante o processo do tratamento da água são adicionados vários insumos. Estes reagentes utilizados na estação de tratamento não são reagentes de alta pureza, podendo favorecer e explicar o aumento da concentração de determinados elementos na água tratada.

Verificou-se a influência do tratamento da água nas ETAs na concentração dos metais e verificou-se que para metais como Na, Ca e K, a concentração aumenta na água tratada, salvo raras exceções, como mostra a Figura 40. O aumento da concentração do Ca é proveniente da adição de cal durante o processo de tratamento da água.

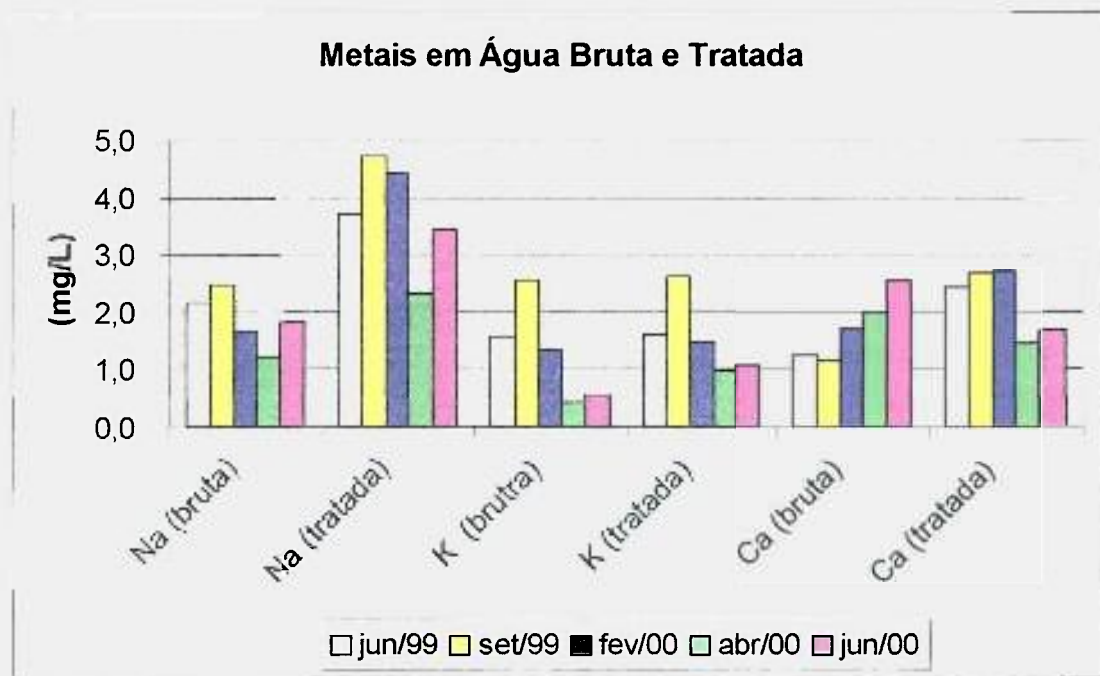


Figura 40 - Comparação entre a concentração média dos metais em água bruta (antes do tratamento) e água tratada (depois do tratamento).

8.3. Nitrato e Nitrogênio em Águas

O nitrogênio é considerado um dos elementos mais importantes no metabolismo de ecossistemas aquáticos, participando na formação de proteínas, um dos componentes básicos da biomassa. Dentre as diferentes formas que se apresenta em águas, o nitrato e o íon amônio representam as principais fontes de nitrogênio para os produtores primários. As principais fontes naturais de nitrogênio são: chuva, material orgânico e inorgânico e a fixação do nitrogênio molecular dentro dos corpos d'água (ESTEVEZ, 1988).

Os fertilizantes usados na agricultura, principalmente os fertilizantes orgânicos provenientes de dejetos de animais são fontes de nitrato em águas superficiais e subterrâneas, contribuindo no processo de eutrofização de águas superficiais (FAO, 1996).

Os fertilizantes inorgânicos comercializados possuem impurezas em sua composição que, por sua vez, podem afetar os corpos d'água. As quantidades das impurezas e as suas quantidades máximas permitidas são estabelecidas por lei, a saber: cálcio 1%; magnésio 0,5%; enxofre 1%; boro 0,02%; cloro 0,1%; cobalto 0,0005%, cobre 0,05%; ferro 0,1%; manganês 0,05%; molibdênio 0,0005%; sódio 0,1% e zinco 0,05% (WITHE *et al*, 1976).

A concentração de nitrato em águas de abastecimento público que excedem os valores máximos permitidos pela legislação está associada com a síndrome do “bebê-azul” (metahemoglobinemia), câncer no estômago e leucemia (RUHL *et al*, 2000).

A região estudada, onde toda a captação da água para abastecimento público é superficial, pode sofrer as conseqüências da utilização dos fertilizantes utilizados na agricultura. Para águas de abastecimento público, a legislação brasileira limita o valor máximo de nitrato em 10 mg L⁻¹, de acordo com a Legislação Federal vigente (1469/MS/00)

Foram medidas as concentrações de nitrato pela técnica de cromatografia de íons em amostras de água bruta e tratada da região estudada, no período de abril de 1998 a abril de 1999. As Tabelas com os resumos dos resultados das análises de nitrato são

mostrados no Apêndice 1 . A partir das concentrações de nitrato, calculou-se as concentrações de nitrogênio na água bruta e tratada.

Os resultados mostraram que todos os valores obtidos de nitrato (como N) não apresentaram valores acima do permitido pela legislação em água bruta e água tratada (Figuras 41 e 42). Os valores de nitrato encontrados em água bruta, na bacia do Rio Pardo, variaram de $<0,05$ a $8,17 \text{ mg L}^{-1}$ e na bacia do Rio Mogi-Guaçu, de $<0,050$ a $13,2 \text{ mg L}^{-1}$. Em água tratada, na bacia do Rio Pardo, as concentrações de nitrato (como N) variaram de $0,4$ a $33,6 \text{ mg L}^{-1}$ e de $<0,05$ a $11,9 \text{ mg L}^{-1}$, na bacia do Rio Mogi-Guaçu.

Os resultados das análises do nitrato e nitrogênio são apresentadas no Apêndice 1 em representações gráficas do tipo *box-plot*.

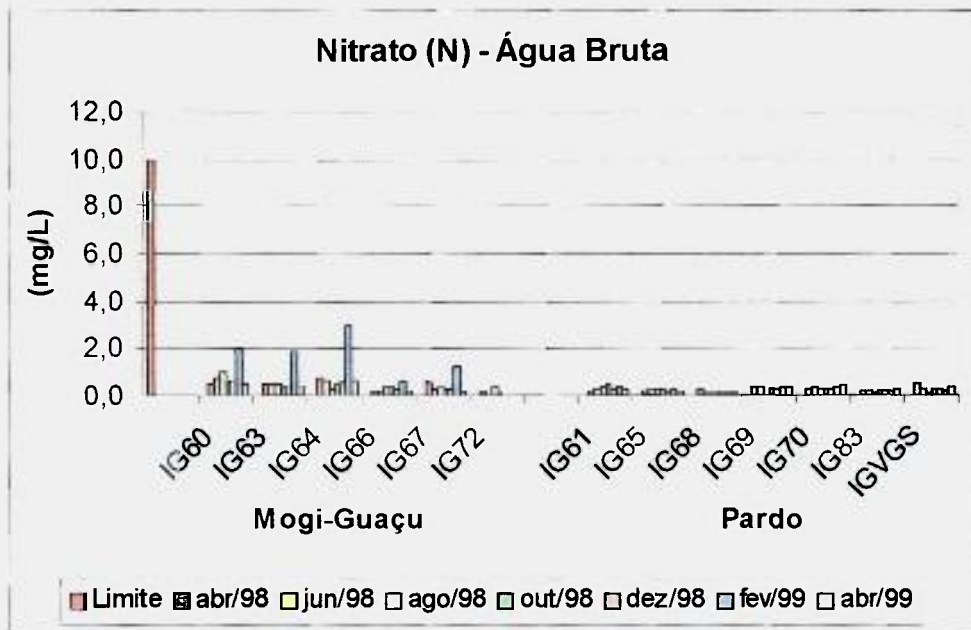


Figura 41 – Concentração de nitrato (como N) em água bruta nas bacias dos Rios Mogi-Guaçu e Pardo, no período de abril de 1998 a abril de 1999.

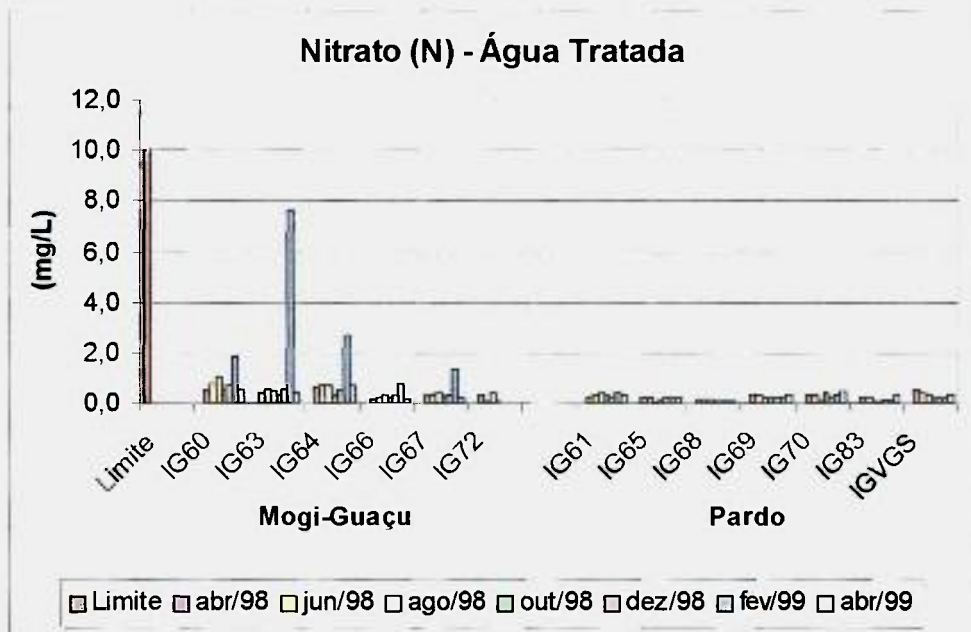


Figura 42 – Concentração de nitrato (como N) em água tratada nas bacias dos Rios Mogi-Guaçu e Pardo, no período de abril de 1998 a abril de 1999.

8.4 - Dureza e pH

8.4.1 – pH

O pH é considerado como uma das variáveis ambientais mais importantes e uma das mais difíceis de se interpretar devido a complexidade de fatores que podem influenciá-lo. Na natureza ocorre uma interdependência entre as comunidades animais, vegetais e o meio aquático (ESTEVES, 1988).

Em ecossistemas aquáticos, o pH influencia na fisiologia dos animais e contribui para a precipitação de metais pesados e influenciar na solubilidade de nutrientes (PIVELLI, 1996).

A legislação brasileira limita o valor do pH na faixa situada entre 6,0 e 8,5 para os padrões de potabilidade (Portaria 1469) e a faixa situada entre 6,0 e 9,0 para águas de rios classe 1, 2, 3 e 4 (Conama 20). No presente trabalho, mediu-se o pH em todos os 13 pontos estudados, em água bruta e água tratada, no período de junho de 99 a junho de 2000. As medidas foram realizadas no campo, durante a coleta, com a utilização de um pHmetro de campo Digimed e calibrado com soluções-tampão pH 4 e 7.

As Figuras 43 e 44 mostram os resultados obtidos de pH em água bruta e em água tratada. Os resultados obtidos mostraram que houve 4 pontos que estavam fora da faixa permitida pela legislação, 3 pontos no mês de junho de 1999 (IG61, IG64 e IGVGS) e 1 ponto durante o mês de abril de 2000 (IG67). Estes pontos que estavam fora da faixa permitida pela legislação apresentaram pH abaixo de 6.

A água da chuva, que geralmente apresenta pH entre 5 e 6 pode interferir no pH de ecossistemas aquáticos quando estas tem pouca capacidade de tamponamento (ESTEVES, 1988).

Na água tratada, todos os valores de pH estavam dentro dos padrões de potabilidade conforme a legislação vigente.

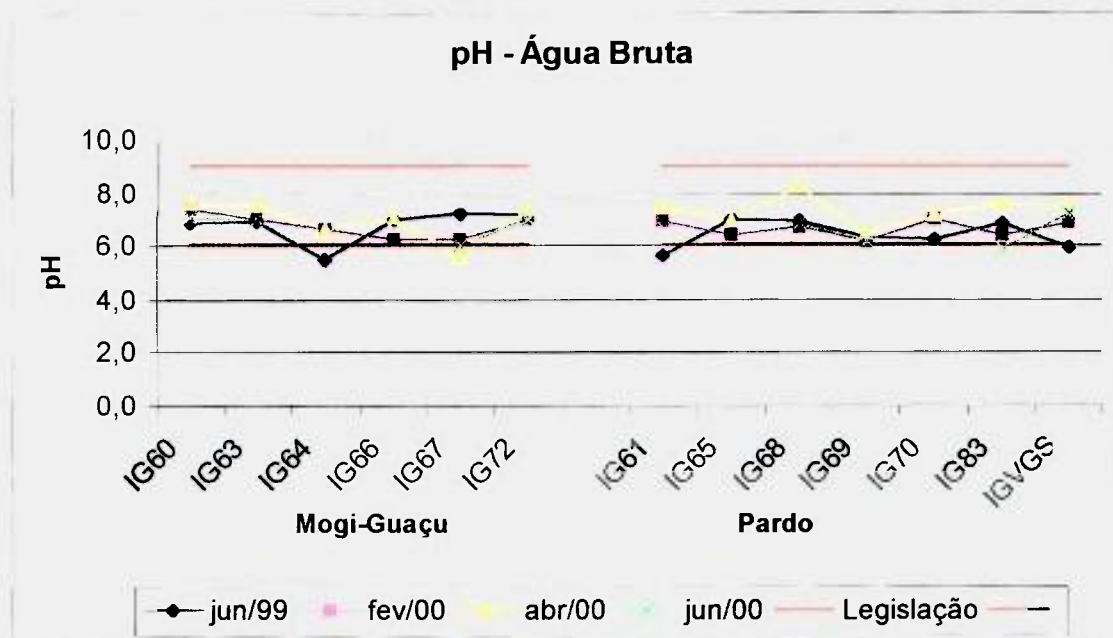


Figura 43 – Valores de pH em água bruta, durante o período de junho de 1999 a junho de 2000 para os 13 pontos estudados, mostrando a faixa de pH permitido pela legislação (Conama no. 20).

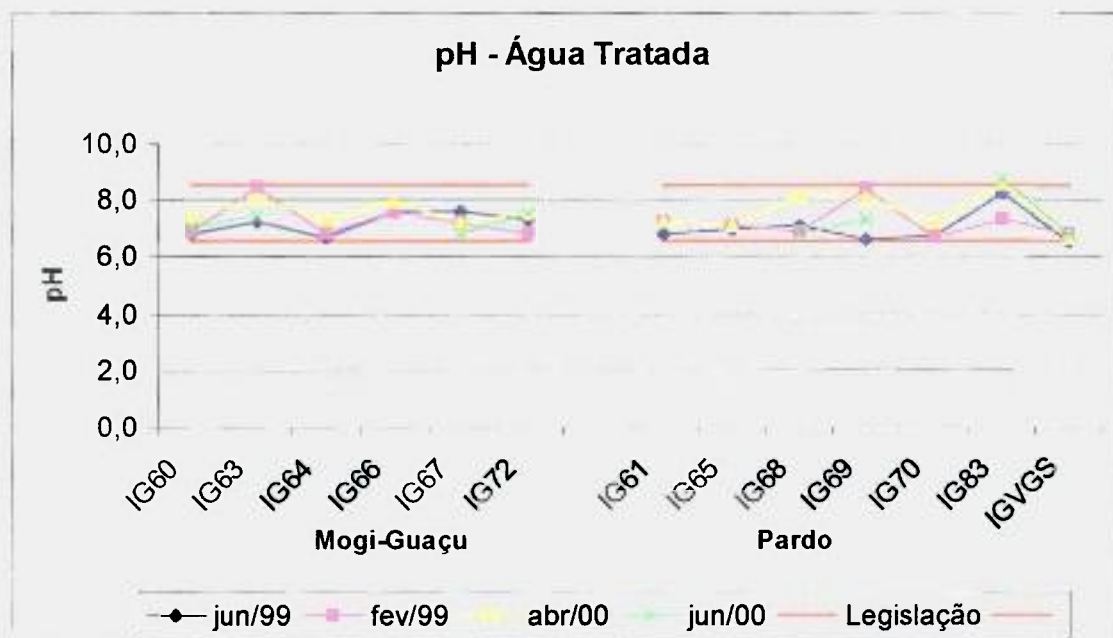


Figura 44 – Valores de pH em água tratada, durante o período de junho de 1999 a junho de 2000 para os 13 pontos estudados, mostrando a faixa de pH permitido pela legislação (Portaria no. 1469/MS/00).

8.4.2 – Dureza

A dureza da água é geralmente definida como a presença de sais de cálcio e de magnésio que estão combinados a carbonato ou bicarbonato (VOGUEL, 1981).

Para o abastecimento público de água, a principal preocupação é quanto ao consumo de sabão em lavagens domésticas. Estes sabões podem ser precipitados, formando complexos insolúveis.

A dureza é classificada de acordo com os cátions e ânions associados a estes. No presente trabalho, determinou-se a dureza ao cálcio e dureza ao magnésio, pois foram determinadas as concentrações destes dois metais. A dureza total é a soma da dureza ao cálcio e dureza ao magnésio e é expressa em $\text{mg L}^{-1} \text{CaCO}_3$, de acordo com a equação (PIVELI, 1996):

$$\text{Dureza (mg L}^{-1} \text{ Ca CO}_3) = C_{\text{Ca}} \cdot 50/20 + C_{\text{Mg}} \cdot 50/12 \quad \text{onde,}$$

C_{Ca} – concentração de Cálcio em mg L^{-1} ; C_{Mg} – concentração do magnésio, em mg/L ; 50 – equivalente-grama do CaCO_3 ; 20 – equivalente-grama do Ca^{2+} e 12 – equivalente-grama do Mg^{2+} .

Quanto aos padrões de potabilidade, a Portaria 36 e atualmente a Portaria 1469 limita o valor da dureza em 500 mg L^{-1} .

Calculou-se a dureza para os 13 pontos estudados, água bruta e tratada, durante o período de junho de 1999 a junho de 2000.

As Figuras 45 e 46 mostram que os valores encontrados estão muito abaixo do valor exigido pela legislação.

Nos pontos IG66 e IG67 o valor da dureza está próximo de zero, e os maiores valores encontrados foram encontrados nos pontos IG61, tanto na água bruta como na água tratada.

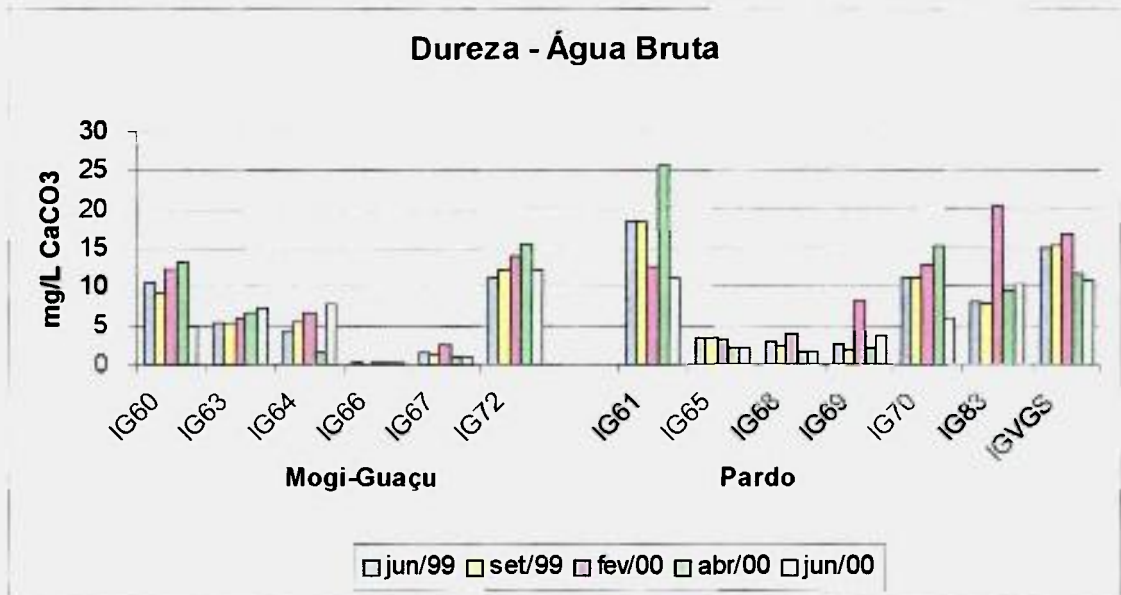


Figura 45 - Valores calculados para a dureza da água bruta, no período de junho de 1999 a junho de 2000.

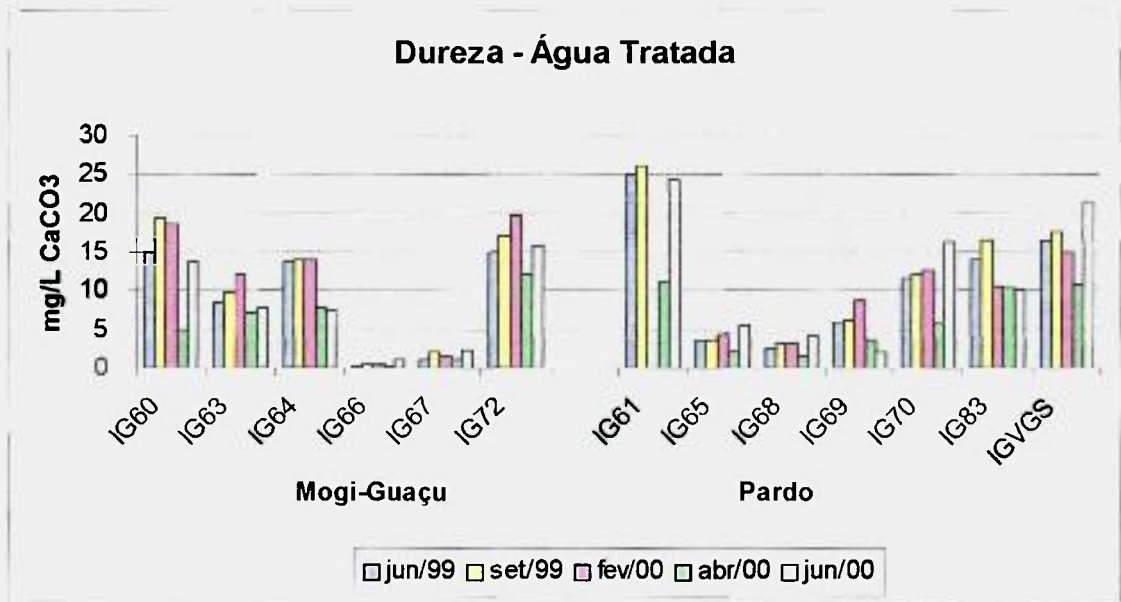


Figura 46 - Valores calculados para a dureza da água tratada, no período de junho de 1999 a junho de 2000.

8.5. Herbicidas e Inseticidas

Foi realizada a análise de herbicidas e inseticidas para verificar a influência da prática agrícola nas microbacias estudadas, uma vez que estes pesticidas são largamente utilizados atualmente na agricultura.

Os compostos estudados foram:

- Inseticidas do grupo carbamato: aldicarb, carbofuran e carbaryl;
- Herbicidas do grupo das triazinas: atrazina e simazina;
- Herbicidas do grupo das nitroanilinas: trifluralin.

A Tabela 21 apresenta a classe, os valores de LD₅₀ (concentração nominal que mata 50% dos organismos expostos) e o tipo de plantação para cada defensivo agrícola estudado no trabalho. A OMS classifica os pesticidas dividindo-os em 5 classes de acordo com os níveis de intoxicação, quando administrados para ratos via oral (OMS, 1995).

Tabela 21 – Classificação dos pesticidas quanto à toxicidade e o tipo de cultura para qual é destinado (OMS, 1995).

Pesticidas	Classe	LD ₅₀ p/ ratos (mg Kg ⁻¹)	Culturas
Aldicarb	Ia	0,46-1,23	Algodão, beterraba, batata, cenoura, café, cana, milho, cebola, morango, soja.
Atrazina	III	1900-3000	Milho, rosa, beterraba, framboesa, morango, trigo.
Carbaryl	II	233-850	Algodão, maçã, amendoim, soja, arroz, batata, vegetais e frutas em geral.
Carbofuran	Ib	5,3-13,2	Algodão, arroz, café, milho, cenoura, batata, repolho, soja, fumo, cítricos, banana.
Simazina	III+	>500	Feijão, maçã, pêra, morango, aspargo, soja, tomate, milho, beterraba, café, trigo.
Trifluralin	III+	>500	Feijão, cana, cenoura, verduras, citrus, soja, cebola, alho, tomate, morango, beterraba

Ia- extremamente prejudicial; Ib - altamente prejudicial; II - moderadamente prejudicial, III - levemente prejudicial, III+ - inexistência de prejuízos em usos normais.

As análises foram realizadas pela técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e foram feitas no Laboratório de Orgânicos da Divisão de Diagnóstico Ambiental. Foram realizadas 5 coletas no período de junho de 1999 a junho de 2000, durante os meses de junho e setembro de 1999 e fevereiro, abril e junho de 2000.

Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 22. No Apêndice 2 são mostrados alguns exemplos de cromatogramas obtidos nas análises dos herbicidas e inseticidas por HPLC. De um total de 130 análises, 16 amostras apresentaram presença de herbicidas, representando 12% das amostras.

Os resultados obtidos mostraram que ocorre uma incidência maior de pesticidas durante o período chuvoso, principalmente dezembro, janeiro e fevereiro. Este período coincide com a época de maior utilização de pesticidas na lavoura e que a chuva contribui para carrear os pesticidas para os corpos d'água. Durante o período de seca, apesar de ter observado valores sensíveis de pesticidas, a concentração determinada foi muito baixa e, na maioria dos casos a concentração estava abaixo do limite de determinação do método. A presença de pesticidas no período de seca pode ser explicada pela utilização da agricultura intensiva, ou seja, os agricultores plantam durante o período de secas e substituem as chuvas pelos sistemas de irrigação para aumentar a produtividade, obtendo-se dessa forma duas safras durante o ano.

A presença de herbicidas em água tratada foi verificada no ponto IGVGS (simazina, no mês de junho de 1999), todos abaixo do limite de quantificação, como mostram as Figuras 47 e 48.

O herbicida trifluralin apareceu em todos os meses monitorados nas amostras de água bruta.

Tabela 22 - Herbicidas encontrados nas amostras de água nos meses de junho e setembro de 1999 e fevereiro, abril e junho de 2000, medidos por HPLC

	(µg.L ⁻¹)											
	Junho 1999		Setembro 1999		Fevereiro 2000		Abril 2000		Junho 2000		Tratada	
	Bruta	Tratada	Bruta	Tratada	Bruta	Tratada	Bruta	Tratada	Bruta	Tratada	Bruta	Tratada
IG60	<LD	x	Trifluralin 0,89	x	<LD	x	Trifluralin 0,89	x	<LD	x	<LD	x
IG63	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
IG64	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	Trifluralin<L	<LD
IG66	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	Q	<LD
IG67	Aldicarb 0,10	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	Simazina<L	<LD
IG72	<LD	x	<LD	<LD	Simazina 0,40 Atrazina 0,52 Trifluralin 1,13	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	x	<LD
IG61	<LD	x	<LD	<LD	Atrazina 0,32	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
IG65	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
IG68	<LD	x	<LD	<LD	Atrazina 0,02 Trifluralin 0,31	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
IG69	<LD	x	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	x	<LD	<LD	Trifluralin<L	<LD
IG70	<LD	x	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	Q	<LD
IG83	<LD	x	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	Simazina<L	<LD
IGVGS	Trifluralin 0,47	Simazina <LQ	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	Trifluralin<L	<LD

x - não analisado <LD - menor que o limite de detecção <LQ - menor que o limite de quantificação do método
 LD (µg.L⁻¹): Aldicarb - 10,5; Simazina - 0,96; Carbofuran - 4,60; Carbaryl - 0,64; Atrazina - 0,88; Trifluralin - 10,4
 LQ (µg.L⁻¹): Aldicarb - 34,8; Simazina - 3,21; Carbofuran - 15,0; Carbaryl, - 2,12; Atrazina - 2,92; Trifluralin - 34,7

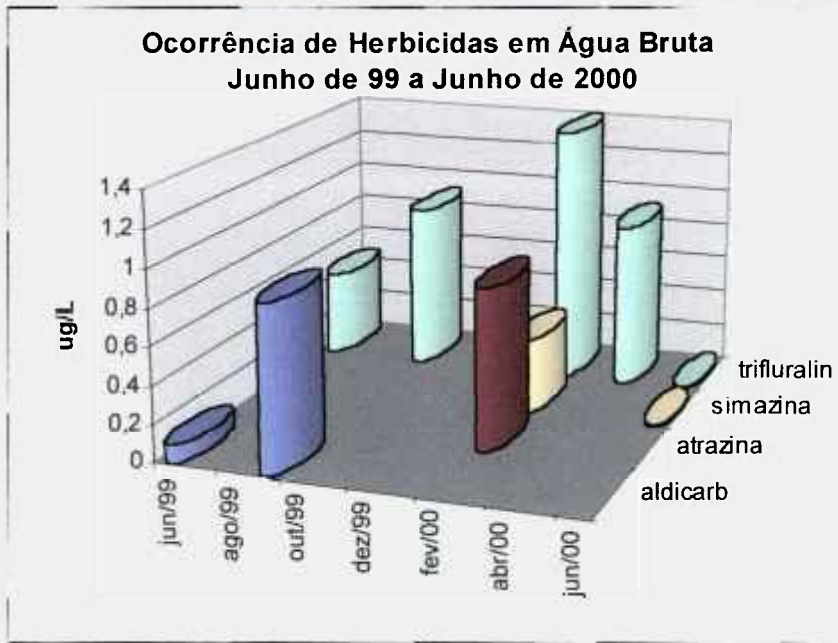


Figura 47– Ocorrência de herbicidas e pesticidas em água bruta.

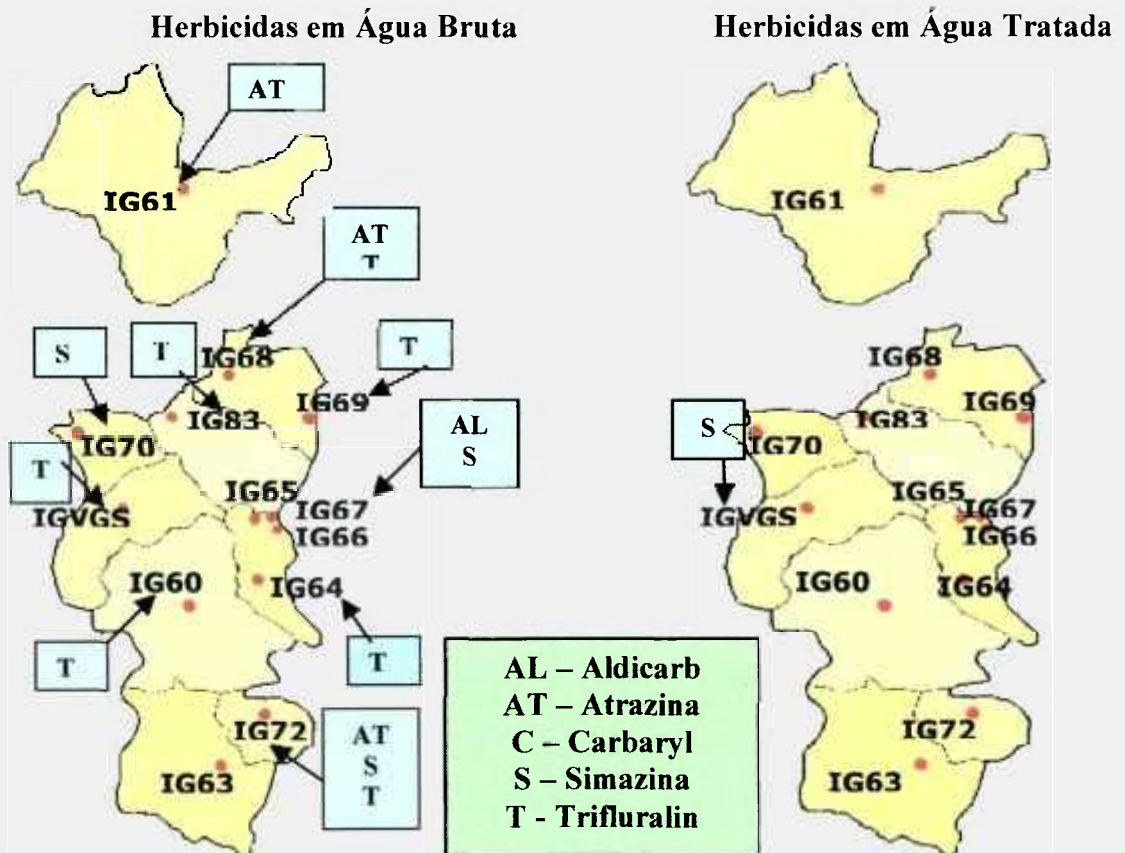


Figura 48 – Ocorrência de pesticidas em água bruta e água tratada nos pontos estudados

O composto trifluralin,, encontrado nas amostras de água bruta, do grupo das nitroanilinas, característico pela presença de grupos nitro, bastante reativo, possui baixa toxicidade a mamíferos. Em baixas concentrações do composto, administrada a ratos, verificou-se a formação de cálculo renal. Este composto tem sido utilizado como poderoso herbicida, inibindo a divisão celular das plantas, impedindo o seu crescimento (TOMLIN, 1997).

8.6 - Pesticidas Organoclorados

Os compostos organoclorados são caracterizados por apresentar um ou mais átomos de cloro, elevada toxicidade e capacidade de acumular nos tecidos dos organismos vivos. Possuem uma vida média elevada, aproximadamente 50 anos, persistindo e contaminando compartimentos ambientais, comprometendo a qualidade dos mesmos. Os ambientes aquáticos são contaminados pelos compostos orgânicos halogenados através de lixívia de áreas comprometidas e despejo de efluentes industriais.

No trabalho foram monitorados os seguintes pesticidas organoclorados: Lindano, Heptaclor, Aldrin, o,p' DDE, Dieldrin, Endrin, o,p' DDT e Metoxicloro.

Estes pesticidas organoclorados, apesar da proibição de seu uso, são parâmetros monitorados pela legislação brasileira. A Tabela 23 mostra os valores máximos permitidos em águas de rios de classe 1, 2 e 3, segundo a Resolução CONAMA 20 e os valores permitidos para os padrões de potabilidade (Portaria 36/MS/90 e Portaria 1469/MS/00).

Tabela 23 – Valores máximos permissíveis para os pesticidas organoclorados.

Pesticidas organoclorados	Classificação dos Rios			Padrões de Potabilidade	
	Classe 1	Classe 2	Classe 3	Portaria 36/MS/90	Portaria 1469/MS/00
Aldrin	0,01	0,01	0,03	0,03	-
DDT	0,002	0,002	1,0	1,0	-
Dieldrin	0,005	0,005	0,03	-	-
Endrin	0,004	0,004	0,2	0,02	-
Heptacloro	0,01	0,01	0,1	-	-
Lindano	0,02	0,02	3,0	3,0	2,0
Metoxicloro	0,03	0,03	30,0	30	20

Com os resultados obtidos, não se verificou a presença de pesticidas organoclorados na água, apesar deles terem sido bastante utilizados na região em décadas passadas. No Apêndice 3 são mostrados alguns cromatogramas das análises dos pesticidas organoclorados.

8.7. Compostos Orgânicos no Sedimento

No trabalho realizado fez-se uma análise qualitativa de compostos orgânicos presentes no sedimento. Foi realizada uma varredura no espectro de massas e os picos encontrados foram identificados. Foram estudados os sedimentos das 13 localidades citadas anteriormente.

A identificação dos picos foi realizada com o auxílio da biblioteca instalada no software (QP5000) que gerencia o equipamento. A biblioteca instalada é a NIST. A identificação dos picos mostrou uma grande diversidade de compostos orgânicos presentes no sedimento (num total de mais de 60 diferentes compostos orgânicos). Esta grande quantidade de compostos identificados no sedimento evidencia a influência antrópica nos corpos d'água, principalmente nos rios próximos de áreas urbanas e rurais e, que recebem muitos tributários, como o Rio Jaguar-Mirim (IG60) e o Ribeirão da Prata (IG64).

A Tabela 24 lista os compostos orgânicos encontrados nos sedimentos das áreas de captação, mostrando a sua possível fonte de contaminação.

Tabela 24-Compostos orgânicos encontrados nos sedimentos e suas possíveis procedências

Orgânicos	Procedência	PONTOS DE AMOSTRAGEM											VGS				
		60	61	63	64	65	66 1	66 2	67	68	69	70		72	83		
Acetamida	Atividade urbana				X				X				X				X
Acido acético	Atividade urbana		X	X	X	X	X		X				X				X
Ac. benzenodicarboxílico	Atividade agrícola	X	X	X	X	X	X		X				X				X
Acido butanóico	Atividade agrícola					X											
Acido decanóico	Atividade agrícola	X							X				X				X
Acido fórmico	Atividade agrícola	X		X			X						X				
Acido ftálico	Atividade industrial														X		
Acido hexadecanóico	Atividade agrícola					X									X		X
Acido octadecanóico	Atividade agrícola		X	X	X	X			X				X				X
Acido octadecenoico	Atividade agrícola					X			X				X				X
Acido pentadecanóico	Atividade agrícola	X													X		X
Acido propanóico	Atividade agrícola					X			X								
Acido oleico	Atividade agrícola		X		X				X						X		
Acido tributil fosforico	Atividade agrícola	X	X	X	X	X			X				X				X
Androstenona	Origem animal					X									X		
Betaamirene	Atividade urbana				X										X		
Benzeno	Atividade urbana														X		
Benzoantracena	Atividade urbana					X											X
Benzofuranona	Atividade urbana				X												
Borneol	Origem vegetal														X		
Butanal	Atividade urbana				X												
Butanodiol	Atividade urbana				X												
Cepacol	Atividade urbana																
Ciclohexano	Atividade urbana																
cloroctadecano	Atividade urbana														X		
Colestadienol	Origem animal	X			X												

	60	61	63	64	65	66.1	66.2	67	68	69	70	72	83	VGS
Colestanol	X	X		X							X			
Colesterol	X							X		X				
Colestanona	X	X	X								X			
Deceno	X	X				X		X						
Dicolesteril succinato			X			X	X						X	
Di-n-octil ftalato	X	X	X	X	X	X		X	X			X		X
Eicosano				X						X				
Ergostanol	X			X										
Eucaliptol										X				
Glicerina						X								
Globulol	X					X								
Hexadecanol	X												X	
Hexadeceno													X	
Hexacosanal	X					X								
Hexatriacontano														X
Maneb	X													
Naftaleno		X				X							X	
Naftalenol													X	
Nonacosano													X	
Norandrostane					X	XX	X						X	
Norandrostanona					X								X	
Octadieno					X			X					X	
Oleanodiol													X	
Oxirano													X	
Pentadecanona	X		X			X			X				X	
Pentadeceno	X								X					
Pentanol	X				X									
Pentanona	X		X		X	X	X		X		X		X	
n-Propil acetato	X	X	X	X	X	X	X				X	X	X	

	60	61	63	64	65	66 1	66 2	67	68	69	70	72	83	VGS
Sitosterol						X			X					
Stigmastenona	X									X			X	
Tetrahidrofurano	X													
Tolueno			X									X		
Triacotano	X					X	X	X					X	
Vitamina A														
Vitamina E														
Xilitol			X									X		

A atividade urbana mostrou ser a principal fonte de introdução de orgânicos no sedimento, com 48% do total, seguido de orgânicos de origem animal 20% (esteróides fecais proveniente da criação de bovinos, suínos e atividade granjeira), atividade agrícola e orgânicos de origem vegetal com 16% (Figura 49).

Na bacia do Rio Pardo, os pontos IG83 e IG68 apresentaram maiores quantidades de orgânicos e na bacia do Mogi-Guaçu, os pontos que apresentaram maior quantidade de orgânicos no sedimento foram IG60 e IG66-1, como mostram as Figuras 50 e 51.

No Apêndice 3 são mostrados alguns exemplos dos cromatogramas obtidos nas análises dos sedimento.

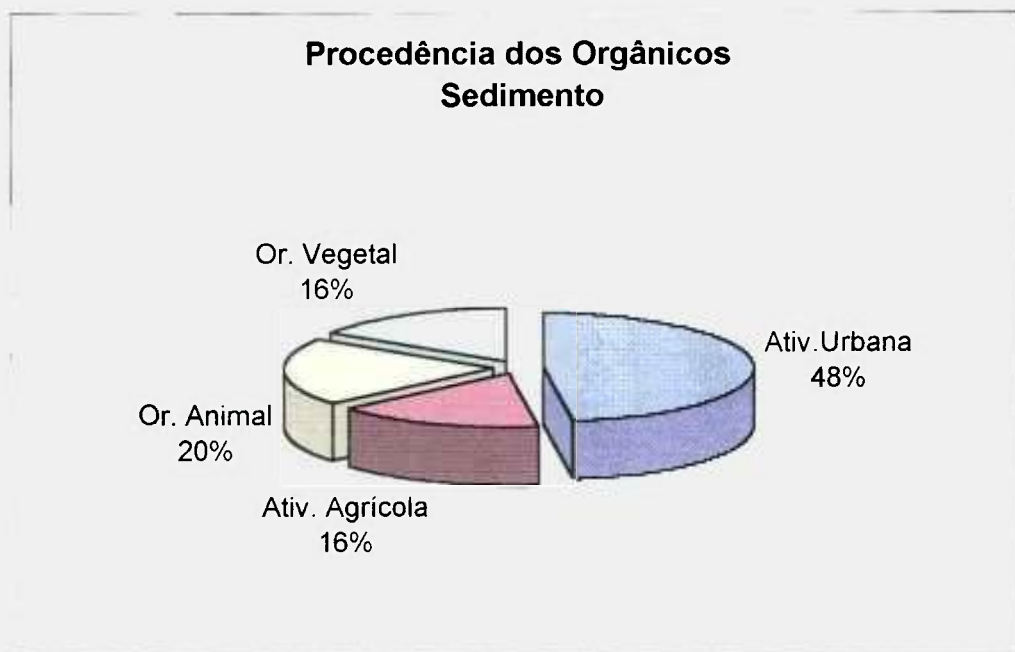


Figura 49 - Procedência dos compostos orgânicos encontrados no sedimento de todas as localidades estudadas.

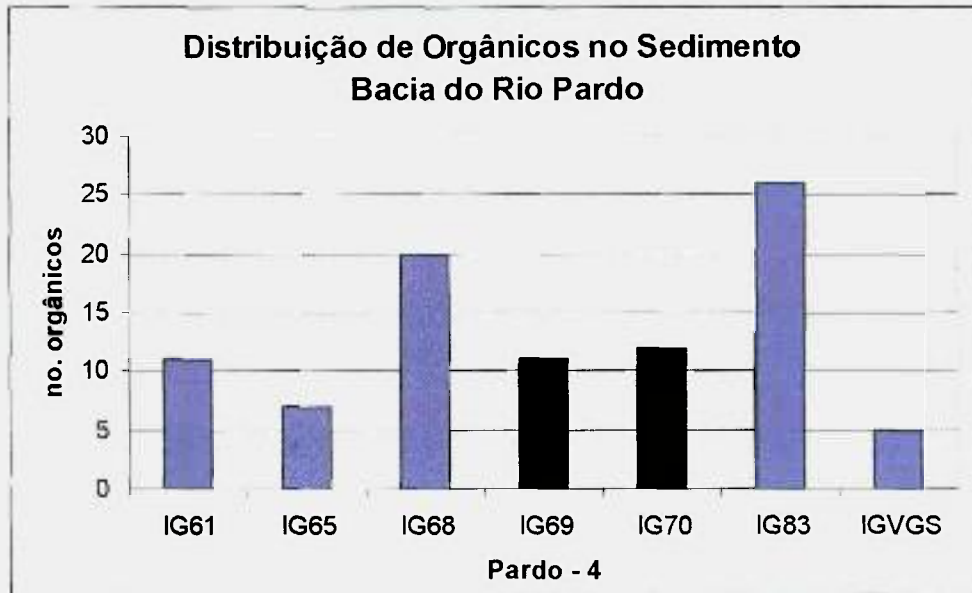


Figura 50 - Distribuição de compostos orgânicos no sedimento, nos pontos localizados na bacia do Rio Pardo.



Figura 51– Distribuição de compostos orgânicos no sedimento, nos pontos localizados na bacia do Rio Mogi-Guaçu

LEMES (2001) determinou as quantidades de matéria orgânica nos sedimentos dos pontos estudados. O utilizado foi o método titulométrico, que consiste na oxidação dos compostos orgânicos do sedimento por uma solução de dicromato de potássio em presença de ácido sulfúrico com uma solução de sulfato ferroso amoniacal (EMBRAPA, 1997).

A matéria orgânica do solo é definida como todo material orgânico presente no solo, incluindo a litera, fração leve, biomassa microbiana, orgânicos solúveis em água e material orgânico estabilizado (húmus). Ela é responsável por muitas das reações que ocorrem em sedimentos e águas naturais. Quanto aos pesticidas, é responsável pela adsorção dos mesmos e pode promover a degradação não biológica de certos pesticidas (STEVENSON,1994).

Comparou-se a quantidade de matéria orgânica dos sedimentos com os compostos orgânicos encontrados e verificou-se, de maneira geral, que existe forte influência na quantidade de orgânicos com a quantidade de matéria orgânica, a quantidade de orgânicos aumentou com o aumento da quantidade de matéria orgânica, como mostram as Figuras 52 e 53. Este fato não foi verificado nos pontos IG60 e IG66-1, onde ocorre uma baixa concentração de matéria orgânica e grande quantidade de orgânicos, pois estes pontos sofrem uma influência muito grande da área urbana, das cidades de São João da Boa Vista e Águas da Prata.

O ponto IG66-2 apresentou a mais alta concentração de matéria orgânica dentre os pontos estudados, mas apresentou poucos orgânicos no sedimento por estar localizado em uma área bastante protegida, sofrendo muito pouca influência da cidade de Águas da Prata.

Estes orgânicos encontrados no sedimento mostra a alta capacidade de concentração do sedimento, por enquanto estão presentes somente no sedimento, não interferindo na qualidade da água, mas alertam para a necessidade de se tomar medidas preventivas de proteção dos corpos d'água, principalmente porque eles são destinados ao abastecimento público da população.

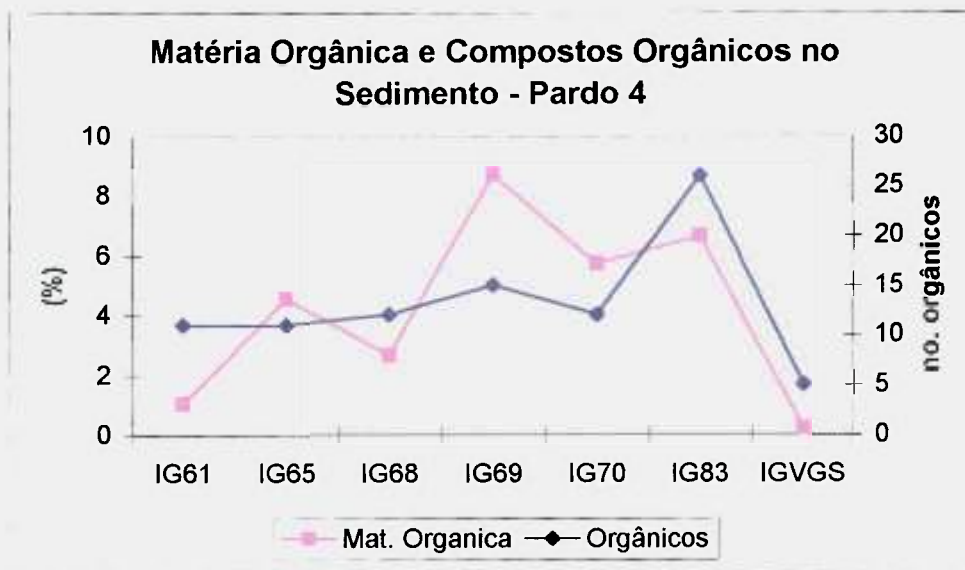


Figura 52 – Relação de quantidade de matéria orgânica e compostos orgânicos, nos pontos localizados na bacia do Rio Pardo

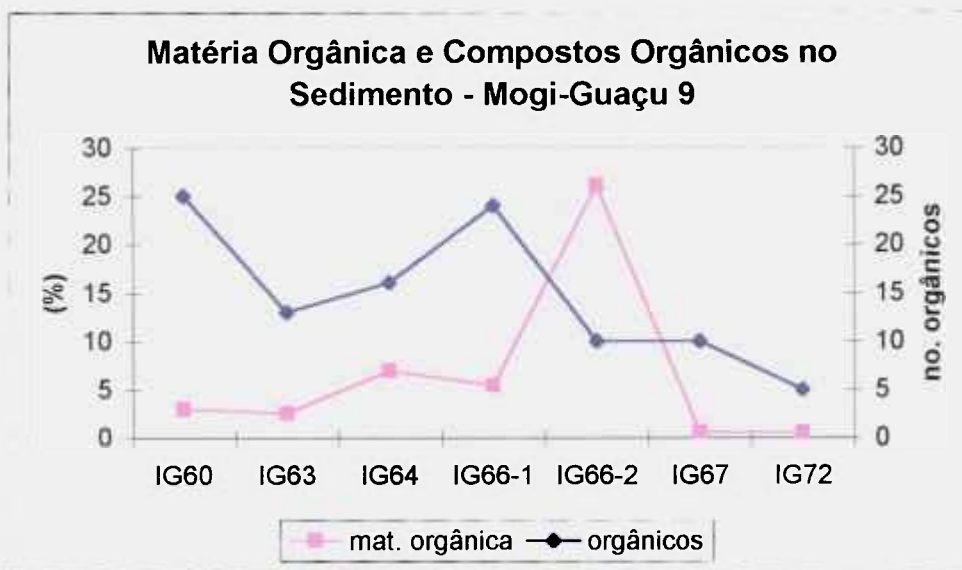


Figura 53 – Relação de quantidade de matéria orgânica e compostos orgânicos, nos pontos localizados na bacia do Rio Mogi-Guaçu.

8.8. Coliformes totais

Realizaram-se análises de coliformes totais em água bruta e tratada foram realizados nos meses de outubro, dezembro de 1999, fevereiro, abril e junho de 1999, nos laboratórios da Sabesp de Franca (Tabela 25).

A Figuras 54 mostra a distribuição dos coliformes totais nas bacias dos Rios Mogi-Guaçu e Pardo.

Tabela 25 - Resultado das análises de coliformes totais pelo método dos tubos múltiplos.

Coliformes Totais (NMP/100mL)					
	Out/98	Dez/98	Fev/99	Abr/99	Jun/99
UGRH - Pardo 4					
IG61	3,45x10 ⁴	1,66x10 ⁴	6,70x10 ³	9,00x10 ³	3,87x10 ⁴
IG65	5,72x10 ⁴	2,42x10 ⁵	2,72x10 ⁴	1,22x10 ⁴	1,30x10 ⁴
IG68	8,55x10 ³	1,50x10 ⁴	8,57x10 ³	5,94x10 ³	7,27x10 ³
IG69	7,76x10 ³	2,00x10 ⁴	5,17x10 ³	2,10x10 ³	884
IG70	4,61x10 ⁴	4,61x10 ⁴	4,35x10 ⁴	6,49x10 ⁴	9,58x10 ³
IG83	•	•	•	•	•
IGVGS	•	•	•	•	•
UGRH - Mogi-Guaçu 9					
IG60	8,66x10 ⁴	7,89x10 ³	2,75x10 ⁴	8,16x10 ³	5,76x10 ³
IG63	6,13x10 ⁴	3,45x10 ⁴	3,65x10 ⁴	6,20x10 ³	8,55x10 ³
IG64	5,79x10 ³	1,70x10 ⁴	5,48x10 ⁴	1,19x10 ⁴	3,00x10 ⁴
IG66	6,8x10 ²	3,9x10 ²	9,2x10	4,1x10 ²	3,4x10 ²
IG67	1,96x10 ³	ausente	2,10x10 ⁴	2,75x10 ³	6,31x10 ³
IG72	4,61x10 ⁴	3,78x10 ⁴	3,25x10 ⁴	1,79x10 ⁴	1,78x10 ⁴

• – não analisado

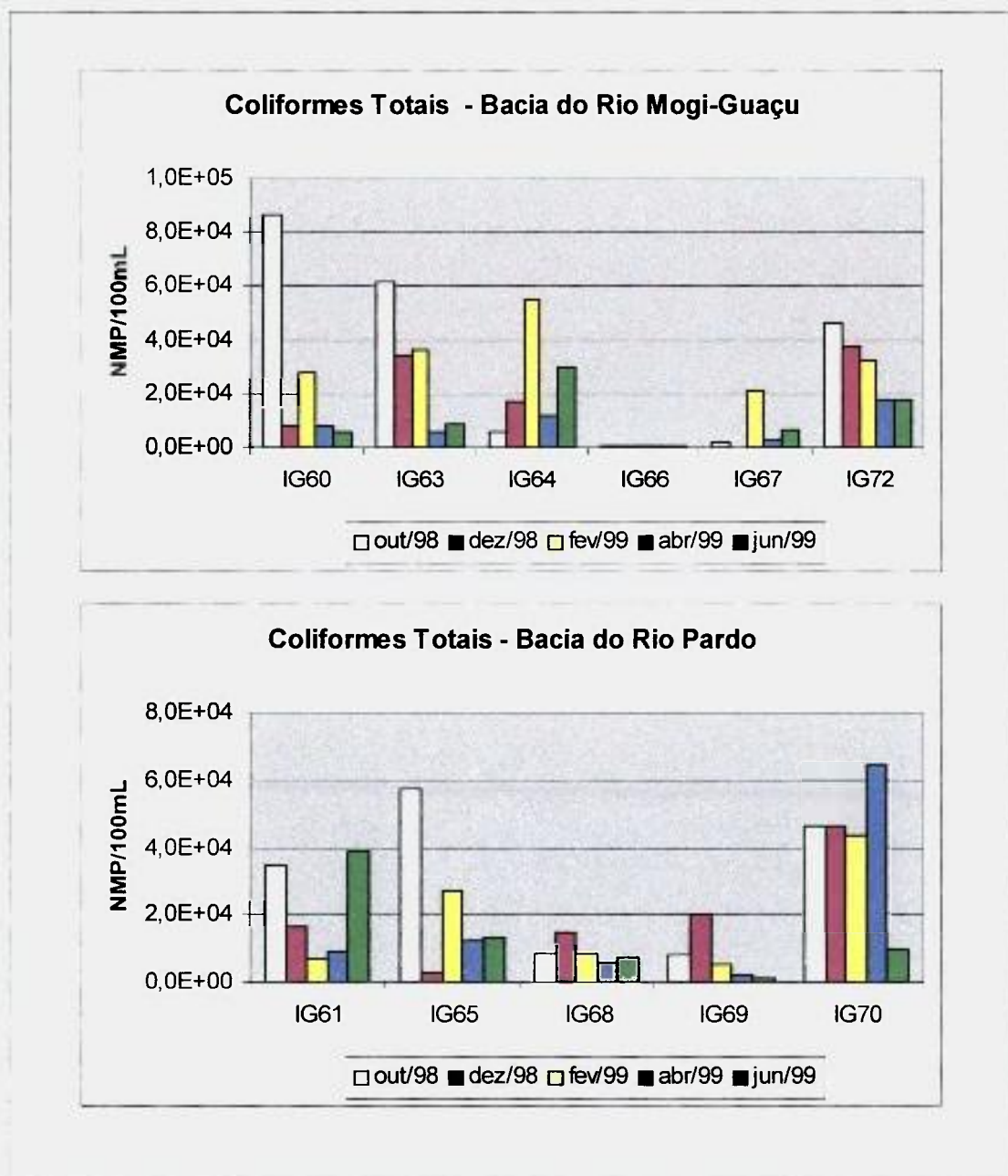


Figura 54 - Concentração de coliformes totais no período de outubro de 98 a junho de 99 nas bacias dos rios Mogi-Guaçu (UGRH 9) e Pardo (UGRH 4).

As análises de coliformes totais em água tratada não acusaram a presença de coliformes totais, mostrando que o processo de desinfecção por cloro, nas estações de tratamento, é eficiente.

Os dados obtidos mostraram que todos os pontos amostrados apresentaram concentrações de coliformes totais acima do valor permitido para rios de classe 1 (1000/100mL de amostra), com exceção do ponto IG66, localizado na bacia do Rio Mogi-Guaçu, que apresentou concentrações de coliformes totais em água bruta abaixo de 1000NMP, enquadrando-se no rio de classe 1 no parâmetro que se refere aos coliformes totais.

A Figura 54 mostra que nos pontos localizados na bacia do Rio Pardo, ocorrem picos de concentração de coliformes. O ponto IG65 apresenta um pico no mês de outubro de 98 ($35,7 \times 10^5$ NMP). O ponto IG61 apresenta um pico no mês de outubro de 98 ($3,5 \times 10^4$ NMP) e em junho de 99 ($3,9 \times 10^4$ NMP). O ponto IG70 apresenta um pico no mês de maio de 99 ($6,5 \times 10^4$ NMP). Os pontos IG68 e 69 apresentaram pouca variação durante o período amostrado, com um pequeno aumento no mês de dezembro de 98, período que coincide com a estação chuvosa.

Os pontos localizados na bacia do Rio Mogi-Guaçu apresentaram uma relação direta com o período de seca e de chuva: onde ocorre um aumento de concentração de coliformes nos meses de outubro de 98, período de seca e fevereiro de 99, período chuvoso. No período de seca ocorre uma concentração dos coliformes na água, no período chuvoso, a água da chuva é drenada para os corpos d'água, lavando áreas de pastagens e áreas de criação de animais nas fazendas, aumentando a concentração de coliformes na água. Este mesmo fato foi verificado em estudos realizados no lago Upvan, na Índia, no período de 1996-97 (BAGDE *et al*, 1999). O estudo mostra que durante os meses de junho a setembro, período de monções (estação chuvosa) a concentração de coliformes total e fecal aumentava neste período (média de $11,8 \times 10^2$ NMP) e que ocorre outro pico de concentração (média de $7,14 \times 10^2$ NMP) durante o verão, nos meses de fevereiro a maio.

A Figura 55 mostra que, dos pontos estudados, somente o ponto IG66 é classificado como classe 1 quanto ao grupo de bactérias do grupo coliformes. Os pontos IG67, IG68 e IG69 são classificados como classe 3 e os pontos IG60, IG61, IG63, IG64, IG65, IG70 e IG72 estão acima de classe 3.

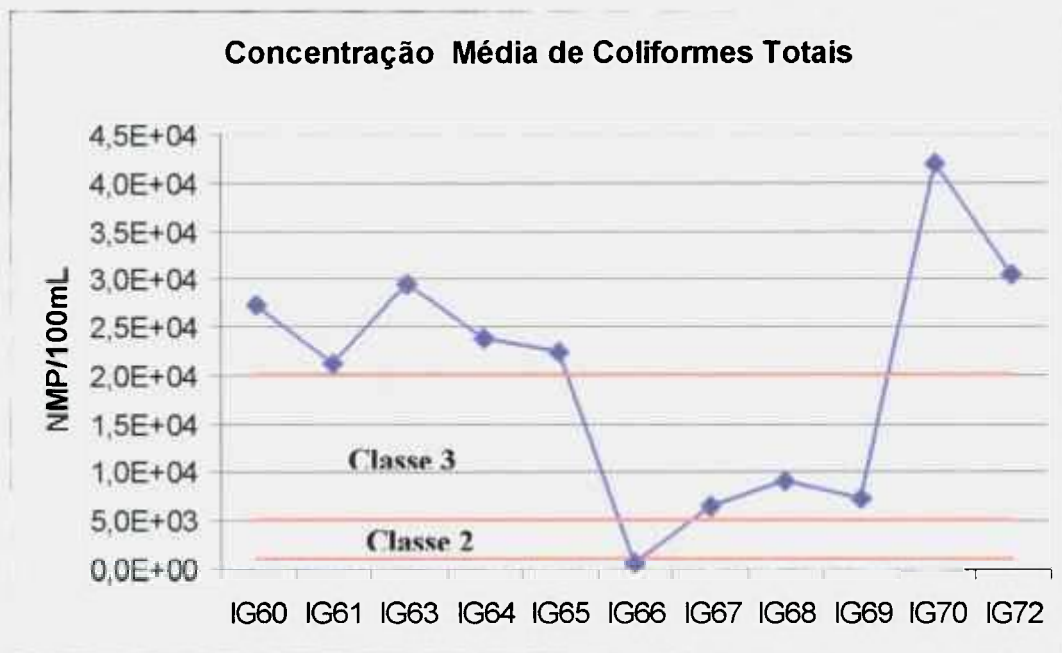


Figura 55 - Concentração média de coliformes totais, durante o período de outubro, dezembro de 1998 e fevereiro, abril e junho de 1999, as retas vermelhas mostram os limites máximos permitidos pela legislação para a classificação de rios: classe 1 (1000NMP/100mL), classe 2 (5000NMP/100mL) e classe 3 (20000NMP/100mL).

8.9. Avaliação da toxicidade aguda do sedimento com *Hyaella azteca*

Na avaliação da toxicidade aguda do sedimento com *Hyaella azteca* foram realizados dois testes nas seguintes datas: fevereiro de 2000 (17.02.00) e outubro de 2000 (16.10.00). A Tabela 26 apresenta os resultados dos testes de realizados.

Tabela 26 – Testes de Toxicidade Aguda com *Hyaella azteca* para o sedimento dos pontos de captação da SABESP durante os meses de fevereiro e outubro de 2000.

	Fev/00	Out/00
Mogi-Guaçu		
IG60 - S. J. da Boa Vista	T	NT
IG63 -E. S. do Pinhal	-	NT
IG64 – Águas da Prata	-	NT
IG66 (1) – Cascata 1	NT	NT
IG66 (2) – Cascata 2	NT	NT
IG67 – Vila N. S. Aparecida	-	NT
IG72 – S. A. do Jardim	-	NT
Pardo		
IG61 - Mococa	NT	NT
IG65 – São Roque da Fartura	-	NT
IG68 - Divinolândia	T	T
IG69 - Campestrinho	-	NT
IG70 - Itobi	-	NT
IG83 – S. S. da Gramma	NT	NT
IGVGS – V. G. do Sul	-	NT

T – Tóxico; NT – Não Tóxico

Os dados de mortalidade obtidos nos testes foram submetidos a uma análise de variância e, posteriormente, ao teste de Kruskal-Wallis, a fim de verificar se ocorreram diferenças significativas ($p \leq 0,05$) entre os pontos estudados e o controle (Tabelas 27 e 28). Os resultados indicaram diferenças significativas para os testes realizados.

Tabela 27 – Resultados do Teste Kruskal-Wallis de comparações múltiplas para os dados de mortalidade com *Hyaella azteca* na avaliação de toxicidade aguda com as amostras sedimento, localizados nas bacias dos Rios Mogi-Guaçu, e Pardo, no mês de junho de 2000.

Identificação	Média	DIV	SJBV	SSG	MO	C2	C1	CONTR
Divinolândia	0,500	/						
S.J.B.Vista	0,750	.	/					
S.S.Grama	1,000	.	.	/				
Mococa	1,000	.	.	.	/			
Cascata 2	2,500	/		
Cascata 1	4,000	*	/	
Controle	5,000	*	*	/

* - Diferença Estatisticamente Significativa;

. - Diferença Estatisticamente não Significativa.

Tabela 28 - Resultados do Teste Kruskal-Wallis de comparações múltiplas para os dados de mortalidade com *Hyaella azteca* na avaliação de toxicidade aguda com as amostras de sedimento, localizados nas bacias dos Rios Mogi-Guaçu e Pardo, no mês de outubro de 2000.

Identificação	Média	Cont	S.R.F	Moc	VGS	Camp	SSG	Ito	Div
Controle	0,000	/							
E.S.Pinhal	0,500	.	/						
S.J.B.Vista	0,500	.	.	/					
V.N.S.Aparecida	0,750	.	.	.	/				
Águas da Prata	1,500	/			
Cascata 1	1,500	/		
Cascata 2	2,500	/	
S.A.Jardim	3,500	/

* - Diferença Estatisticamente Significativa;

. - Diferença Estatisticamente não Significativa.

Os resultados obtidos mostraram toxicidade aguda para os sedimentos de Divinolândia e São João da Boa Vista.

Na análise qualitativa de compostos orgânicos no sedimento foi verificada a presença de naftaleno. Segundo NEFF (1985), somente os PAHs de peso molecular do naftaleno (PM 128) ao fluoranteno e pireno (PM 202) tem efeito agudo aos organismos aquáticos. A exposição crônica a baixas concentrações de PAHs em água e sedimento pode causar efeitos sub-letais em organismos aquáticos e a exposição crônica a certos PAHs pode induzir a mutações e câncer em algumas espécies. Para a *Daphnia pulex*, a concentração letal à 50% dos organismos expostos à testes agudos é de 4663,00 μL^{-1} (SMITH, *et al*, 1988).

Amônia e nitrito são considerados altamente tóxicos para os peixes e invertebrados aquáticos. Nitrato é considerado menos tóxico que a amônia e o nitrito. A toxicidade aguda da amônia para os organismos aquáticos é afetada pelo pH, oxigênio dissolvido, temperatura e variações de concentrações de outros compostos químicos (RUSSO, 1985).

MARKING (1985) cita o efeito sinérgico de misturas de produtos químicos. O efeito sinérgico potencializa o efeito de um outro composto de uma mesma mistura. Misturas de inseticidas organofosforados podem causar amplo efeito de sinergismo, aumentando em até 7,2 os efeitos tóxicos em testes realizados com trutas.

Os pesticidas persistentes são considerados potencialmente perigosos para os ecossistemas aquáticos, cujos resíduos podem ficar acumulados nos peixes e em outros organismos aquáticos. Estes efeitos podem ser influenciados pela dureza, alcalinidade e o pH da água (NIMMO, 1985)

BOHRER-MOREL *et al* (2000) avaliaram a toxicidade crônica e aguda da água dos pontos estudados com *Daphnia similis*, *Ceriodaphnia dubia* e *Selenastrum capricornutum* e verificou-se que os testes com dureza não ajustada apresentaram efeitos agudos e crônicos para os pontos IG66 e IG67. Estes efeitos não foram mais observados quando a dureza foi ajustada, mostrando que a falta de sais foi responsável pelos efeitos observados.

Devido a grande quantidade de compostos orgânicos e inorgânicos presentes nos sedimentos analisados, não foi possível especificar qual composto, ou quais compostos, podem ter provocado o efeito tóxico agudo nos organismos, como foi verificado nos pontos IG60 e IG68. É necessário que se faça testes de toxicidade específicos para determinado tipo de composto, ou grupo de compostos, para poder confirmar o efeito tóxico.

8.10. Índice do Estado Trófico (IET)

Foram analisadas 65 amostras para o cálculo do IET, para as bacias do Pardo e Mogi-Guaçu. Os resultados são mostrados na Figura 56. Os Valores do IET obtidos foram classificados da seguinte forma: 44% oligotróficas, 42% mesotróficas e 14% eutróficas. Não ocorreu nenhuma classificação de ambiente hipereutrófico (Figura 57).

O ponto IG60 (São João da Boa Vista) foi o que apresentou os maiores valores de IET, com presença de ambientes classificados como eutróficos.

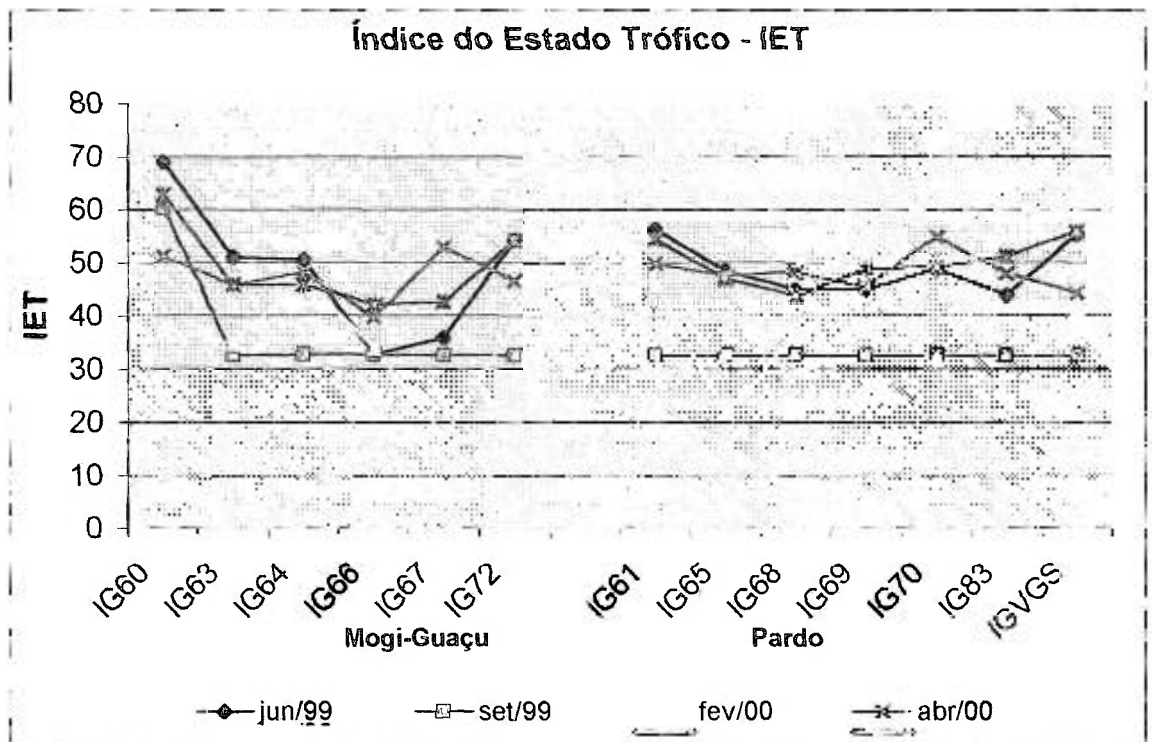


Figura 56 - Valores dos Índices de Estado Trófico (IET), durante o período de junho de 1999 a junho de 2000.

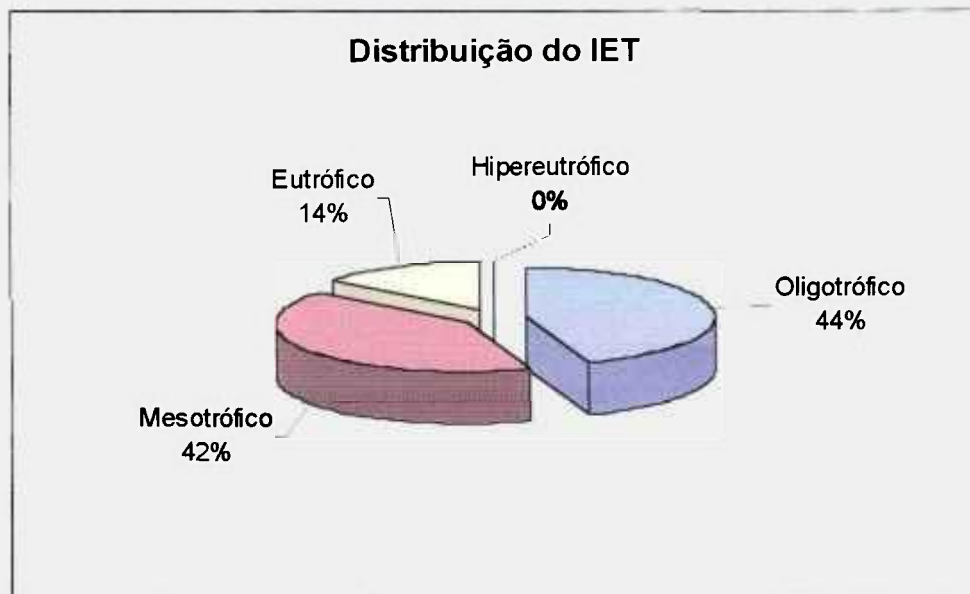


Figura 57– Distribuição percentual do IET

Foi calculada a média dos valores de IET de toda a área estudada e verificou-se que a maior parte dos pontos estudados podem ser classificados como oligotrófico, concluindo-se que toda a região estudada está pouco impactada quanto a presença de fósforo.

Verificou-se que durante a estação chuvosa (novembro, dezembro, janeiro e fevereiro) os valores de IET diminuem e durante o período de seca os valores aumentam. Este fato pode ser explicado da seguinte forma: a água da chuva provoca a lixiviação e diluição do fósforo na água e no período de seca ocorre a concentração do fósforo (Figura 58).

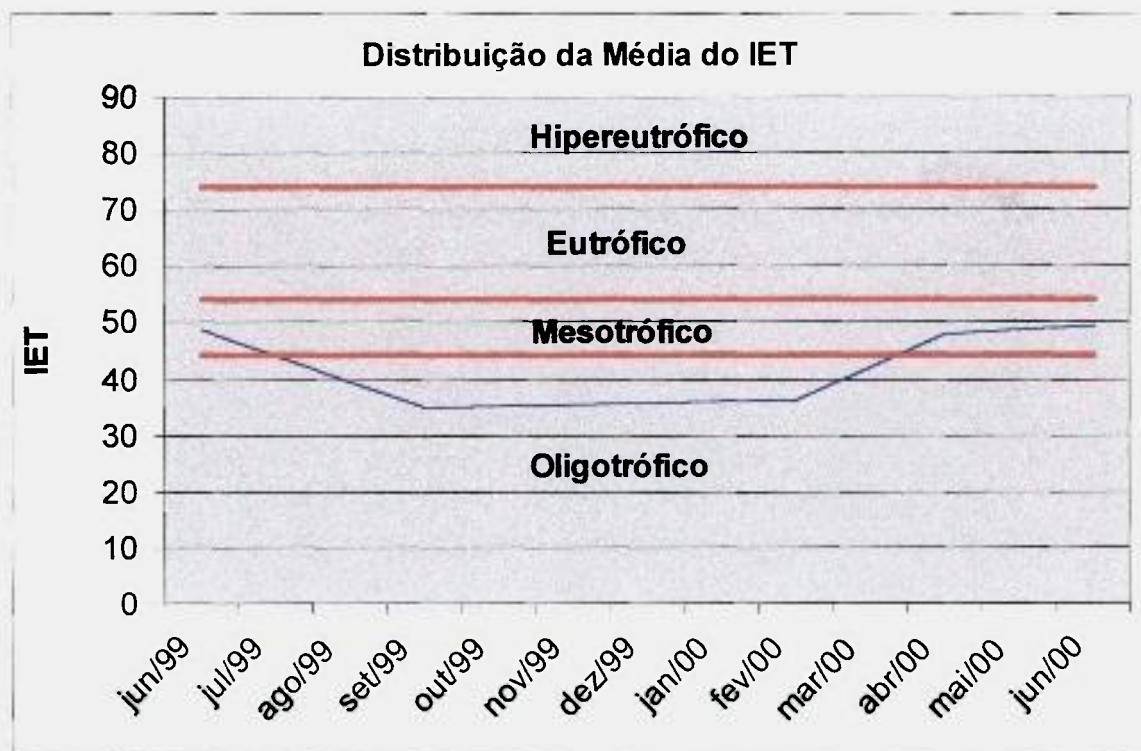


Figura 58 - Distribuição temporal do IET nos pontos estudados

Segundo ESTEVES (1988) a atividade agrícola é considerada como uma das principais fontes de nitrogênio e fósforo e, de 0,7 a 1,4% do fosfato utilizado como adubo na agricultura atinge os corpos d'água. Na região estudada, apesar de ser basicamente regiões agrícolas a concentração de fósforo na água é baixa, exceto a região de São João da Boa Vista onde o Rio Jaguari-Mirim é bastante influenciado pela área urbana e além da grande atividade agrícola exercida na região.

8.11. Índices de Proteção Máxima às Comunidades Aquáticas (IPMCA)

Analisando-se os resultados obtidos para o grupo dos compostos orgânicos: pesticidas clorados, herbicidas e inseticidas obteve-se o valor de ponderação 1, parâmetros pertencentes ao grupo dos tóxicos.

Os valores de pH apresentaram 2 pontos com ponderação 2: IG64/Jun99/5,5 e IG67/abr00/5,6. Os valores de OD não foram inferiores a 5,0 mg L⁻¹ para os pontos estudados, obtendo ponderação 1 (BOHRER-MOREL *et al*, 2000).

Para o grupo dos metais tóxicos, foram avaliados: crômio, cobre, zinco (Tabela 29). Os metais níquel, cádmio, e chumbo não foram incluídos na avaliação do IPMCA, porque os limites de quantificação da técnica analítica para esses metais estão acima dos valores de controle do IPMCA.

Tabela 29 - Valores de ponderação dos metais em água bruta nos 13 pontos estudados nas bacias dos Rios Mogi-Guaçu e Pardo.

	Ponderação / Metais														
	Jun/99			Set/99			Fev/00			Abr/00			Jun/00		
	Cr	Cu	Zn	Cr	Cu	Zn	Cr	Cu	Zn	Cr	Cu	Zn	Cr	Cu	Zn
Mogi															
IG60	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
IG63	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
IG64	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
IG66	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
IG67	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
IG72	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Pardo															
IG61	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
IG65	1	1	1	1	1	1	1	1	2	1	1	1	1	1	1
IG68	1	1	1	1	1	1	1	2	1	1	1	1	1	1	1
IG69	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
IG70	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
IG83	1	1	1	1	1	1	1	3	1	1	1	1	1	1	1
IGVGS	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Quanto aos pesticidas organoclorados não foi verificada a presença em água. Verificou-se a presença de herbicidas e inseticidas, mas com concentração bem abaixo dos valores exigidos pela legislação. Portanto, o valor de ponderação foi 1 para todos os orgânicos.

Para os testes de toxicidade, foram realizadas apenas 2 testes no sedimento no mês de fevereiro e outubro de 2000, os pontos IG61 e IG68 apresentaram toxicidade aguda, portanto recebendo 3 de ponderação. Para os outros meses estudados, baseou-se nos testes de toxicidade da água, realizado por BOHRER-MOREL (2000) com *Daphnia similis*, *Ceriodaphnia dubia* e *Selenastrum capricornutum* que não apresentaram toxicidade para os organismos testados.

A Tabela 30 mostra os valores do IPMCA durante todo o período estudado

Tabela 30 – Valores do IPMCA.

	IPMCA				
	Jun/99	Set/99	Fev/00	Abr/00	Jun/00
Mogi-Guaçu					
IG60	1	1	1	1	1
IG63	1	1	1	1	1
IG64	1	1	1	1	1
IG66	1	1	1	1	1
IG67	1	1	1	1	1
IG72	1	1	1	1	1
Pardo					
IG61	1	1	3	1	1
IG65	1	1	1	1	1
IG68	1	1	3	1	1
IG69	1	1	1	1	1
IG70	1	1	1	1	1
IG83	1	1	3	1	1
IGVGS	1	1	1	1	1

Os valores do IPMCA mostram somente 3 pontos com classificação de água ruim: IG61, IG68 e IG83, todos no mês de fevereiro. A classificação de água ruim foi proveniente dos testes de toxicidade. Os demais pontos foram classificados como água boa durante todo período estudado.

8.11.1. Cálculo do IVA

A partir dos cálculos do IPMCA, foi calculado o IVA, de acordo com a fórmula:

$$\text{IVA} = (\text{IPMCA} \times 1,2) + \text{IET} (*)$$

(*) classe do IET

A fórmula para o cálculo do IVA leva em conta as classes do IET, de acordo com o estado trófico:

- Oligotrófico – classe 1;
- Mesotrófico – classe 2;
- Eutrófico – classe 3;
- Hipereutrófico – classe 4.

A Tabela 31 apresenta os resultados do cálculo do IVA, durante os meses de junho e setembro de 1999 e fevereiro, abril e junho de 2000.

Tabela 31 – Classificação da água pelo cálculo do IVA

	Jun/99		Set/99		Fev/00		Abr/00		Jun/ 00	
	IVA	*	IVA	*	IVA	*	IVA	*	IVA	*
Mogi-Guaçu										
IG60	4,2	Regular	4,2	Regular	2,2	Ótima	3,2	Boa	4,2	Regular
IG63	3,2	Boa	2,2	Ótima	2,2	Ótima	3,2	Boa	3,2	Boa
IG64	3,2	Boa	2,2	Ótima	4,2	Regular	3,2	Boa	3,2	Boa
IG66	2,2	Ótima	2,2	Ótima	2,2	Ótima	2,2	Boa	2,2	Ótima
IG67	2,2	Ótima	2,2	Ótima	2,2	Ótima	3,2	Boa	2,2	Ótima
IG72	4,2	Regular	2,2	Ótima	2,2	Ótima	3,2	Boa	4,2	Regular
Pardo										
IG61	4,2	Regular	2,2	Ótima	-		3,2	Boa	4,2	Regular
IG65	3,2	Boa	2,2	Ótima	2,2	Ótima	3,2	Boa	3,2	Boa
IG68	2,2	Ótima	2,2	Ótima	2,2	Ótima	3,2	Boa	2,2	Ótima
IG69	2,2	Ótima	2,2	Ótima	2,2	Ótima	3,2	Boa	3,2	Boa
IG70	2,2	Ótima	2,2	Ótima	2,2	Ótima	4,2	Regular	3,2	Boa
IG83	2,2	Ótima	2,2	Ótima	2,2	Ótima	3,2	Boa	3,2	
IGVGS	4,2	Ótima	2,2	Ótima	2,2	Ótima	3,2	Boa	4,2	Regular

(*) Classificação da água pelo cálculo do IVA

Os resultados mostraram que, de modo geral a qualidade da água é muito boa. Segundo o cálculo do IVA, a qualidade da água variaram de: regular (17%), boa (33%) e ótima (50%), não apresentando risco à saúde da população (Figura 59).



Figura 59 – Distribuição da classificação da água pelo cálculo do IVA.

8.12. Utilização do SIG

O termo Sistemas de Informações Geográficas é definido como os sistemas que realizam tratamento computacional de dados geográficos, armazenando dados que estão na superfície terrestre e numa projeção cartográfica qualquer. É amplamente utilizado na agricultura, estudos florestais, cartografia, cadastro urbano e em redes de concessionárias de águas, energia e telefonia. O SIG é utilizado como: ferramenta para produção de mapas, suporte para análise espacial de fenômenos, banco de dados geográficos, com função de armazenamento e recuperação de informação espacial (ASSAD *et al*, 1998).

Os resultados foram obtidos com a utilização do software IDRISI, com SIG matricial e tratamento de imagens e também do software ARC/VIEW com SIG vetorial para completar o IDRISI. Foram combinados a topografia, hidrografia e sistema viário de 6 cartas do IBGE 1:50.000 no formato digital, para analisar o sentido da drenagem e o estabelecimento da bacia de captação dos pontos de coleta. Os pontos de coleta de água foram ajustados com ajuda de um GPS (Global Positioning System), Garmin - 12 de 12 canais.

Os dados topográficos foram convertidos em modelo digital do terreno e a rede hidrográfica foi sobreposta à imagem do satélite LANSAT-5, órbita / ponto 219/075C de 24/09/99, para diagnosticar o uso e ocupação nos pontos de captação.

As imagens por satélite foram combinadas de modo a produzir uma composição de cores o mais próximo possível da realidade. As faixas espectrais usadas no trabalho foram:

- TM-3 (vermelho);
- TM-4 (infravermelho próximo) e
- TM-5 (infravermelho médio)

Estas três faixas são as que melhor interagem com a vegetação. A composição de cores é feita da seguinte maneira: atribui-se a cor azul à imagem TM-3, a cor

vermelha à imagem TM-5 e a cor verde à imagem TM-4. Desse modo, quanto mais verde a composição, mais densa é a vegetação.

Os tons azuis correspondem ao concreto e rochas nuas. As águas aparecem em negro ou azul marinho. Além da cor, as formas mostram o tipo de ação antrópica. Os padrões geométricos são quase sempre de responsabilidade do homem. Assim, uma forma geométrica verde escuro geralmente corresponde a uma plantação de laranja, café ou cana de açúcar. Se for de cor rosada, pode ser pasto ou região cultivada recentemente.

Identificadas as 10 microbacias (a parte da drenagem da bacia diretamente envolvida) (Figura) observou-se que a grande maioria dos pontos de captação estão localizados em posições de baixo impacto por agroquímicos.

As Figuras 60 a 65, mostram a composição das imagens das áreas estudadas com a identificação das microbacias envolvidas e o ponto de captação de água.

Avaliando-se as imagens por satélite sobrepostas ao formato digital das cartas, observa-se que a rede de drenagem em Itobi percorre um longo caminho (cerca de 18 Km) antes de chegar no ponto de coleta, sugerindo uma forte ação antrópica. Próximo do ponto de coleta de água (bruta) de Itobi (IG70), observou-se no campo, pequenas plantações de milho, arroz e batata.

No ponto de coleta de São Sebastião da Grama (IG83) o rio percorre pouco mais de 3 Km sem passar por nenhuma grande plantação, embora no campo foi observado pequenas plantações de café.

Em Divinolândia (IG68) o ponto de coleta de água bruta ocorre num ponto onde o Córrego Santo Ambrósio já percorreu cerca de 8 Km e recebeu pelo menos 16 tributários. Não foi observado presença de grandes plantações, mas existe uma pequena plantação de cítricos próxima ao ponto de coleta.

Em São Roque da Fartura (IG65), o ponto de coleta de água bruta é feita no Córrego da Fartura e verificou-se a presença algumas pequenas plantações de batata próximo ao ponto de coleta.

Itobi (esquerda)
São Sebastião da Grama (direita)

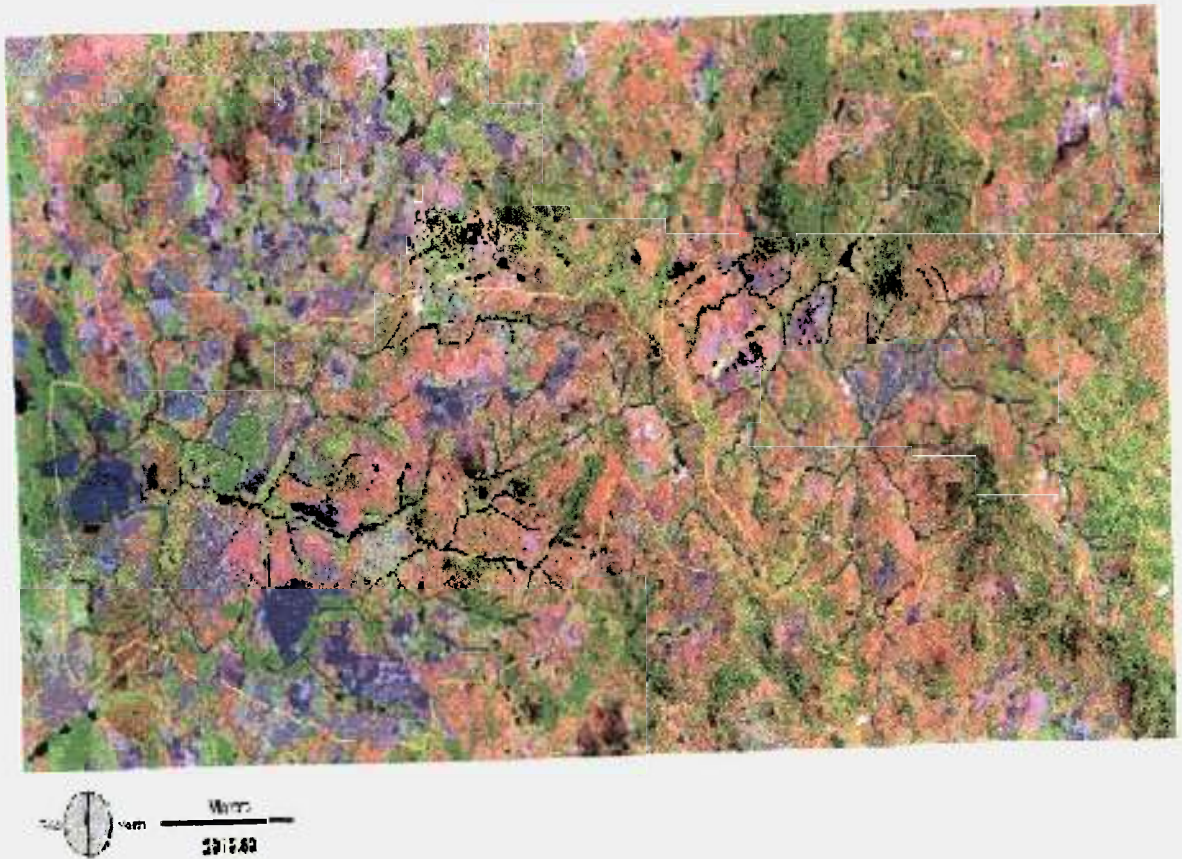


Figura 60 – Itobi e São Sebastião da Grama, com a delimitação das bacias e identificação dos pontos de captação e das ETAs.

Divinolândia (acima)
Campestrinho (abaixo)

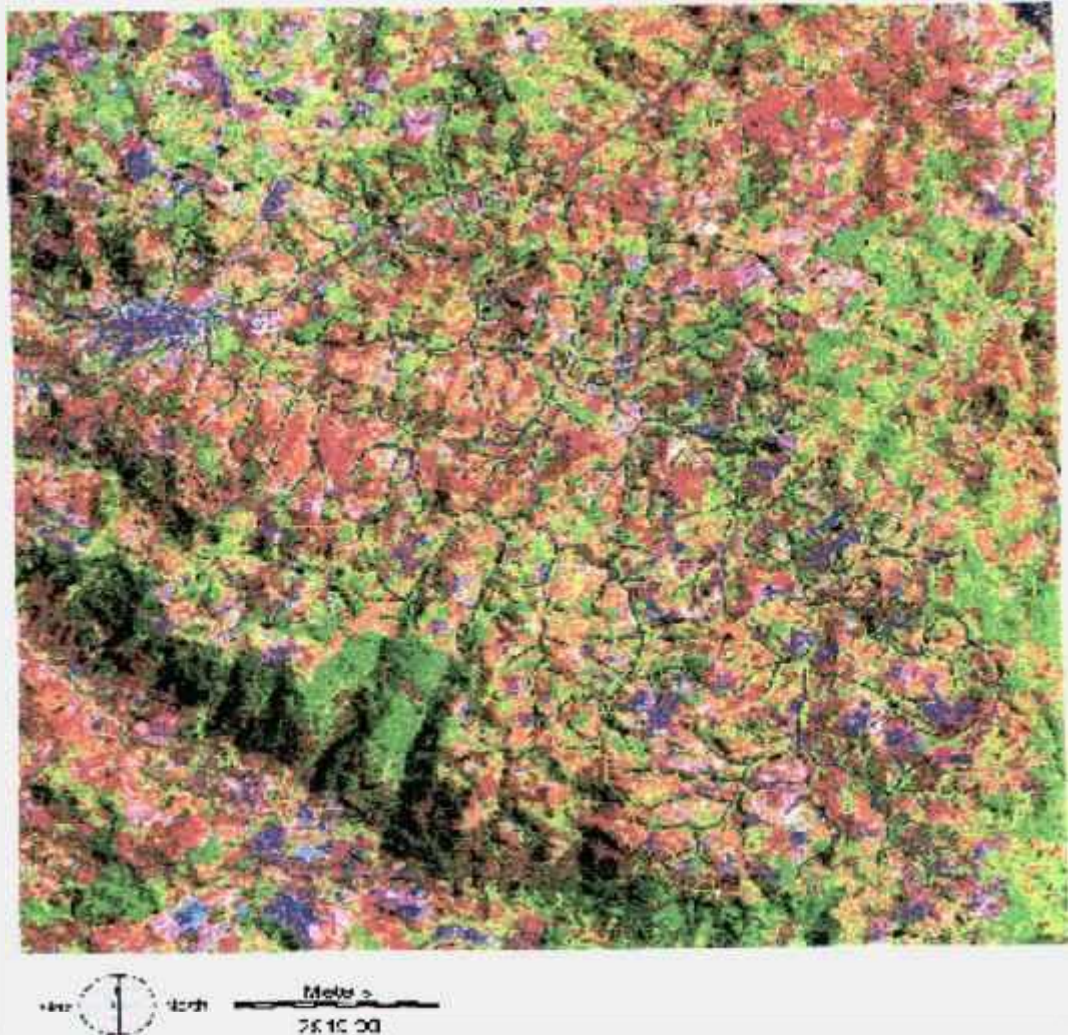


Figura 61 -- Divinolândia e Campestrinho, com a delimitação das bacias e a identificação dos pontos de captação e das ETAs.

São Roque da Fartura

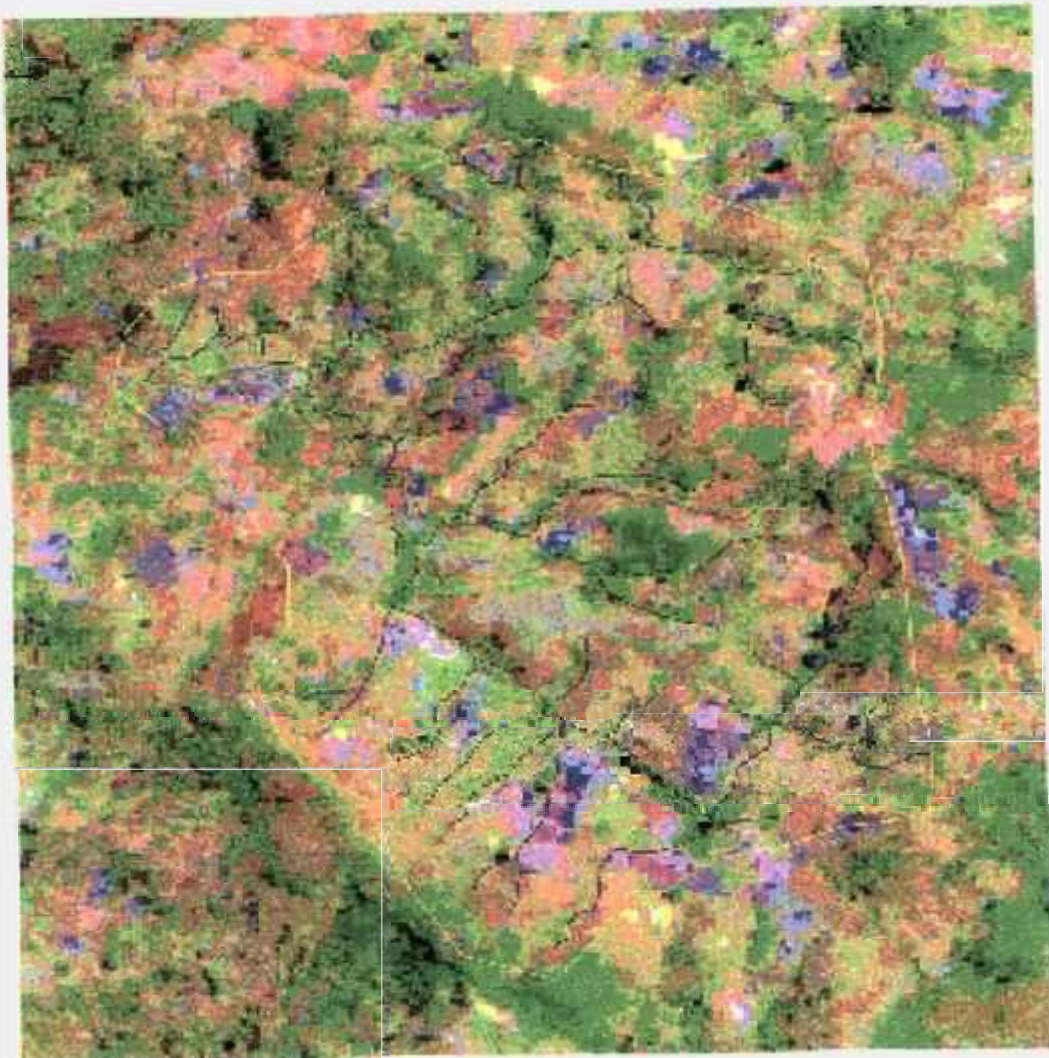


Figura 62 – São Roque da Fartura, com a delimitação da bacia e a identificação dos pontos de captação e das ETAs.

Vargem Grande do Sul

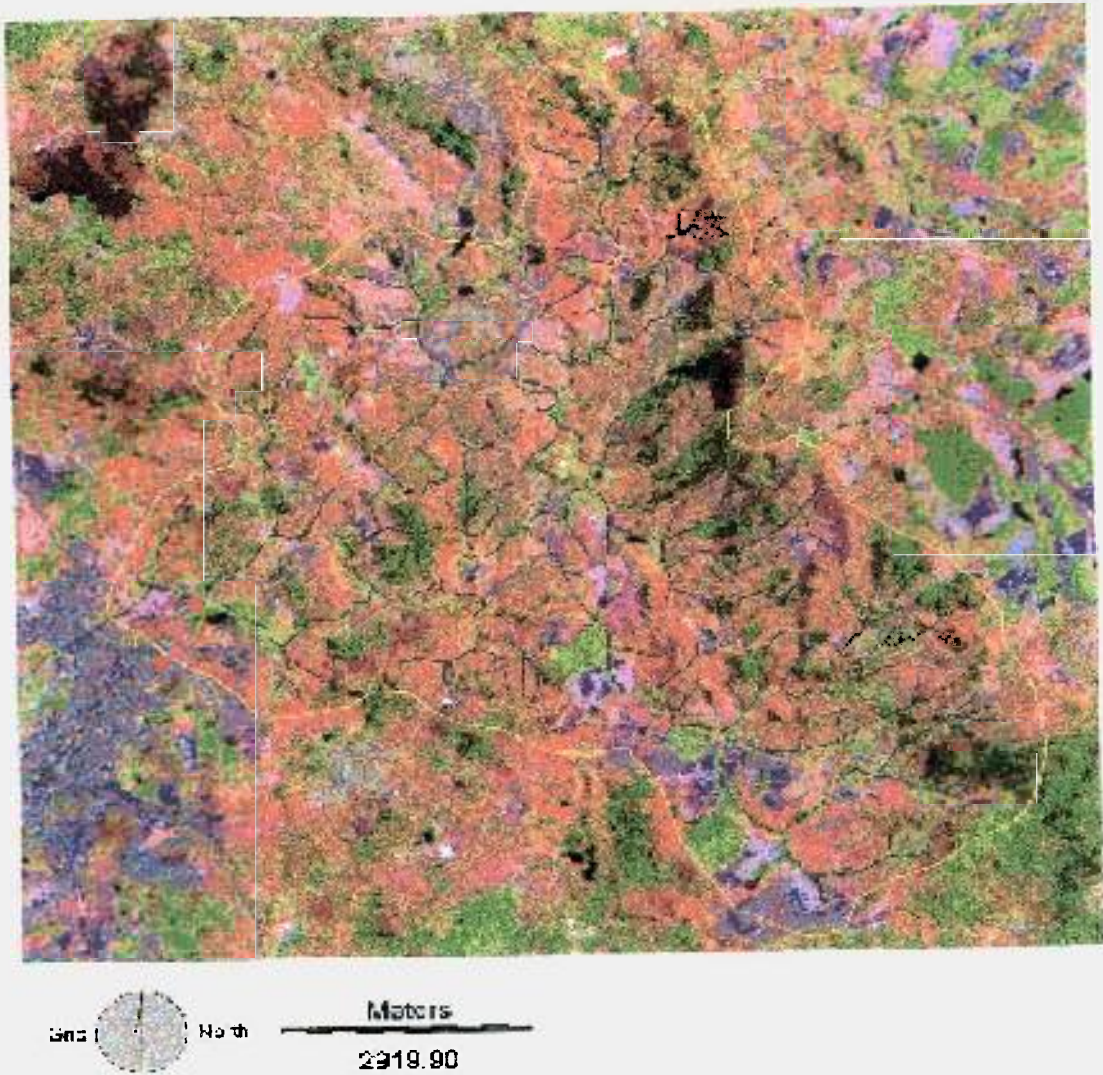


Figura 63 – Vargem Grande do Sul, com a delimitação da bacia e a identificação dos pontos de captação e das ETAs.

Águas da Prata

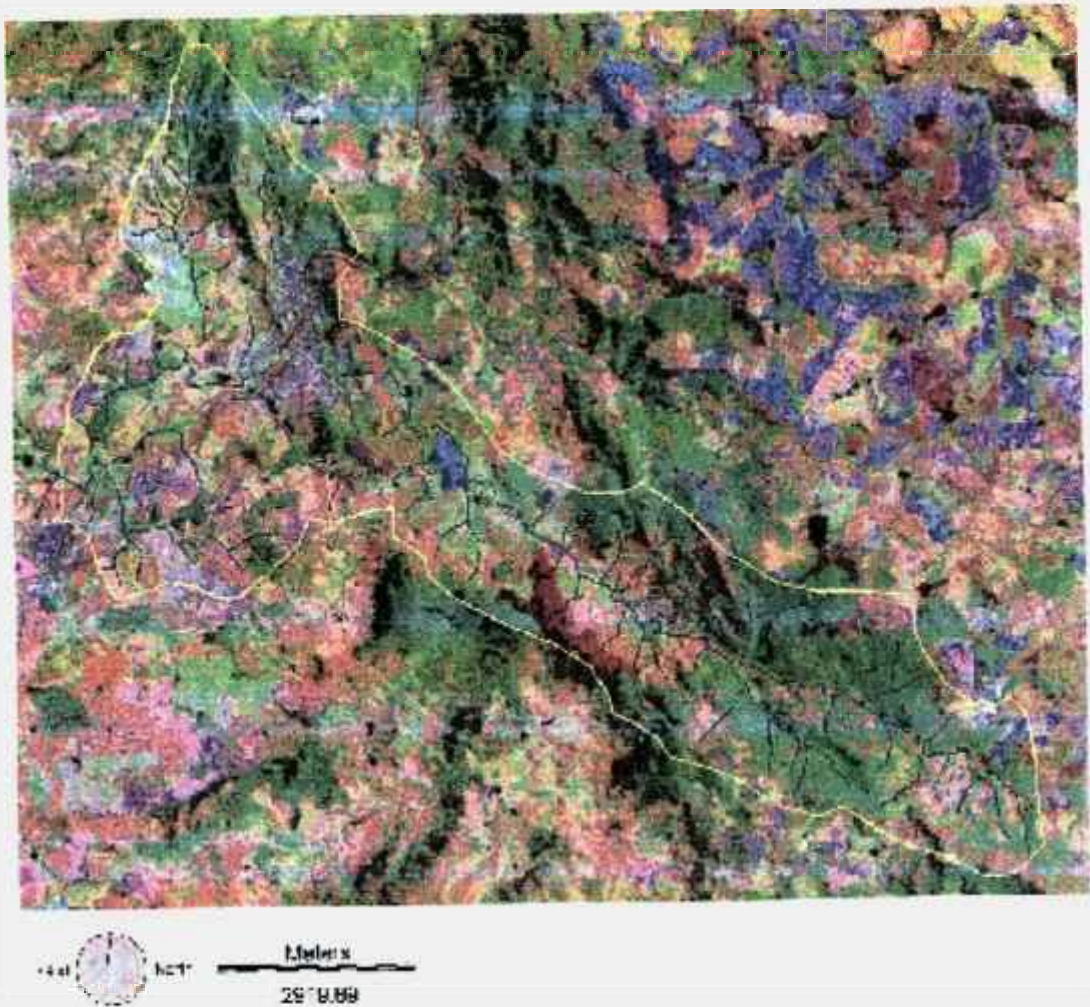


Figura 64 – Águas da Prata, com a delimitação da bacia e a identificação dos pontos de captação e das ETAs.

**Santo Antonio do Jardim (acima)
Espírito Santo do Pinhal (abaixo)**



Figura 65 – Santo Antonio do Jardim e Espírito Santo do Pinhal, com a delimitação das bacias e a identificação dos pontos de captação e das ETAs.

Em Vargem Grande do Sul (IGVGS), o ponto de coleta de água bruta é feita no Rio Verde após percorrer cerca de 3 Km, não apresentando plantações no seu percurso.

Em São João da Boa Vista (IG60) o ponto de coleta está localizado no Rio Jaguari-Mirim, após percorrer mais de 30 Km e de receber várias dezenas de tributários e cortar a cidade de São João da Boa Vista, sendo o rio que sofre a maior influência antrópica.

Em Águas da Prata (IG64), o ponto de coleta de água bruta é feita no Ribeirão da Prata após percorrer cerca de 15 Km. Verificou-se uma área plantada localizada a menos de 2 Km do ponto de coleta.

No ponto de coleta de água bruta de Santo Antonio do Jardim (IG72), a microbacia onde o Córrego do Jardim já percorreu mais de 9 Km, recebe a influência de vários tributários. Observou-se a presença de plantação de café próximo ao ponto de coleta.

Em Espírito Santo do Pinhal (IG63), o ponto de coleta de água bruta é feita no Ribeirão Capelinha, após percorrer mais de 10 Km e receber dezenas de tributários.

A Figura 66 mostra o uso e ocupação do solo de São João da Boa Vista e Águas da Prata, mostrando a proximidade das áreas urbanas dos rios Jaguari-Mirim e do Ribeirão da Prata, destinados ao para abastecimento público.

A avaliação das imagens e interpretação dos dados foram realizadas no Departamento de Ecologia Geral do Instituto de Biociências da USP – Lepac, sob a supervisão da Dra. Marisa Bitencourt.

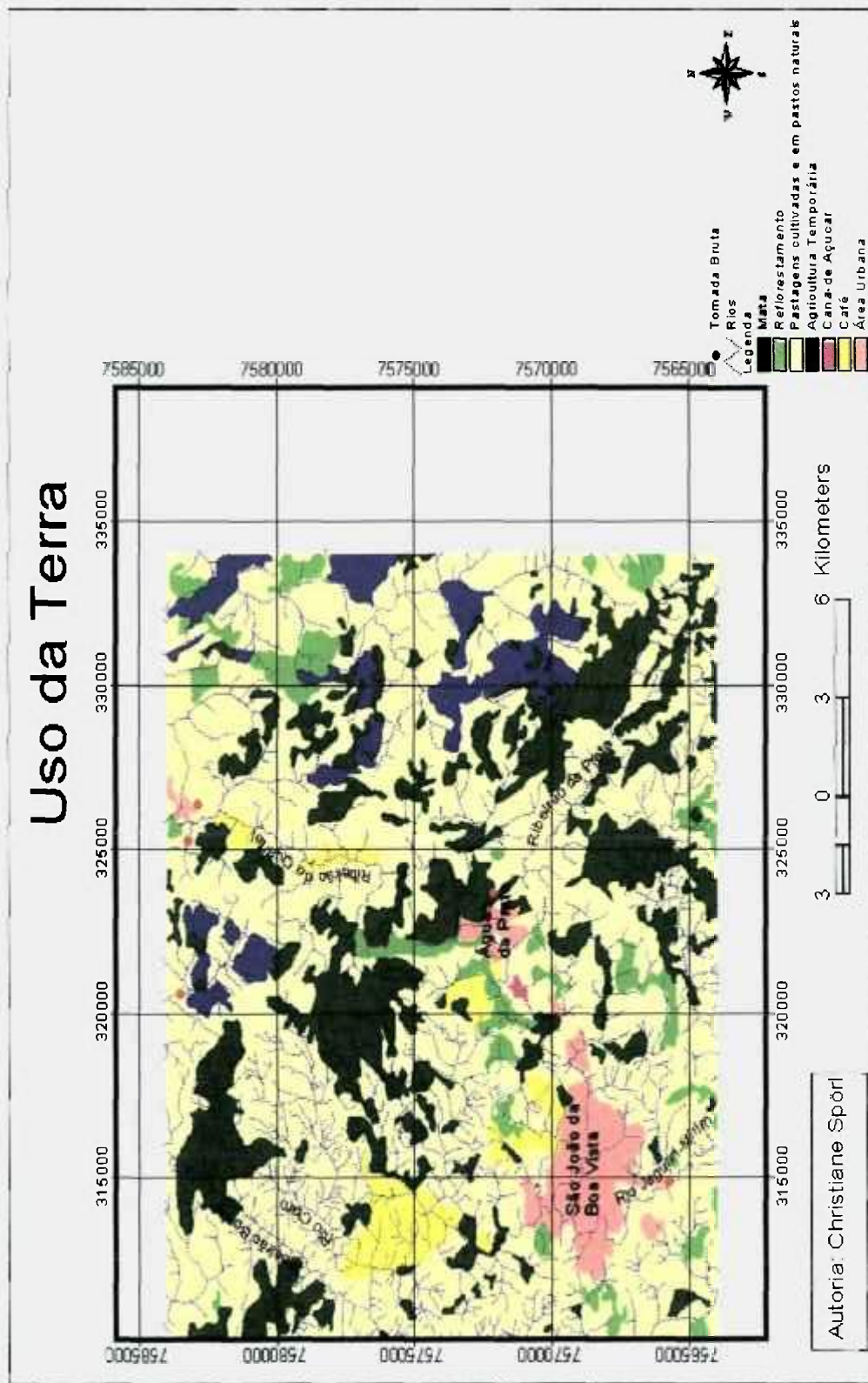


Figura 66 – Uso e ocupação do solo do municio de São João da boa Vista e Águas da Prata.

8.13. Avaliação da matriz de risco

Impacto ambiental é definido por TOMMASI (1994) como uma alteração física ou funcional em qualquer dos componentes ambientais. Essa alteração pode ser qualificada e, muitas vezes, quantificada. Pode ser favorável ou desfavorável ao ecossistema ou à sociedade humana.

Na matriz de risco são identificadas regiões onde ocorre uma associação de alta gravidade com probabilidade de ocorrência acima da ocasional (condições inaceitáveis, quando cuidados mais expressivos deverão ser tomados com ações para gerenciar os riscos e modificar os sistemas, regiões onde é prudente realizar ações de gerenciamento de riscos e regiões onde as ações são aceitáveis). Outra recomendação é que os aspectos identificados sejam comparados com as exigências legais.

Poluição (MORRISSON, 1996) é definida como qualquer alteração prejudicial do meio ambiente por interferência humana. Os efeitos da poluição na água podem ser resumidos como:

- (a) Estético: mudança visual como coloração e cheiro;
- (b) Mudança na temperatura;
- (c) Desoxigenação da água;
- (d) Toxicidade aguda ou crônica na vida aquática ou humana;
- (e) Mudança do pH;
- (f) Eutrofização.

Na avaliação dos efeitos da poluição no período de safra e entre-safra nas bacias dos rios Mogi-Guaçu e Pardo, em vários casos foram observadas mais de um efeito poluidor (Tabelas 32, 33, 34, 35, 36 e 37). Dessa forma, foi utilizado como metodologia para avaliação de risco, a de classificar cada efeito individual por comunidade e a classificação do município como a repetição do efeito maior do grupo.

Tabela 32- Matriz de Avaliação de Risco para as áreas de captação de água superficial. UGRH - 9 Mogi-Guaçu, período de safra (dezembro a junho).

Pontos de coleta	Efeitos da Poluição											AVALIAÇÃO	
	Água bruta						Sedimento						
	Al	P	Mn	Fe	Zn,Ag Ba,Cu Pb,Cd	Colif. Total	Organo- clorados	Herbici- das e insetici- das	Organo- clorados	Herbici- das e Insetici- das	Der. de Petróleo	Outros compostos orgânicos	Critico (C) Significativo (S) Reduzido (R) Marginal (M)
IG 60-gravidade frequência risco	I A 20	I A 20	IV A 5	IV A 5	IV A 5	I A 20	IV E 1	II A 15	IV E 1	III B 8	I A 20	I A 20	C - metais, colif., orgân. R - p/ o restante
IG 63	I A 20	I A 20	IV A 5	IV A 5	IV A 5	I B 16	IV E 1	IV A 5	IV E 1	IV B 4	I B 16	I B 16	C - metais, colif., orgânicos R - p/ o restante
IG 64	I A 20	I A 20	I A 20	IV A 5	IV A 5	I B 16	IV E 1	IV A 5	IV E 1	IV B 4	I B 16	I B 16	C - metais, colif., orgânicos R - p/ o restante
IG66	II A 15	IV A 5	IV A 5	IV A 5	IV A 5	IV B 4	IV E 1	IV A 5	IV E 1	IV C 3	III C 3	III B 8	C - metais R - p/ o restante
IG 67	IV A 5	IV A 5	IV A 5	IV A 5	IV A 5	II C 9	IV E 1	II A 15	IV E 1	IV C 3	III C 3	III C 6	C - coliformes R - p/ o restante
IG 72	I/II A 20	I A 20	IV A 5	IV A 5	IV A 5	I B 16	IV E 1	II A 15	IV E 1	IV B 4	I B 16	I B 12	C - metais, colif., orgânicos R - p/ o restante

Tabela 34 - Matriz de Avaliação de Risco para as áreas de captação de água superficial. UGRH - 9 Mogi-Guaçu no período de entre-safrá (agosto, setembro, outubro).

Pontos de coleta	Efeitos da Poluição											AVALIAÇÃO	
	Água bruta						Sedimento						
	Al	P	Mn	Fe	Zn, Ba, Cu	Colif. Total	Organo-clorados	Herbicidas e inseticidas	Organo-clorados	Herbicidas e Inseticidas	Der. de Petróleo		Outros compostos orgânicos
IG 60-gravidade frequência risco	I A 20	I A 20	IV A 5	IV A 5	IV A 5	I A 20	IV E 1	II A 15	IV E 1	III B 8	I A 20	I A 20	C-Al, P, colif., C orgân.; C-der. Petrol. R - p/ o restante
IG 63	I A 20	IV A 5	IV A 5	IV A 5	IV A 5	I B 16	IV E 1	IV A 5	IV E 1	IV B 4	I B 16	I B 16	C-Al, colif., orgânicos R - p/ o restante
IG 64	I A 20	IV A 5	IV A 5	IV A 5	IV A 5	I B 16	IV E 1	IV A 5	IV E 1	IV B 4	I B 16	I B 16	C-Al, colif., orgânicos R - p/ o restante
IG 66	IV A 5	IV A 5	IV A 5	IV A 5	IV A 5	IV B 4	IV E 1	IV A 5	IV E 1	IV C 3	III C 3	III B 8	R - p/ o todos
IG 67	IV A 5	IV A 5	IV A 5	IV A 5	IV A 5	II C 9	IV E 1	IV A 3	IV E 1	IV C 3	III C 3	III C 6	C-coliformes R - p/ o restante
IG 72	II A 15	IV A 5	IV A 5	IV A 5	I A 20	I B 16	IV E 1	IV A 5	IV E 1	IV B 4	I B 16	I B 12	C-Al, colif., orgânicos R - p/ o restante

Tabela 35 - Matriz de Avaliação de Risco para as áreas de captação de água superficial UGRHs - 4 Pardo, no período de de entre-safra (agosto, setembro, outubro).

Pontos de coleta	Efeitos da Poluição											EFEITO Crítico (C) Significativo (S) Reduzido (R) Marginal (M)
	Água bruta						Sedimento					
AI	P	Mn	Fe	Zn,Ag Ba,Cu Pb,Cd	Colif. Total	Organo- clorados	Herbici- das Insetic.	Organo- clorados	Herbici- das e Inseticidas	Derivados de Petróleo	Outros compostos orgânicos	
IG 61 gravidade frequência risco	I	IV	IV	IV	I	IV	IV	IV	IV	III	III	C - metais, colif. R - p/ restante
	A	A	A	A	B	E	A	E	C	B	B	
	20	5	5	5	16	1	5	1	3	8	8	
IG 65	II	IV	IV	IV	I	IV	IV	IV	IV	III	IV	C - metais, colif. M - p/ o restante
	A	A	A	A	C	E	A	E	C	C	C	
	15	5	5	5	12	1	5	1	3	3	3	
IG 68	III	IV	IV	IV	II	IV	IV	IV	IV	III	III	C - metais, colif. R - restante
	A	A	A	A	B	E	A	E	B	B	B	
	10	5	5	5	9	1	5	1	4	8	8	
IG 69	II	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	III	III	R - p/ todos
	A	A	A	A	B	E	A	E	B	B	B	
	15	5	5	5	4	1	5	1	4	8	8	
IG 70	I	IV	IV	IV	I	IV	IV	IV	IV	III	III	C - metais, orgân., colif. R - p/ o restante
	A	A	A	A	A	E	A	E	A	A	A	
	20	5	5	5	20	1	5	1	5	10	10	
IG 83	IV	IV	IV	IV	I	IV	IV	IV	IV	III	III	C - metais, orgân., colif. R - p/ o restante
	A	A	A	A	B	E	A	E	A	A	A	
	5	5	5	5	16	1	5	1	5	10	10	
IGVGS	II	IV	IV	IV	I	IV	IV	IV	IV	III	IV	C - metais, herbicidas, colif. R - p/ o restante
	A	A	A	A	B	E	A	E	B	B	D	
	15	5	5	5	16	1	15	1	4	8	2	

Tabela 36- Matriz de avaliação de risco com o resumo dos efeitos da poluição, no período de safra e entre-safra, na bacia do Rio Mogi-Guaçu

Mogi-Guaçu																
Água - Período de safra							Água - Período de entre-safra									
	Al	P	Fe	Mn	Zn,Cu, Ba	Colifor Totais	Organo clorados	Herbi cidas	Al	P	Fe	Mn	Zn,Cu, Ba	Colif. Total	Organo clorados	Herbici das
IG60	C	C	R	R	R	C	M	C	C	C	R	R	R	C	M	C
IG63	C	C	R	R	R	C	M	R	C	R	R	R	R	C	M	R
IG64	C	C	R	C	R	C	M	R	C	R	R	R	R	C	M	R
IG66	C	R	R	R	R	R	M	R	R	R	R	R	R	R	M	R
IG67	R	R	R	R	R	C	M	C	R	R	R	R	R	C	M	R
IG72	C	C	R	R	R	C	M	C	C	R	R	R	C	C	M	R

Tabela 37 – Matriz de avaliação de risco com o resumo dos efeitos da poluição, no período de safra e entre-safra, na bacia do Rio Pardo.

Pardo

Água – Período de safra

Água – Período de entre-safra

	Água – Período de safra					Água – Período de entre-safra										
	Al	P	Fe	Mn	Zn,Cu Ba	Colif. Totais	Organo clorados	Herbici das	Al	P	Fe	Mn	Zn,Cu, Ba	Colifor Totais	Organo clorados	Herbici das
IG61	C	C	R	R	R	C	M	C	C	C	R	R	R	C	M	R
IG65	C	C	R	C	R	C	M	R	C	R	R	R	R	C	M	R
IG68	C	C	R	C	R	C	M	C	C	R	R	R	R	C	M	R
IG69	R	R	R	R	R	R	M	R	C	R	R	R	R	R	M	R
IG70	C	C	R	C	R	C	M	R	C	R	R	R	R	C	M	R
IG83	C	C	R	R	R	C	M	R	R	R	R	R	R	C	M	R
IGVGS	C	C	R	R	R	C	M	C	C	R	R	R	R	C	M	R

Quanto ao risco por compostos orgânicos, apesar de não serem observados valores acima dos níveis máximos permitidos à saúde, existe um prognóstico crítico com relação ao sedimento.

O diagnóstico ambiental verificou que todas as cidades, com exceção de Vila Nossa Senhora Aparecida (IG67) e Campestrinho (IG69), possuem efeito crítico com relação ao alumínio (contribuição natural) e ao fósforo natural e antrópico e, somente Cascata (IG66) e Campestrinho (IG69) não estão impactadas por coliformes (atividade de origem animal).

As áreas impactadas pertencem a UGRH-9, com contribuição de solventes, derivados de petróleo e os produtos coadjuvantes usados na agricultura.

A UGRH-4 ainda apresenta áreas mais preservadas como IG66, que pode ser utilizada como área de referência.

A avaliação dos efeitos da poluição obtidas a partir das matrizes de risco propiciou uma classificação da área como um todo, identificando os pontos quanto ao seu efeito poluidor (crítico, significativo, reduzido ou marginal), como mostra a Figura 26.

A Figura 67 resume a distribuição percentual dos efeitos da poluição nas bacias dos Rios Mogi-Guaçu e Pardo nos períodos de safra e entre-safra. Pode-se observar (Figura 62) que no período de safra ocorre um maior impacto na qualidade da água, com aumento na componente crítica de 13 a 20%.

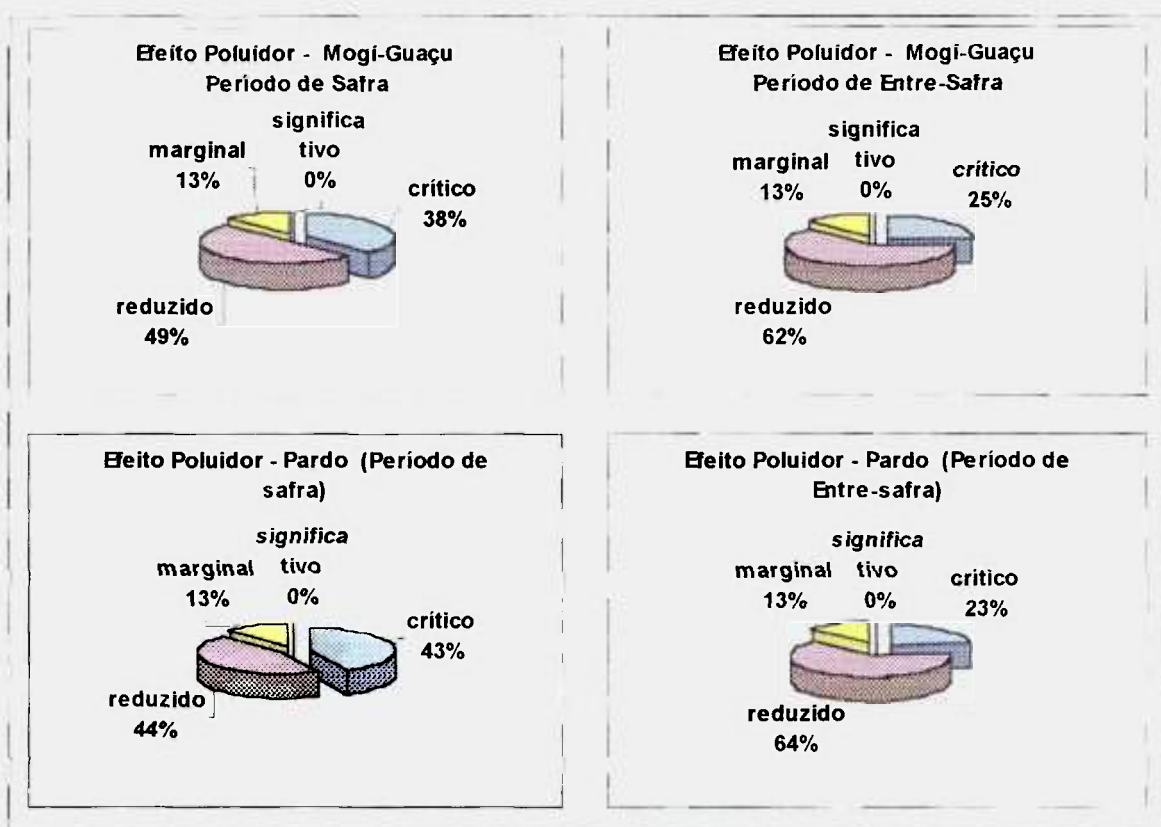


Figura 67 – Distribuição dos efeitos da poluição nas bacias dos Rios Mogi-Guaçu e Pardo, no período de safra e entre-safra.

8.14. Culturas e pesticidas predominantes

Os dados obtidos no levantamento dos pesticidas, realizado no período de fevereiro a maio de 1999, mostraram a predominância da cultura de batata, seguida da cultura de café.

Verificou-se que são utilizados de mais de 30 princípios ativos, com toxicidade variando de classe I (altamente tóxico) a classe IV (praticamente não tóxico), de acordo com a Portaria Normativa no. 139 (IBAMA, 1994) (Tabelas 38 e 39)

O município de São João da Boa Vista é a área que utiliza um volume maior de pesticidas, aproximadamente 200 Kg ha⁻¹, seguido de Águas da Prata e Vargem Grande do Sul com 100 Kg ha⁻¹ (Figuras 68 e 69).

A cultura da batata, que é a mais praticada na região, utiliza pesticidas desde o início do plantio até a colheita por ser bastante infestada por pragas.

Entre as principais culturas por área/município destacam-se:

- batata: Vargem Grande do Sul > Divinolândia > São João da Boa Vista > Águas da Prata .> São Sebastião da Grama > Itobi > Santo Antonio do Jardim;
- feijão: São João da Boa Vista > Vargem Grande do Sul > Itobi > São Sebastião da Grama > Espírito Santo do Pinhal;
- cebola: Divinolândia > Itobi > São Sebastião da Grama;
- tomate: Espírito Santo do Pinhal > Santo Antonio do Jardim > Vargem Grande do Sul.

As Tabelas citam os principais agroquímicos utilizados nas culturas de café e batata no período de fevereiro a maio de 1999.

Nas culturas de hortifruti a utilização de produtos é desordenada, intensa e numerosa, dificultando o trabalho de levantamento, necessitando de uma pesquisa exaustiva.

Tabela 38— Principais agroquímicos utilizados na cultura da batata no período de fevereiro a maio de 1999.

Batata						
Nome comercial	Classe	Princípio ativo	Classe química	(*) Classe toxicológica	Diagnóstico	Área aplicada (ha)
Agral	Espalhante adesivo	Nonil fenoxi poli etanol	Nonil fenoxi poli etanol	IV	Espalhante adesivo	160
Amistar	Fungicida	Estrobinulina		IV	Pinta preta	1098
Confidor	Inseticida	Imidacloprid	Nitroguanidina	IV	Tripes	271
Curzate+zinco	Fungicida	Cimoxanil, Maneb, Zinco	Acetamida e Ditiocarbamato	III	Requeima	1381
Dacobre	Fungicida	Clorotalonil e oxicloreto de cobre	Inorgânico	II	Requeima	166
Decis	Inseticida	Deltametrina	Piretróide	III	Vaquinha patriota	412
Energic	Espalhante adesivo	Nonil fenoxi poli etanol	Ac. Dodecil benzeno sulfônico	IV	Espalhante adesivo	436
Extravon	Espalhante adesivo	Alquil-fenol-poliglicol-eter	Alquil-fenol-poliglicol-eter	IV	Espalhante adesivo	200
Frownicide	Fungicida	Pyrimidina		II	Requeima	916
Fungitox	Fungicida	Ziram	Ditiocarbamato	III	Pinta preta	259
Gramoxone	Herbicida	Paraquat	Bipiridilo	I	Dessecação	818

Granutox	Acaricida	Phorate	Organofosforado	I	Pulgão	972
Hamidop	Acaricida	Methamidophos	Organofosforado	I	Pulgão	619
Isatlonil	Fungicida	Clorotalonil	Ftalonitrila	I	Pinta preta	880
Karate	Inseticida	Lambdacyalotrin	piretróide	II	Mosca minadora	957
Lannate	Inseticida	Methomyl	Carbamato	I	Pulgão	346
Lorsban	Inseticida	Chlorpyrifos	Organofosforado	II	Lagarta rosca	707
Manzate	Fungicida	Mancozeb	Ditiocarbamato	III	Pinta preta	752
Recop	Fungicida	Oxícloreto de cobre	Inorgânico	IV	Pinta preta	555
Sencor	Herbicida	Metribuzin	Triazinona	IV	Erva daninha	338
Tamaron	Acaricida	Methamidophos	Organofosforado	II	Pulgão	806
Temik	acaricida	Aldicarb	Carbamato	I	Pulgão	123

(*) Classe I – Produto altamente perigoso

Classe II – Produto muito perigoso

Classe III – Produto perigoso

Classe – IV – Produto pouco perigoso

Tabela 39 – Principais agroquímicos utilizados na cultura do café no período de fevereiro a maio de 1999.

Café						
Nome comercial	Classe	Princípio ativo	Classe química	(*) Classe toxicológica	Diagnóstico	Área aplicada (ha)
Anvil	Fungicida	Cyproconazole	Triazol	III	Ferrugem	198
Arrivo	Inseticida	Cipermetrina	Piretróide	II	Bicho mineiro	796
Alto	Fungicida	Cyproconazole	Triazol	III	Ferrugem	256
Benlate	Fungicida	Benomyl	Benzimidazol	III	Antracnose / Cercosporiose	225
Endosulfan	Inseticida	Endosulfan	Éster Sulfuroso	I	Broca do caféiro	361
Ethion	Inseticida	Ethion	Organofosforado	I	Bicho mineiro	200
Extravon	Espalhante adesivo	Alquil-fenol-poliglicol-eter	Alquil-fenol-poliglicol-eter	IV	Espalhante adesivo	200
Fixade	Espalhante adesivo	Nonil fenol etoxilado	Nonil fenol etoxilado	IV	Espalhante adesivo	660
Folicur						300
Fusilade	Herbicida	Fluazifop-p-butil	Aril oxí fenoxi propionato	II	Erva daninha	230
Glifosato	Herbicida	Glifosato	Derivado da glicina	IV	Erva daninha	1533
Gramocil	Herbicida	Diuron	Bipiridilo / uréia	I	Erva daninha	832
Karate	Inseticida	Lambdacyalotrin	piretróide	II	Bicho mineiro	410
Polytrin	Inseticida	Cipermetrin	Organofosforado	II	Bicho mineiro	456

Continuação

16undup	Herbicida	Glifosato	Sal de Isopropilamina	IV	Erva daninha	893
Temik	Inseticida	Aldicarb	Carbamato	I	Pulgão	1636
Thiodan	Inseticida	Endosulfan	Éster Sulfuroso	II	broca	357
Topeze	herbicida	Ametrina	Triazinas	III	Erva daninha	492
Zapp	Herbicida	Sulfozate	Glicina	IV	Erva daninha	2385

(*) Classe I – Produto altamente perigoso

Classe II – Produto muito perigoso

Classe III – Produto perigoso

Classe – IV – Produto pouco perigoso

O volume maior de utilização dos pesticidas concentra-se nos meses de março, abril e maio, como mostra a Figura 68.

A análise química dos herbicidas e inseticidas apresentou concentrações muito baixas de alguns destes compostos em algumas regiões e em determinadas épocas, porém a análise do sedimento verificou-se a presença de substâncias orgânicas como ésteres, álcoois e hidrocarbonetos que são bastante utilizados como coadjuvantes, especialmente os espalhantes e/ou adesivos aplicados junto com os pesticidas.

O total de princípio ativo dos pesticidas usado no período de fevereiro a maio de 1999 foi de 25.930,14 Kg, distribuídos da seguinte forma (Figura 69):

São João da Boa Vista – IG60.....	14.927,88 Kg
Vargem Grande do Sul – IGVGS.....	2.755,61 Kg
Águas da Prata – IG64.....	2.665,63 Kg
Santo Antonio do Jardim – IG72.....	2.445,24 Kg
Espírito Santo do Pinhal – IG63.....	2.158,48 Kg
Itobi – IG70.....	1.424,77 Kg
São Sebastião da Gramma – IG83.....	1.146,50 Kg
Divinolândia – IG69.....	848,83 Kg

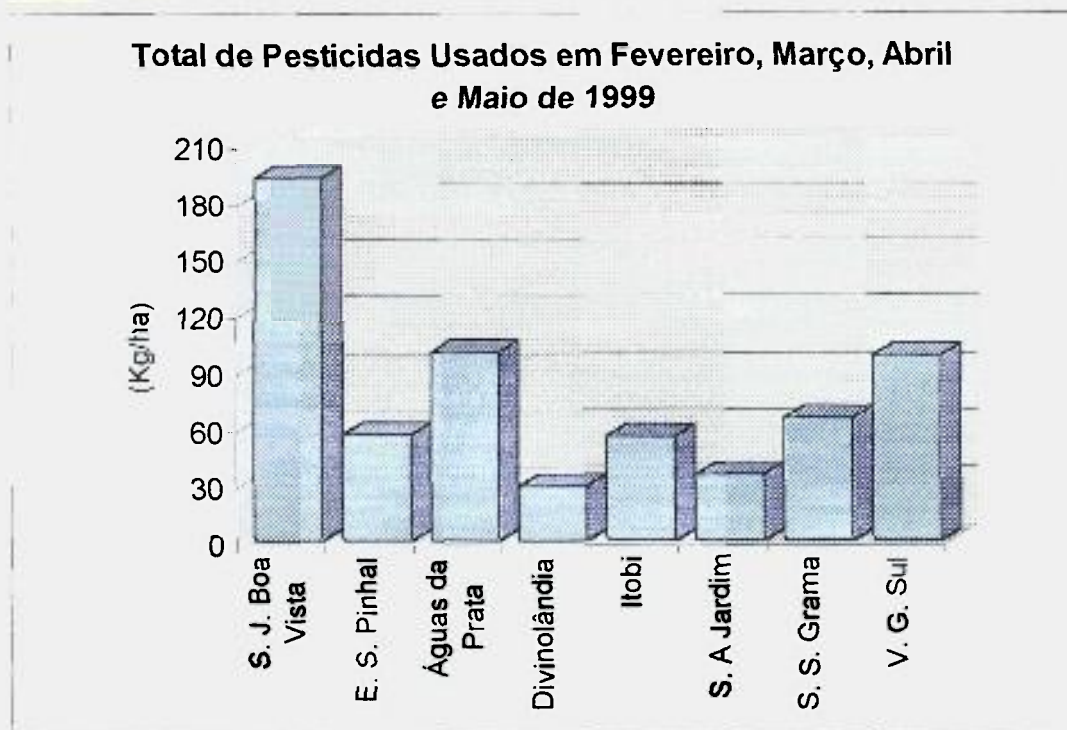


Figura 68 - Utilização de pesticidas usados nos meses de fevereiro, março, abril e maio de 1999, em quilograma de princípio ativo por hectare.

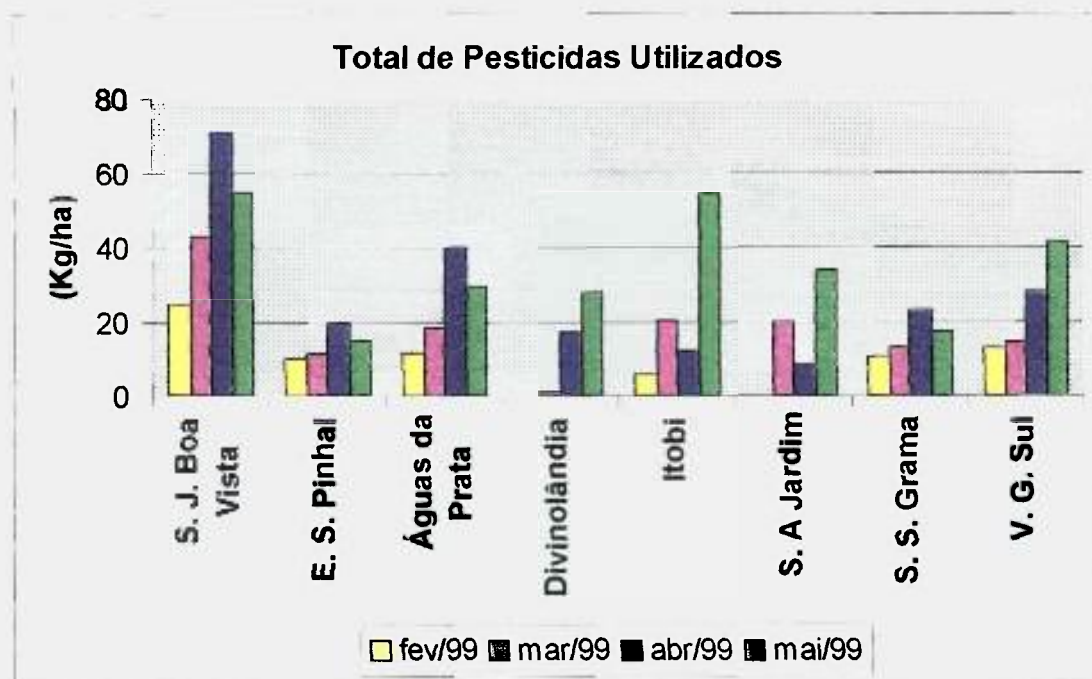


Figura 69 - Comparação mensal dos pesticidas utilizados em São João da Boa Vista, Espírito Santo do Pinhal, Águas da Prata, Divinolândia, Itobi, Santo Antonio do Jardim, São Sebastião da Grama e Vargem Grande do Sul.

Quanto ao grupo do inseticida carbamato, no qual incluem aldicarb, carbaryl e carbofura, monitorados no trabalho, verificou-se que foram utilizados num total de 1828, Kg de principio ativo, distribuídos da seguinte forma: São João da Boa Vista com 1302,3 Kg; Divinolândia com 134,4 Kg; Santo Antonio do Jardim com 99 Kg; Itobi com 95,4 Kg; Vargem Grande do Sul com 85,1 Kg; Espirito Santo do Pinhal com 60 Kg; São Sebastião da Gramma com 32 Kg e Águas da Prata com 20,2 Kg, como mostra a Figura 70.

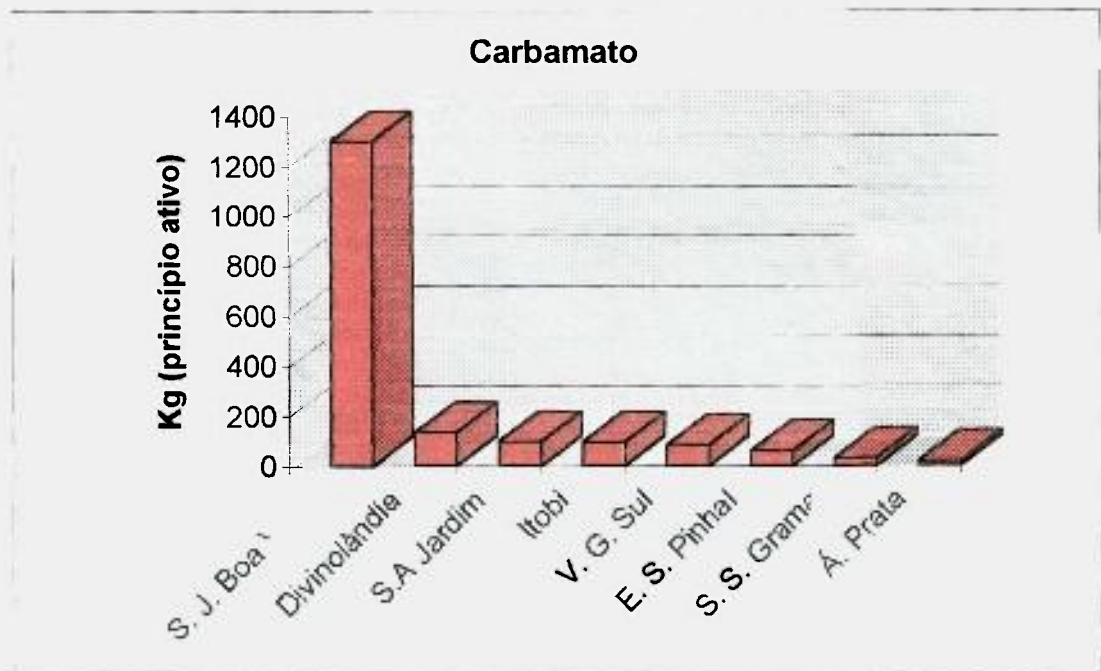


Figura 70– Utilização de pesticidas do grupo carbamato em Kg de principio ativo.

Capítulo 9

9. Conclusões

As bacias hidrográficas são consideradas sistemas adequados ao estudo dos ecossistemas, permitindo um melhor entendimento dos processos naturais. Os estudos de pequenas bacias mostram a dependência da composição das águas, das características dos ecossistemas terrestres adjacentes (SEGALLI, 1998).

Como regra geral, todos os processos: industriais, domésticos e agrícolas geram resíduos e tem como destino final os corpos d'água, muitas vezes comprometendo a qualidade da água de toda a bacia hidrográfica.

Foram estudadas microbacias pertencentes às bacias hidrográficas dos Rios Mogi-Guaçu e Pardo. Caracterizou-se e avaliou-se a qualidade da água da região e verificou-se as interrelações entre os aspectos básicos da climatologia, hidrologia e uso e ocupação do solo em áreas de captação superficial de água nas bacias hidrográficas com as variáveis físicas, químicas e ecotoxicológicas.

Verificou-se que a qualidade da água é bastante influenciada por períodos de chuva e seca. Em períodos de chuva, detectou-se uma concentração maior de metais e de herbicidas em água bruta, provocada pela lixiviação do solo pela água da chuva. Entretanto, estes metais e herbicidas não comprometem a qualidade da água para o abastecimento público, uma vez que os valores encontrados estavam abaixo dos valores permitidos pela legislação.

Metais

- Dentre os elementos estudados, Al, P, Mn e Ba mostraram ser os mais críticos em água bruta, entretanto a água é bastante influenciada pela formação geológica da região que possui em suas rochas vários metais, principalmente alumínio e manganês. A região estudada está situada numa área de rochas alcalinas, com presença de apatita, com presença de fósforo em sua composição, podendo contribuir no aumento desse elemento, mas deve-se ressaltar que as

captações de São João da Boa Vista, Mococa e Águas da Prata, recebem um grande número de tributários e estão próximos da área urbana, aumentando a carga orgânica.

- Verificou-se que a região não se encontra impactada por metais provenientes de fontes antrópicas como cádmio, crômio e chumbo.
- A concentração de metais varia com as estações chuvosas e secas e, conseqüentemente com a variação do fluxo do rio.
- Deve-se destacar a presença de Cu, uma vez que este elemento faz parte da composição química de fungicidas, bastante utilizados na agricultura, principalmente em plantações de café, cultura praticada na região. Os pontos IG65, IG69, IG72 e IG83 apresentaram valores de Cu acima dos valores permitidos pela legislação (em água bruta).
- Verificou-se que o sistema de tratamento de água é eficiente, com exceção do ponto IGVGS, que apresentou concentrações de alumínio acima dos valores permitidos pela legislação, para água de abastecimento público, mostrando ineficiência no processo.

Herbicidas, inseticidas e pesticidas clorados

- Não se verificou a presença de pesticidas clorados na água, apesar destes terem sido bastante utilizados na agricultura em décadas passadas.
- Verificou-se a presença de alguns herbicidas e inseticidas na água em níveis de traços, não comprometendo a qualidade da água.
- Da mesma forma que os metais, os herbicidas e inseticidas sofrem variações na concentração durante os períodos de chuva e de seca.
- Durante o período chuvoso (fevereiro), foram detectados alguns herbicidas, em níveis de traços: atrazina em 3 pontos; trifluralin em 2 pontos e simazina em 1 ponto. No período de seca (junho de 1999) foram detectados: aldicarb em 1 ponto; trifluralin em 1 ponto e em junho de 2000: trifluralin em 3 pontos e simazina em 2 pontos.

Orgânicos em sedimentos

- A técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas mostrou ser bastante útil na determinação dos compostos orgânicos, especialmente na identificação dos orgânicos.
- Foram identificados uma grande quantidade de orgânicos nos sedimentos monitorados, provenientes de atividades urbanas, agrícolas e de origem natural e vegetal.
- Dos orgânicos encontrados no sedimento, a atividade industrial contribui com 48% do total encontrado, seguido de orgânicos de origem animal com 20% e 16% provenientes de atividades agrícolas e de origem vegetal.
- Verificou-se uma grande quantidade de orgânicos que são utilizados como coadjuvantes na agricultura, principalmente ésteres que são utilizados junto com os pesticidas para auxiliar como espalhante e/ou adesivo.
- Verificou-se a presença de esteróides fecais no sedimento. Este fato reforça os testes com os coliformes totais, que deram positivos para quase todos os pontos estudados, com exceção dos pontos IG66 (Cascata) e IG69 (Campestrinho), áreas consideradas preservadas.
- A quantidade de matéria orgânica no sedimento está diretamente relacionada com a quantidade de orgânicos presentes no sedimento.

Coliformes Totais

- Verificou-se que ocorre um aumento da concentração de coliformes totais no período de seca e, no período chuvoso, a água da chuva é drenada para os corpos d'água, lavando áreas de pastagens e áreas de criação de animais nas fazendas, aumentando a concentração de coliformes na água.
- Quanto ao parâmetro coliformes totais, de acordo com a Resolução Conama 20, somente o ponto IG66 (Cascata) é classificado como classe 1. Os pontos IG67, IG68 e IG69 são classificados como classe 3 e os pontos IG60, IG61, IG63, IG64, IG65, IG70 e IG72 estão acima de classe 3.

Índice de Estado Trófico (IET)

- Quanto ao estado trófico, a região encontra-se distribuída da seguinte forma: oligotrófico 44%, mesotrófico 42% e eutrófico 14%.
- Durante o período de chuvas os valores do IET diminuem (efeito da diluição) e em períodos de seca, os valores aumentam (efeito da concentração).

Geoprocessamento

- O SIG (Sistema de Informações Geográficas) mostrou ser uma ferramenta extremamente útil na avaliação da região, permitindo a avaliação do uso e ocupação do solo e a delimitação das microbacias das regiões estudadas.
- As fotos por satélite da região, permitiram realizar uma avaliação do uso e ocupação do solo, juntamente com as informações de campo.
- A quantidade de orgânicos presentes no sedimento está diretamente relacionada com o uso e ocupação do solo

Matriz de Risco

- A matriz de risco utilizada mostrou ser de fácil manuseio e interpretação, podendo ser utilizada como ferramenta de avaliação das microbacias.
- Com a utilização da matriz de risco, verificou-se as áreas de maior risco de sofrer impacto, permitindo aos órgãos públicos municipais tomar medidas preventivas de proteção nas microbacias.
- A matriz de risco confirmou as áreas de maior risco de contaminação como o Rio Jaguari-Mirim, que corta a cidade de São João da Boa Vista, que é uma bacia muito influenciada por vários tributários, por áreas agrícolas e pela área urbana.
- A UGRH-4 apresenta áreas mais preservadas, como Cascata (IG66)
- A UGRH-9 apresenta áreas críticas, principalmente no que se refere ao sedimento, com grande quantidade de compostos orgânicos

- O alumínio e o fósforo foram elementos que para o maior efeito crítico para quase todas as comunidades.
- Em períodos de entre-safra ocorre uma diminuição do efeito crítico para o fósforo, tanto na bacia do Rio Mogi-Guaçu quanto na bacia do Rio Pardo, evidenciando a influência dos fertilizantes usados na agricultura.

Uso e Ocupação do Solo

O conhecimento do uso do solo de uma região e sua interrelação com o meio físico é fundamental na análise dos problemas ambientais decorrentes dessa ocupação.

A elaboração deste trabalho foi baseada na interpretação visual das imagens de satélite e a sobreposição das cartas da região. Foram identificadas quatro categorias de usos, assim definidas:

- Área urbana: são as áreas onde a maior parte da terra está recoberta por construções. As residências rurais esparsas não foram distinguidas no mapa;
- Área agrícola: são aquelas utilizadas basicamente para produção de alimentos e foram incluídas aquelas onde a produção é essencialmente para subsistência;
- Pastagem: são as áreas nas quais predomina a vegetação de gramínea, natural ou não, com ou sem pastoreio;
- Área florestal: são aquelas onde predomina a vegetação arbórea, natural ou reflorestada.

Diagnóstico / Prognóstico

A agricultura e a pecuária são atividades economicamente indispensáveis na produção de alimentos. Tanto a agricultura como a pecuária têm o espaço físico como uma necessidade imediata. Isso faz do desmatamento a primeira consequência prejudicial ao ambiente, seguido da deposição de resíduos agrícolas e animais, resultando em alterações no meio ambiente. Outra prioridade para a agricultura e pecuária é o suprimento de água, o que conduz o desenvolvimento dessas atividades próximo à rios e lagos. Atividades de forrageamento intensivo ou semi-intensivo bem como o manejo agrícola com uso de produtos que visam o aumento de produção desgastam gradualmente o solo exposto à escorrimentos superficiais da água de chuva.

Nos dois casos há entrada adicional de material edáfico (componentes do solo) que carrega matéria orgânica, inorgânica e eventuais compostos químicos. Essas alterações químicas e ecológicas no sistema aquático conduzem ao desequilíbrio dos corpos d'água, como pudemos observar avaliando a matriz de risco e o índices indicadores (CAMPOS, 1999).

Na avaliação dos dados levou-se em consideração os aspectos de toxicidade dos sedimentos, os limites máximos de poluentes metálicos, orgânicos e patogênicos nas águas, estabelecidos por lei, bem como a caracterização dos compostos orgânicos e agrotóxicos no sedimento. Esta avaliação permitiu a seleção dos fatores críticos que geram contaminação. Os resultados das análises químicas, e ecotoxicológicas e microbiológicas realizadas nas diferentes microbacias ruais e mistas (urbana e rural) reforçam que o esgoto doméstico e animal e as atividades agrícolas são as categorias de atividades que contribuem para o processo de degradação ambiental. Desse modo a necessidade de investimento em saneamento básico e proteção das áreas de captação com relação a esgoto cloacal e atividades agrícolas próximo às áreas de captação de água superficial é evidente.

O diagnóstico ambiental realizado, dados sobre o ambiente físico e biológico, resume as análises das condições ambientais atuais. Verificou-se as condições atuais sobre a qualidade da água dos rios nos pontos de captação, a eficiência do tratamento de água, uso e ocupação do solo, os parâmetros críticos envolvidos na qualidade da água destinadas ao abastecimento público, fornecendo subsídios à administração pública para elaborar um plano de gerenciamento das bacias e das microbacias estudadas..

A etapa seguinte, o prognóstico, deverá integrar as análises das condições ambientais, políticas e econômicas do plano de gerenciamento das microbacias estudadas. As diretrizes políticas para o uso do solo devem conciliar desenvolvimento econômico e a manutenção do equilíbrio ambiental a longo prazo. Esse plano poderá gerar uma proposta de divisão do território estudado (zoneamento ambiental) e, com base na análise dos quadros ambientais atuais e futuros, poderão ou deverão ser autorizadas ou interditas determinadas atividades. Esse zoneamento ambiental da bacia de drenagem servirá para impedir que a propriedade individual seja utilizada de maneira desejada pelo proprietário, e que a administração pública, subsidiada pelo planejamento ambiental, deverá discernir entre os tipos de usos dos recursos

permissíveis para cada território, conforme os critérios ecológicos e econômicos estabelecidos no plano de gerenciamento.

Capítulo 10

10. Sugestões de Medidas Preventivas

Comparando-se as fotos de satélite das áreas estudadas verifica-se que ocorreu um aumento muito grande das áreas urbanas. Esse aumento populacional pode aumentar a piora na qualidade dos rios, principalmente na cidade de São João da Boa Vista, que é cortada pelo Rio Jaguari-Mirim, que abastece toda a cidade de São João da Boa Vista.

No trabalho realizado por AZEVEDO (1994) na região do médio Jaguari-Mirim verificou-se que a principal atividade econômica de maior impacto na degradação da mata ripária (faixa ribeirinha) foi exploração de madeira e lenha no passado e, de argila e areia no presente. O pequeno produtor rural utiliza a exploração de areia e argila como renda complementar ou, em alguns casos como sua principal fonte de renda. Ainda no mesmo trabalho, a autora sugere que se conceda incentivos fiscais, previstos em lei, ao produtor rural que preservar e/ou recuperar a área que cabe a sua propriedade e conscientiza-lo dos benefícios que este tipo de ação proporcionará.

Outra medida preventiva que deve ser tomada pelos órgãos públicos municipais é a proteção das áreas de nascentes através do plantio de vegetação e a preservação da vegetação que ainda restou.

Fazer programas de educação ambiental junto a população e os agricultores que possuem propriedades próximas dos cursos d'água e enfatizar a importância do não desmatamento e da preservação e importância da qualidade da água.

Fazer cartilhas explicativas sobre a utilização correta dos agroquímicos, sobre a estocagem e o destino final que é dado às embalagens dos agroquímicas.

Utilizar cartilhas ou manuais sobre a técnica de irrigação mais adequada para a cada tipo de propriedade e a importância de evitar o desperdício de água.

Capítulo 11

11. Contribuição do Trabalho

Desenvolvimento e implantação de metodologia para a determinação e identificação de compostos orgânicos em águas e sedimento utilizando GCMS

Identificação de agentes impactantes, principalmente dos compostos orgânicos presentes no sedimento em áreas destinadas ao abastecimento público, relacionando sua origem e permitindo um prognóstico das áreas quanto ao efeito da poluição.

Desenvolvimento de um sistema de gerenciamento, subsidiando ações para o setor de saneamento, validando um modelo para o gerenciamento da qualidade da água.

Subsídios ao setor de saneamento para reavaliar a legislação para que se faça o controle dos parâmetros exigidos por lei, regionalmente. Avaliação de herbicidas e inseticidas que somente agora foram incluídos na nova legislação (Portaria 1469/MS/00).

Capítulo 12

12. Referências Bibliográficas

1. ABRAHAMSSON, K.; EKDAHL, A. Gas chromatographic determination of halogenated organic compounds in water and sediment in the Skagerrak. **Journal of Chromatography**, 643, 234-348, 1993.
2. ASSAD, E. D.; SANO, E. E. **Sistemas de Informações Geográficas – Aplicações na Agricultura**. Brasília: Embrapa SPI/CPAC, 1998.
3. ARAUJO, R. L. C. **Pesquisa de fluxo térmico na chaminé alcalina de Poços de Caldas**. Dissertação de mestrado, IAG – Departamento de Geofísica – USP, São Paulo, 1978.
4. AZEVEDO, C. M. A. A decisão de preservar: o caso da mata ripária no médio rio Jaguari-Mirim, S.P. Dissertação de mestrado, PROCAM, Universidade de São Paulo, 1994.
5. BAGDE, U. S.; RANGARI, A. K. Periodicity of coliform bacteria in an aquatic environment. **Water Science and Technology**, 40, 7, 151-157, 1999.
6. BARCELÓ, D. Environmental Protection Agency and other methods for the determination of priority pesticides and their transformation products in water. **Journal of Chromatography**, 607, 117-143, 1993.
7. BEITZ, H.; SCHMIDT, H.; HERZEL, F. Occurrence, toxicological and ecotoxicological significance of pesticides in groundwater and surface water. In: BÖRNER, H. **Pesticides in Ground and Surface Water**. Springer-Verlag, Berlin, 1994.
8. BERNDT, M. P.; HATZELL, H. H.; CRANDALL, C. A.; TURTORA, M.; PTTTMAN, J. R.; OAKSFORD, E. T. **Water Quality in the Georgia-Florida Coastal Plain – Georgia and Florida, 1992-96**, U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, circular 1151, 1998.

9. BIZUIK, M.; NAMIESNIK, J.; CZERWINSK, J.; GORLO, D.; MAKUCH, B.; JANICKI, W.; POLKOWSKA, Z.; WOLSKA, L. Occurrence and determination of organic pollutants in tap and surface waters of the Gdansk district. **Journal of Chromatography A**, 733, 171-183, 1996.
10. BOHRER-MOREL, M. B. C.; EGLER, S. G.; COELHO, R. S.; OSTI, S. C.; SILVA, A. M.; MAMOTO, P. C.; ANGELO, C. A.; PIRES, L. E. B.; COTRIM, M.; PIRES, M. A. F. **Avaliação da toxicidade aguda e crônica da água dos pontos de captação da Sabesp, bacia hidrográfica dos Rios Mogi-Guaçu e Pardo, SP**. VI Encontro de Ecotoxicologia – III Reunião da SETAC Latino-Americana, 3 a 6 de setembro de 2000, CRHEA/SHS/EESC/USP, São Carlos, Brasil, 2000.
11. BOYD-BOLAND, A. A.; MAGDIC, S.; PAWLYSZYN, J. B. Simultaneous Determination of 60 Pesticides in Water Using Solid-phase Microextraction and Gas Chromatography-Mass Spectrometry. **Analyst**, v.121, 929-938, 1996.
12. BRANCO, S. M. A água e o homem. In: PORTO, R. L. L. (Organizador). **Hidrologia Ambiental** v3, Editora da Universidade de São Paulo, Associação Brasileira de Recursos Hídricos, São Paulo, 1991.
13. BRANCO, S. M. **Natureza e os Agroquímicos**. 10^a. edição, Editora Moderna, São Paulo, 1994.
14. BRANCO, S. M. Água, Meio Ambiente e Saúde. In: REBOUÇAS, A. C.; BRAGA, B. & TUNDISI, J. G. (Coordenadores). **Águas Doces no Brasil Capital Ecológico, Uso e Conservação**. São Paulo, Escrituras editora, 1999.
15. BURSZTYN, M. A. A. **Gestão Ambiental – Instrumentos e Práticas**. IBAMA, Brasília, 1994.
16. CARVALHO, A. R.; SCHLITTLER, F. H. M.; TORNISIELO, V. L. Relações da atividade agropecuária com parâmetros físicos químicos da água. **Química Nova**, 23(5), 618-622, 2000.

17. CATI – COORDENADORIA DE ASSISTÊNCIA TÉCNICA INTEGRAL. Web:
<<http://cati.sp.gov.br/serviços>, 2000.
18. CETESB – **Guia de coleta de amostras**, 1985
19. CETESB - **Relatório de qualidade das águas subterrâneas do Estado de São Paulo – 1994**, Série Relatórios, 1994.
20. CETESB -. **Legislação Federal, Controle da Poluição Ambiental**. Estado de São Paulo, Série Documentos, 1995a.
21. CETESB -. **Legislação Estadual, Controle da Poluição Ambiental**. Estado de São Paulo, Série Documentos, 1995b.
22. CETESB - **Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo 1999**. São Paulo, 1999.
23. COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Introdução a Métodos Cromatográficos**. Editora da Unicamp, 6ª. edição, Campinas, São Paulo, 1995.
24. DERISIO, J. C. **Introdução ao controle de poluição ambiental**, 1ª edição, CETESB, São Paulo, 1992.
25. DIÁRIO OFICIAL - **Portaria no. 1469, de 29 de Dezembro de 2000**. DO no.1-E de 2/1/2001, Seção 1, pág. 19, 2001.
26. DIAS, P. L.; MARENGO, J. A. **Águas Atmosféricas**. In: REBOUÇAS, A. C.; BRAGA, B.; TUNDISI, J. G. (coordenadores). **Águas Doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação**. São Paulo, Escrituras Editora, 1999.
27. ECO 92 – **Conferência das Nações Unidas sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento** (1992). Rio de Janeiro, 3 a 14 de junho de 1992.
28. EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de Métodos de Análise de Solo**, 2ª. edição, p85-87, 1987.

29. EPA - U. S ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Manual of Analytical Methods for the Analysis of Pesticides in Human and Environmental Samples.** EPA-600/8-80.038, june, 1980.
30. EPA – U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Handbook – **Remediation of contaminated sediments.** EPA 625/6-91/28, 1991.
31. EPA - U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **National Primary Drinking Water Regulations.** Office of Water. EPA 811-F-95-003-T, 1995.
32. EPA - U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **The quality of our nation's waters.** Office of Water. Washington, DC, EPA-841-S-00-001, 2000.
33. ESTEVES, F. A . **Fundamentos de Limnologia.** Ed. Interciência, FINEP, Rio de Janeiro, 1988.
34. FAO - FOOD AGRICULTURE ORGANIZATION. **Control of Water Pollution from agriculture.** GEMS/Water Collaborating Centre , Canada Centre for Inland Waters, Burlington, Paper n.55, 1996.
35. FASSEL, V. A. Quantitative Elemental Analysis by Plasma Emission Spectroscopy. **Science**, v.202: 183-191, 1978.
36. FINGLER, S.; TKALČEVIC, B.; FRÖB, Z.; DREVENKAR, V. Analysis of Polychlorinated Biphenyls, Organochlorine Pesticides and Chlorophenols in Rain and Snow. **Analyst**, v.119, 1135-1140, 1994.
37. FRICK, E. A.; HIPPE, D. J.; BUELL, G. R.; COUCH, C. A.; HOPKINS, E. H.; WANGSNESS, D. J.; GARRETT, J. W. **Water Quality in the Apalachicola-Chattahoochee-Flint River Basin – Georgia, Alabama, and Florida, 1992-95,** U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, Circular 1164, 1998.
38. FOLHA DE SÃO PAULO. **Caderno Agrofolha**, 3 de março de 1998.

39. GARCEZ, L. N. **Hidrologia**. Editora Edgard Blücher Ltda. Editora da Universidade de São Paulo, 1967.
40. GOBBI, D. L.; ZAITSEV, D.; MISTURA, C. M.; VAISTSMAN, D. S. Monitoramento ambiental da água do Rio Marau na região do planalto médio do Rio Grande do Sul. **Anais da Associação Brasileira de Química**, 48(1), 1-6, 1999.
41. HAYES, W. J.; LAWS, E. R. **Handbook of Pesticides Toxicology**. 1a. edição, Academic Press, San Diego, 1997.
42. HESPANHOL, I. Água e Saneamento Básico – Uma Visão Realista. In: REBOUÇAS, A. C.; BRAGA, B. & TUNDISI, J. G. (Coordenadores). **Águas Doces no Brasil Capital Ecológico, Uso e Conservação**. São Paulo, Escrituras editora, 1999.
43. IBAMA – INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. Portaria Normativa no. 139 de 21 de dezembro de 1994.
44. IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Censo Agropecuário 1995/1996**, no. 19, São Paulo, 1997.
45. IG/CETESB/DAEE – INSTITUTO GEOLÓGICO / COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL / DEPARTAMENTO DE ÁGUA E ENERGIA ELÉTRICA – Mapeamento da Vulnerabilidade e Risco de Poluição das Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo, Volume 1, Governo do Estado de São Paulo, Secretaria de Estado do Meio Ambiente, Secretaria de Recursos Hídricos Saneamento e Obras, São Paulo, 1997.
46. IPT – INSTITUTO DE PESQUISAS TÉCNOLÓGICAS. **Mapa Geológico do Estado de São Paulo**, Volume II, 1981.
47. KARASEK, F. W.; CLEMENT, R. E. **Basic gas chromatography-mass spectrometry, principles and techniques**. New York, NY, Elsevier, 1988.

48. LANÇAS, F. M.; VILEGAS, J. H. Y.; GALHIANE, M. S. Apostila de curso – Espectrometria de massas - teoria e prática. Instituto de Física e Química de São Carlos - USP, 1994
49. LEBRE, D. T. Desenvolvimento de metodologia para a determinação de herbicidas e inseticidas em águas superficiais utilizando extração líquido-sólido e cromatografia líquida de alta eficiência. Dissertação de mestrado IPEN/USP, São Paulo, 2000.
50. LEMES, M. J. L. Avaliação de metais e elementos-traço em águas e sedimentos das bacias hidrográficas dos Rios Mogi-Guaçu e Pardo, São Paulo. Dissertação de mestrado. IPEN/CNEN São Paulo, 2001.
51. MARKING, L. L. Toxicity of Chemical Mixtures. In: RAND, G. M.; PETROCELLI, R. (Editores). **Fundamentals of Aquatic Toxicology: Methods and Applications**, Hemisphere Publishing Corporation, USA, 1985.
52. MATHES, G. Fate of Pesticides in Aquatic Environments. In: BÖRNER, H. (Editor) **Pesticides in Ground and Surface Water. Chemistry of Plant Protection**. Spring Verlag, Berlin, 1994.
53. MEYBECK, M.; HELMER, R. An introduction to water quality. In: MEYBECK, M.; CHAPMAN, D.; HELMER, R. **Global Freshwater Quality: a First Assessment**. Oxford, UK; Cambridge, Mass. USA, 1990.
54. MORRISSON, R. M. **Pollution: Causes, Effects and Control**. The Royal Society of Chemistry, 3 a. edição, London, UK, 1996.
55. MOTA, S. **Introdução à Engenharia Ambiental**. Cap. 9. 2ª edição, ABES, Rio de Janeiro, 2000.
56. MOURA, L, A A . **Qualidade e Gestão ambiental: sugestões para implantação das Normas ISSO 14.000 nas empresas**. São Paulo, Editora Oliveira Mendes, 1998.

57. MOZETO, A. A.; PATELLA, E. Como Avaliar a Qualidade da Água de Mananciais. **Ciência Hoje**, v.22, no.127, 16-19, 1995.
58. MURKHEJEE, I.; GOPAL, M. Chromatographic Techniques in the Analysis of Organochlorine Pesticides Residues. **Journal of Chromatography A**, 754, 33-42, 1996.
59. NEAL, C.; HOUSE, W. A.; WHITTON, B. A.; LEEKS, G.J.L. Foreword to special issue: Water quality and biology of UK rivers entering the North Sea: The Land Ocean Interaction Study (LOIS) and associated work. **The Science of the Total Environment**, 210/211, 1-4, 1998.
60. NEAL, C.; WILLIAMS, R. J.; NEAL, M.; BHARDWAJ, L. C.; WICKAM, H.; HARROW, M.; HILL, L. K. The water quality of the River Thames at a rural site downstream of Oxford. **The Science of the Total Environment**, 251/252, 441-457, 2000a.
61. NEAL, C.; JARVIE, H. P.; WHITTON, B. A.; GEMMELL, J. The water quality of the river wear, north-east England. **The Science of the Total Environment**, 251/252, 153-172, 2000b.
62. NEAL, C.; NEAL, M.; WICKAM, H.; HARROW, M. The water quality of the tributary of the Thames, the Pang, southern England. **The Science of the Total Environment**, 251/252, 459-475, 2000c.
63. NEAL, C.; JARVIE, H. P.; WILLIAMS, R. J.; PINDER, L. C. V.; COLLETT, G. D.; NEAL, M.; BHARDWAJ, L. C. The water quality of the Great Ouse. **The Science of the Total Environment**, 251/252, 423-440, 2000d.
64. NEFF, J. M. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. In: RAND, G. M.; PETROCELLI, R. (Editores). **Fundamentals of Aquatic Toxicology: Methods and Applications**, Hemisphere Publishing Corporation, USA, 1985.

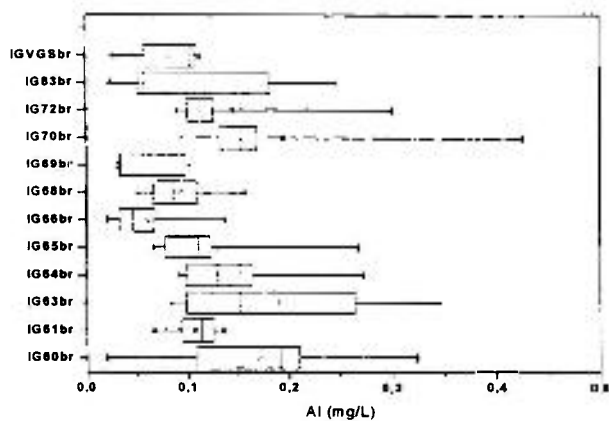
65. NIMMO, D., R. Pesticides. In: RAND, G. M.; PETROCELLI, R. (Editores). **Fundamentals of Aquatic Toxicology: Methods and Applications**, Hemisphere Publishing Corporation, USA, 1985.
66. OLIVEIRA, E. M.; ISHIHATA, L.; LOURENÇO, M. R. Macrozoneamento das Bacias dos Rios Mogi-Guaçu e Pardo. *Questões Sócio-Ambientais Regionais*. Governo do Estado de São Paulo, Secretaria da agricultura e abastecimento, Secretaria de Economia e Planejamento, São Paulo, 1995.
67. OMS – ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. **Guias para la calidad del agua potable**, 2^a. Edição, v1, Genebra, 1995.
68. PERONA, E.; BONILLA, I.; MATEO, P. Spatial and temporal changes in water quality in a Spanish river. **The Science of the Total Environment**, 241, 75-79, 1999.
69. PIVELI, R.P. Apostila do Curso de Caracterização da Qualidade da Água. EPUSP, 1997.
70. REBOUÇAS, A. C. Água doce no mundo e no Brasil. In: REBOUÇAS, A. C.; BRAGA, B. & TUNDISI, J. G. (Coordenadores). **Águas Doces no Brasil Capital Ecológico, Uso e Conservação**. São Paulo, Escrituras editora, 1999.
71. RUHL, J. F.; FONG, A. L.; HANSON, P. E.; ANDREWS, W. J. **Water quality assessment of part of the upper Mississippi river basin, Minnesota and Wisconsin – Ground water quality in an agricultural area of Sherburne County, Minnesota, 1998**. US Department of the interior, US Geological Survey. Water-resources investigations report 00-4107, 2000.
72. RUSSO, R. C. Ammonia, Nitrite and Nitrate. In: RAND, G. M.; PETROCELLI, R. (Editores). **Fundamentals of Aquatic Toxicology: Methods and Applications**, Hemisphere Publishing Corporation, USA, 1985.
73. SECRETARIA DE RECURSOS HÍDRICOS. Web: <<http://recursoshidricos.sp.gov.br/>> , 2000.

74. SEGALLI, C. V.S. Aplicação da abordagem ecossistêmica ao estudo da microbacia do correjo São José (São Carlos – SP). Livro de resumos: Programa de pós-graduação em Ciências da Engenharia Ambiental. Escola de Engenharia de São Carlos – USP, 1998.
75. SETAC – SOCIETY OF ENVIRONMENTAL TOXICOLOGI AND CHEMISTRY – EUROPE. **Guidance document on sediment toxicity tests and bioassays for freshwater and marine environments.** Hill *et al* (editores) Netherlands: Workshop on Sediment Toxicity Assessment, 1993.
76. SMITH, S. B. Acute toxicity to *Daphnia pulex* of six classes of chemical Compunds potencially hazardous to Great Lakes aquatic biota. **J. Great LakesRes.** 14, 394, 1988.
77. STEVENSON, F. J. **Húmus Chemistry – Gênesis, Compositions, Reactions.** 2a. edição, John Wiley & Sons, New York, 1994.
78. STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. 2a. edição New York, NY, 1997.
79. TELLES, D. D. Água na agricultura e pecuária. In: REBOUÇAS, A. C.; BRAGA, B. & TUNDISI, J. G. (Coordenadores). **Águas Doces no Brasil Capital Ecológico, Uso e Conservação.** São Paulo, Escrituras editora, 1999.
80. TOMLIN, C. D. S. **The pesticide manual**, 11^a. edição, London, UK: British Crop Protection Council, 1997.
81. TOLEDO JR, A P.; TALARICO, M.; CHINEZ, S. J.; AGUDO, E. G. Aplicação de modelos simplificados para a avaliação do progresso da eutrofização em lagos e reservatórios tropicais. In: 12^o Congresso Brasileiro de engenharia Sanitária e ambiental, Camboriú, DENG-22: 1-34, 1983.
82. TOMMASI, L. R. **Estudo de Impacto Ambiental**, 1^a edição. CETESB – São Paulo, 1994.
83. TOMINAGA, L. K. **Revista do Instituto Geológico**, v2, Jan/jun no.1, 1981.

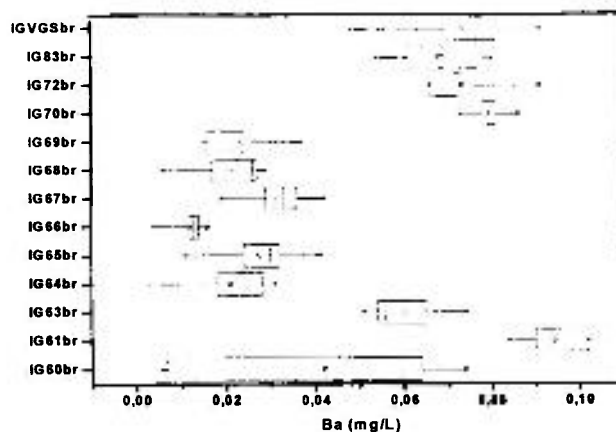
84. TUNDISI, J. G.; TUNDISI, T. M. ROCHA, O. Limnologia de águas interiores. Impactos, conservação e recuperação de ecossistemas aquáticos. In: REBOUÇAS, A. C.; BRAGA, B. & TUNDISI, J. G. (Coordenadores). **Águas Doces no Brasil Capital Ecológico, Uso e Conservação**. São Paulo, Escrituras editora, 1999.
85. TUNDISI, J. G.; TUNDISI, T. M. ROCHA, O. Ecossistemas de águas interiores. Impactos, conservação e recuperação de ecossistemas aquáticos. In: REBOUÇAS, A. C.; BRAGA, B. & TUNDISI, J. G. (Coodenadores). **Águas Doces no Brasill Capital Ecológico, Uso e Conservação**. São Paulo, Escrituras editora, 1999.
86. VILAS BOAS, D. M. F. Microbiologia. In: MORITA, D. M.; PIVELLI, R. P. (coordenadores) **Caracterização de águas residuárias**. Apostila de curso, Poli-USP, 1996.
87. VOGUEL (1981). **Análise Inorgânica Quantitativa**. Editora Guanabara Dois S. A. Rio de Janeiro, 1981 4ª edição, 1981.
88. WITHE, W. C.; COLLINS, D. N. THE FERTILIZER INSTITUTE. **Manual de Fertilizantes**. Adaptado por IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas) e CEFER (Centro de Estudos de Fertilizantes) 2ª. edição, 1976.
89. WHO / UNICEF – WORLD HEALTH ORGANIZATION / UNITED NATIONS CHILDREN’S FUND. Global Water Supply and Sanitation Assessment 2000 Report. Colaborative Council: WA 675, 2000.
90. ZAGATTO, P. A; LORENZETTI, M. L.; LAMPARELLI, M. C.; SALVADOR, M. E. P.; MENEGON JR, N.; BERTOLETTI, E. Aperfeiçoamento de um índice de qualidade de águas. **Acta Limnológica Brasilensia**. Volume 1 pag 2, 1999.
91. ZUIN, V. G. Determinação de Pentaclorofenol e Hexaclorobenzeno em Águas Naturais de Superfície de Áreas Afetadas por Resíduos de Organoclorados. Dissertação de mestrado, Instituto de Química de São Carlos – USP, 1997.

Apêndice 1

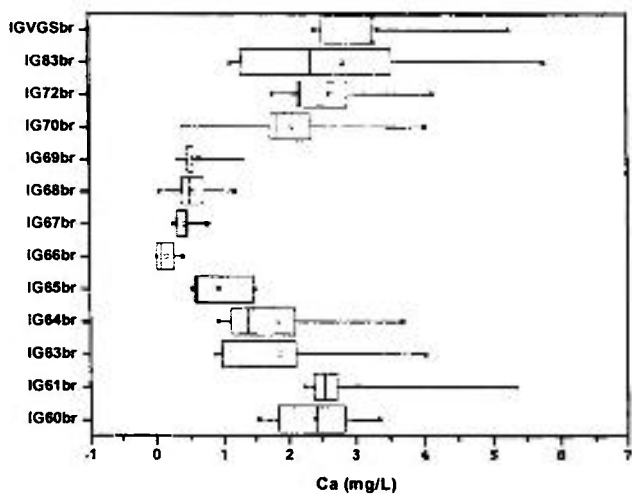
Metais



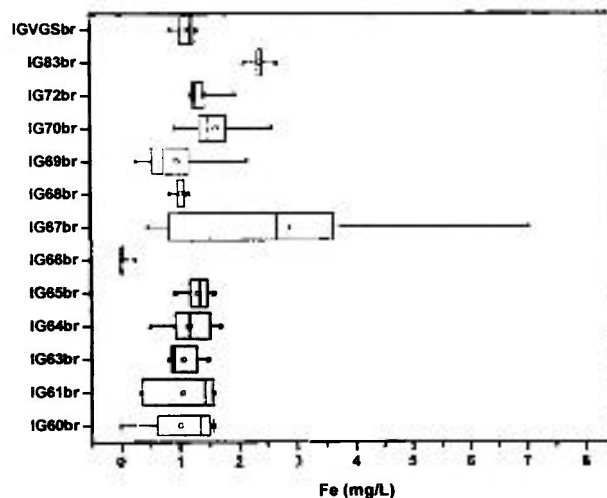
Alumínio – água bruta



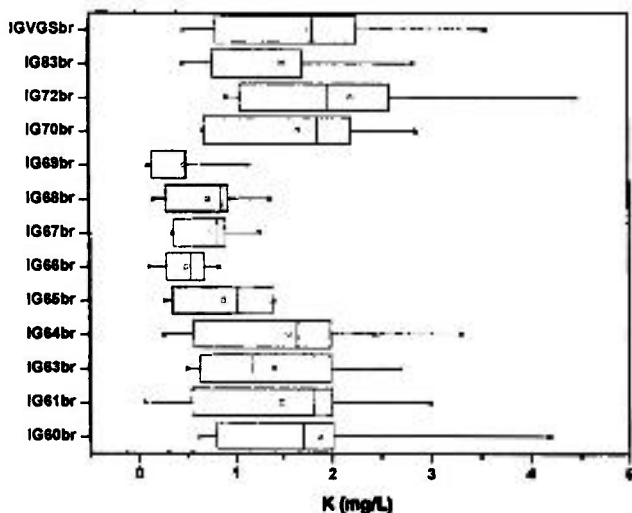
Bário – água bruta



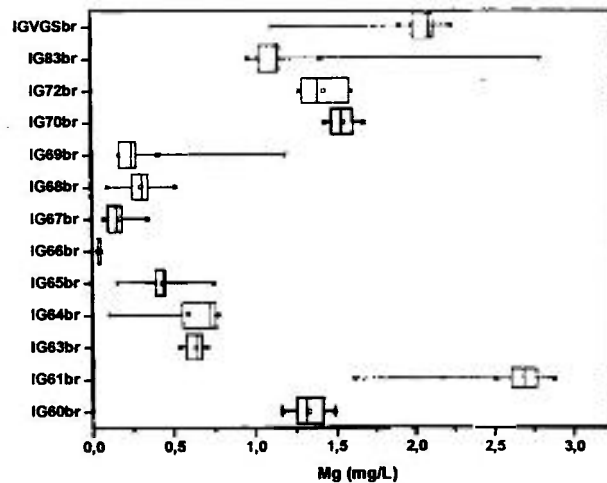
Cálcio – água bruta



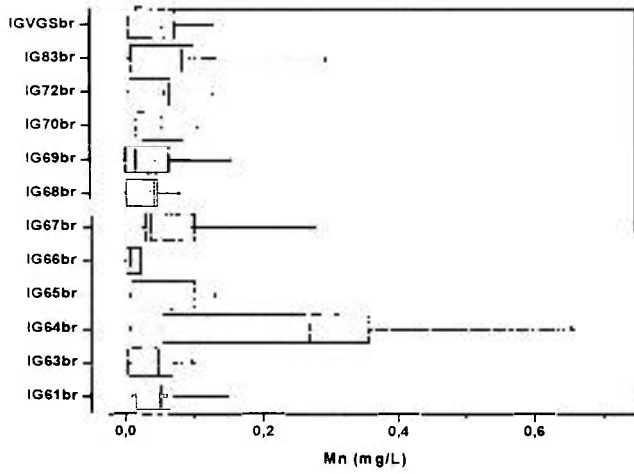
Ferro – água bruta



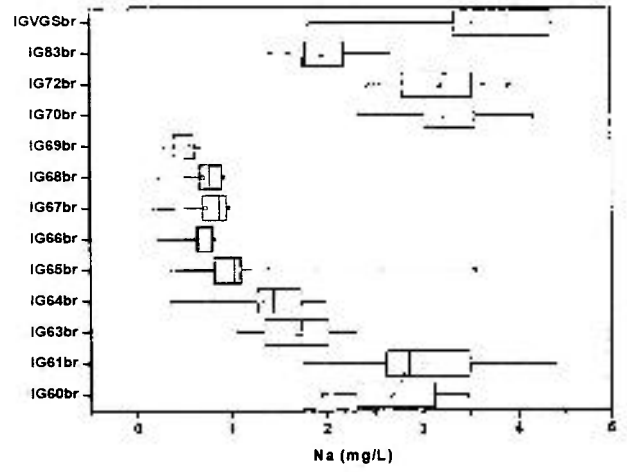
Potássio – água bruta



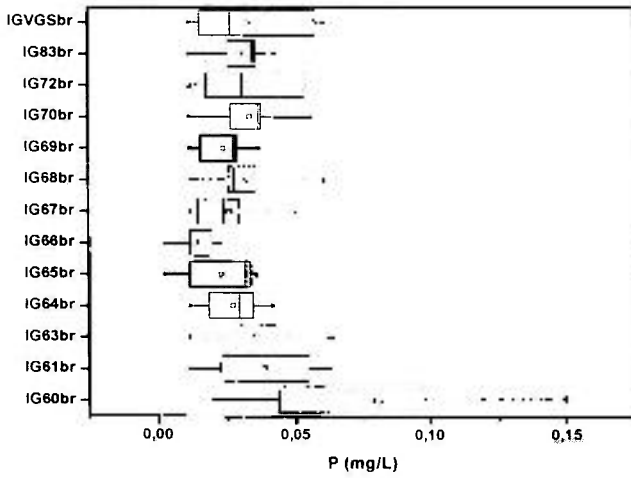
Magnésio – água bruta



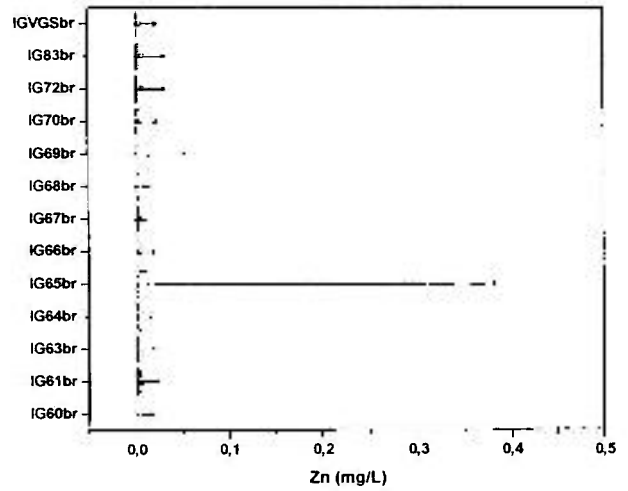
Manganês – água bruta



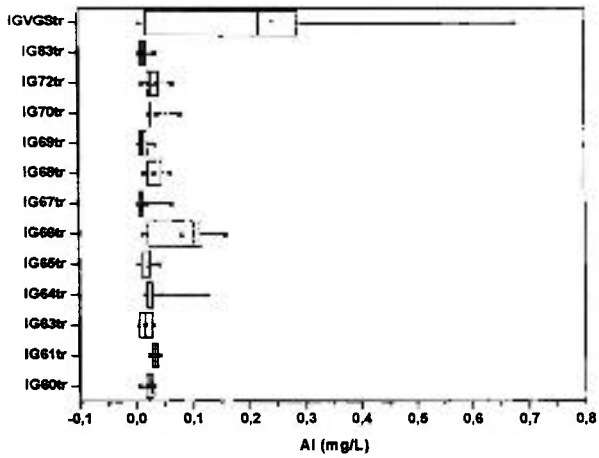
Sódio – água bruta



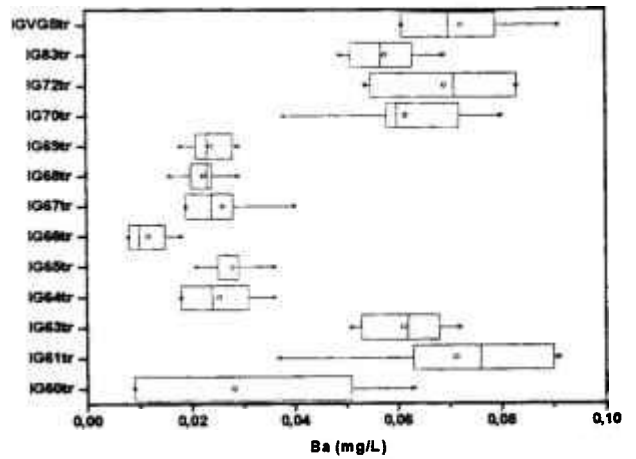
Fósforo – Água bruta



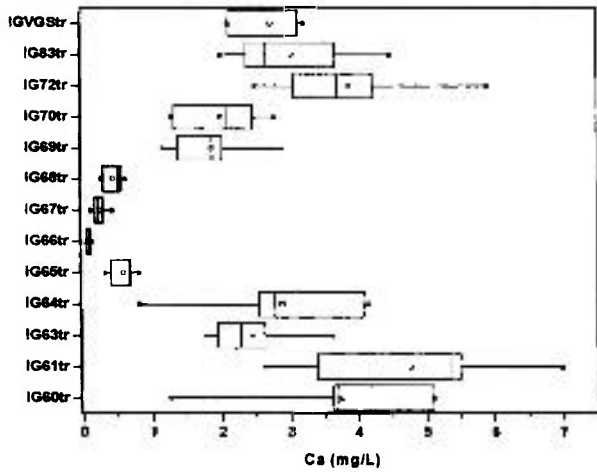
Zinco – água bruta



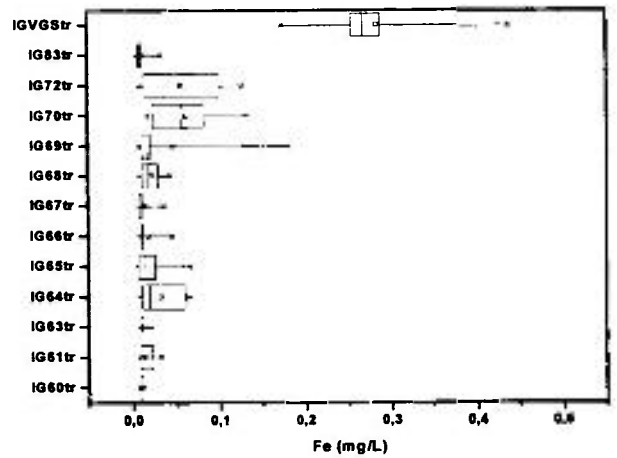
Alumínio – Água tratada



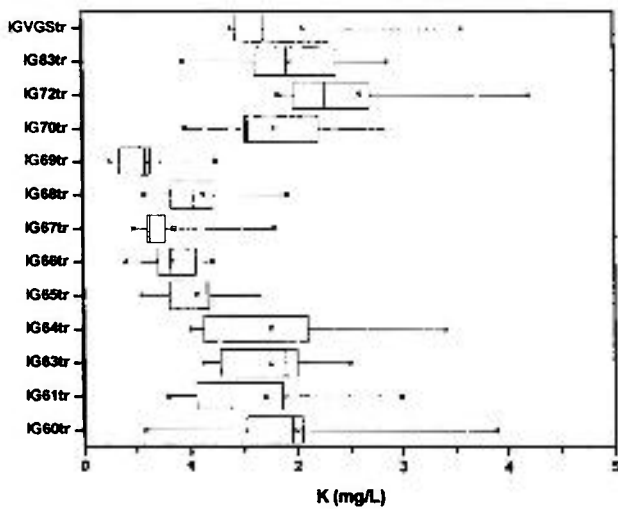
Bário – Água tratada



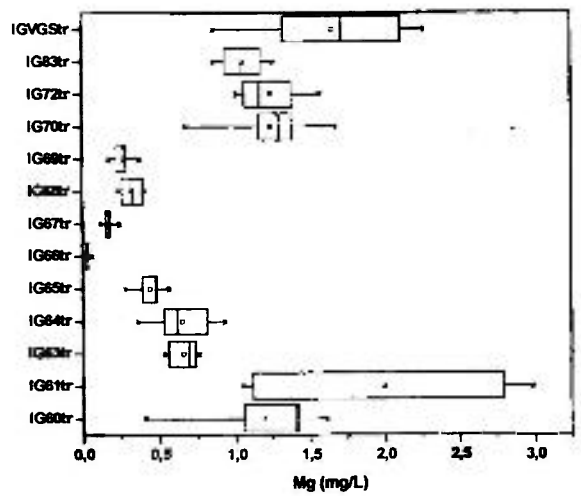
Cálcio – água Tratada



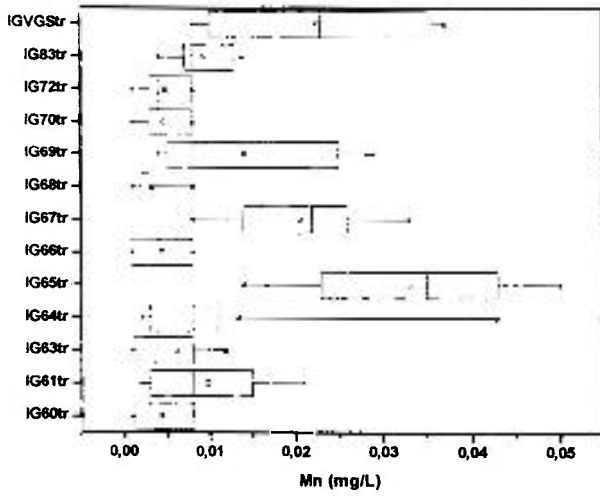
Ferro – Água tratada



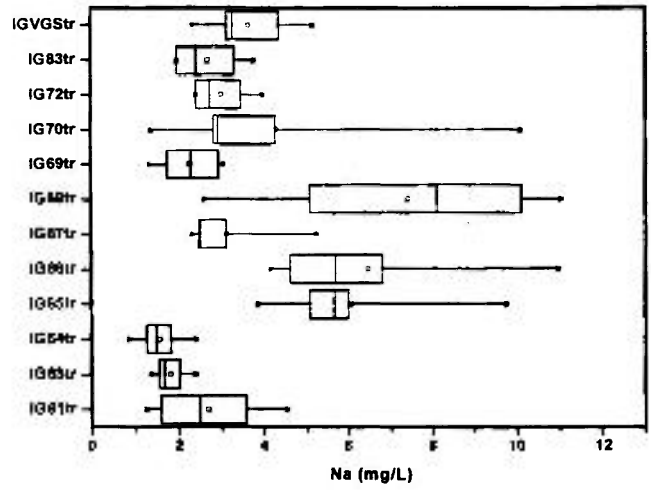
Potássio – Água tratada



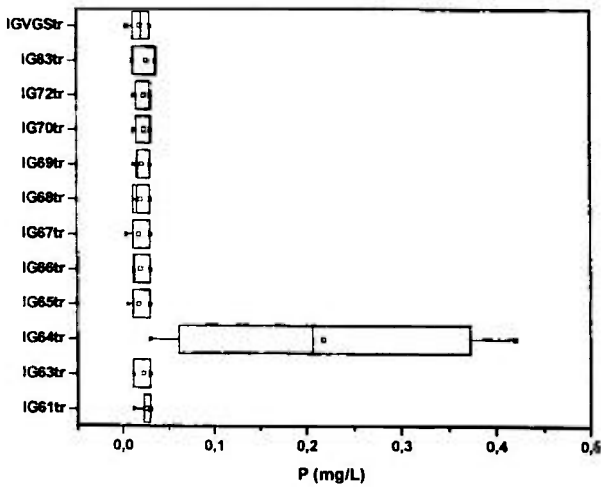
Magnésio – Água tratada



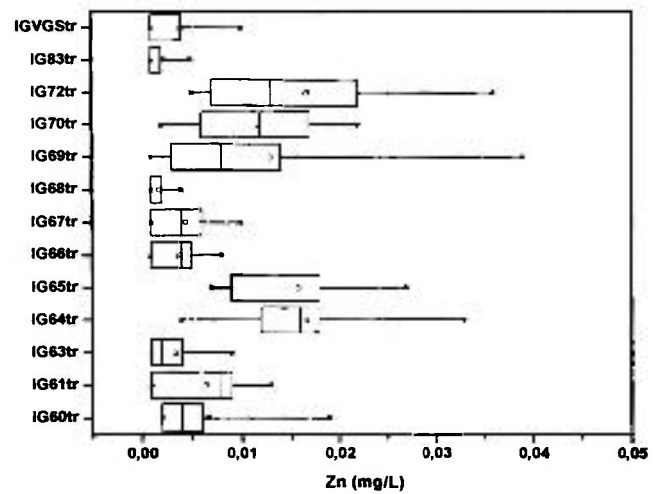
Manganês – Água Tratada



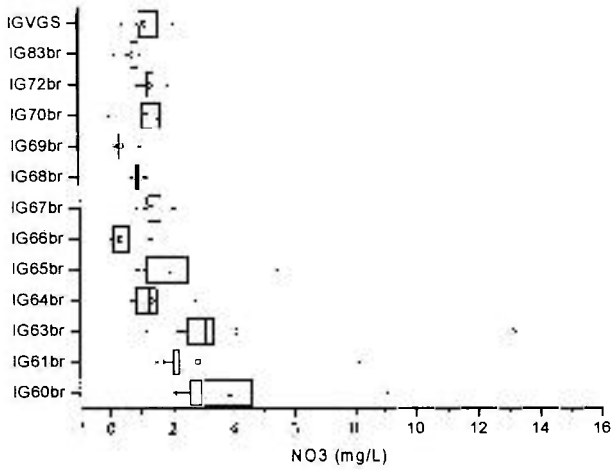
Sódio – Água Tratada



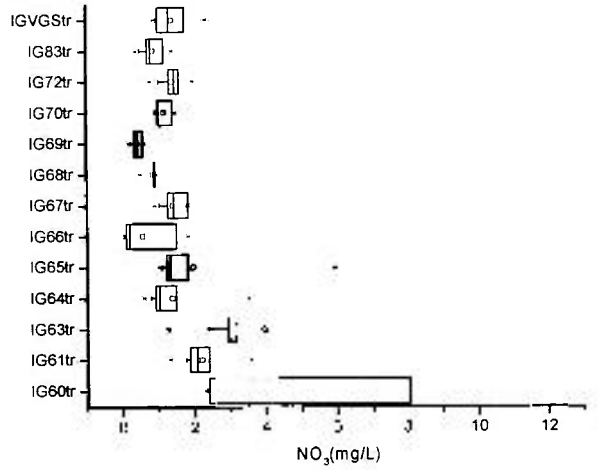
Fósforo – Água Tratada



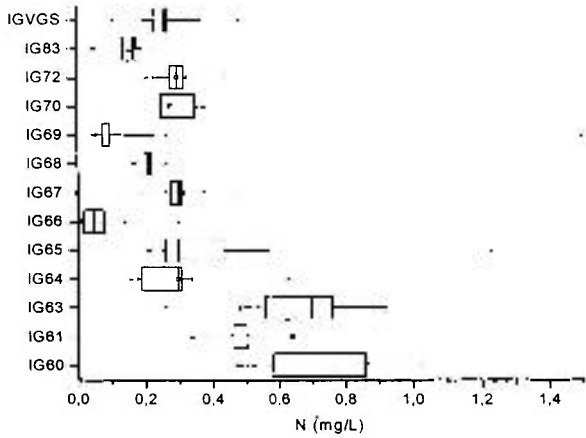
Zinco – Água Tratada



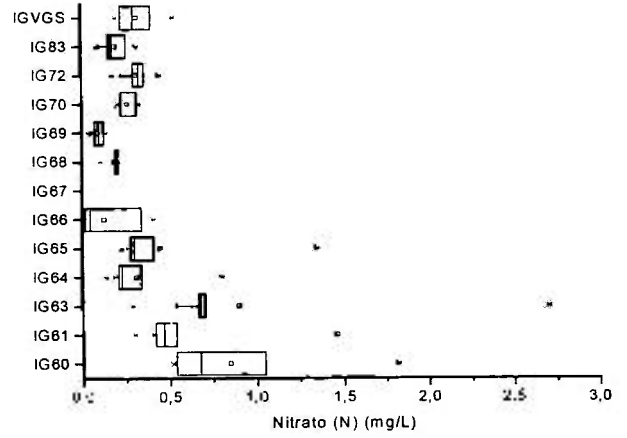
Nitrato – Água bruta



Nitrato – Água tratada



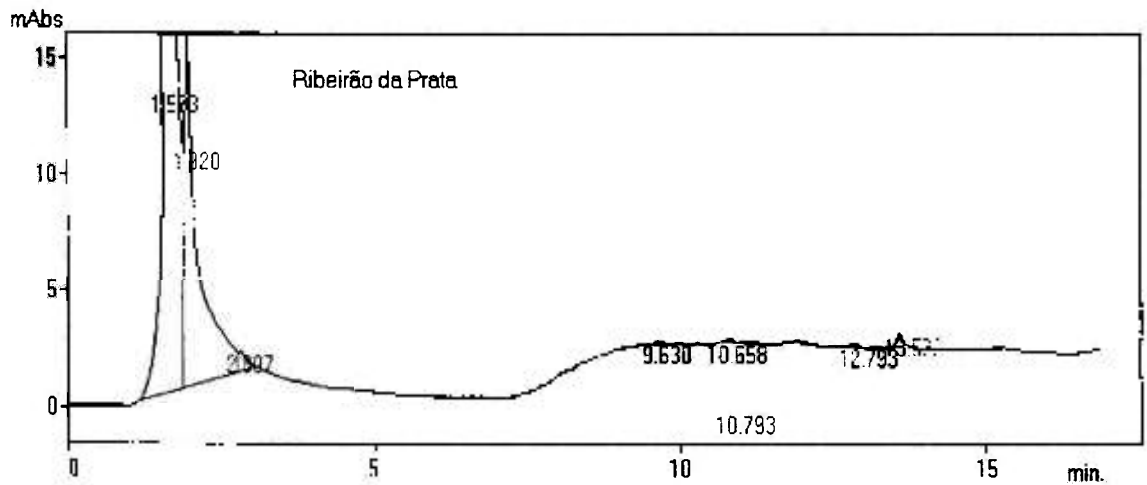
Nitrato (N) – Água bruta



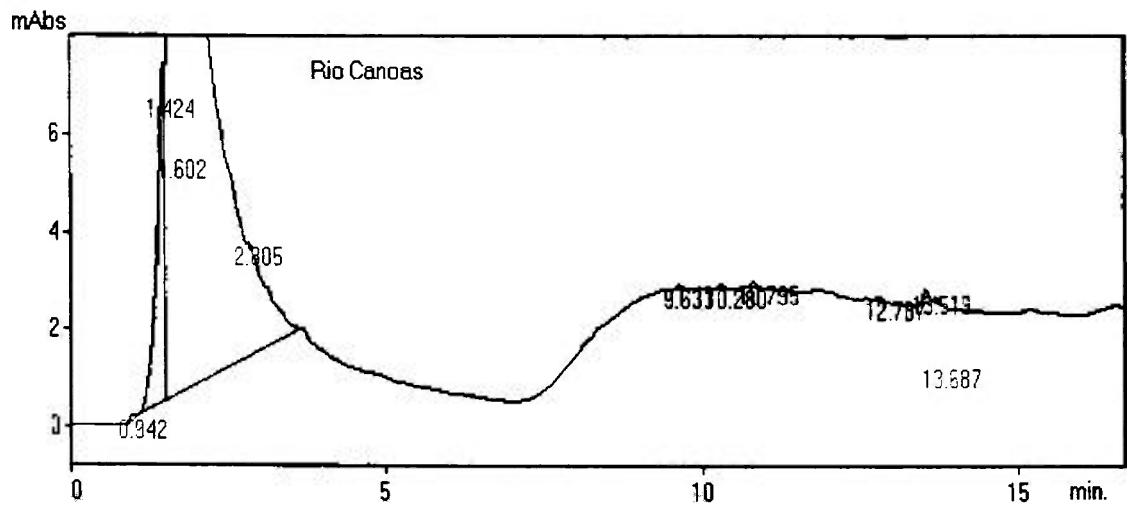
Nitrato (N) – água tratada

Apêndice 2

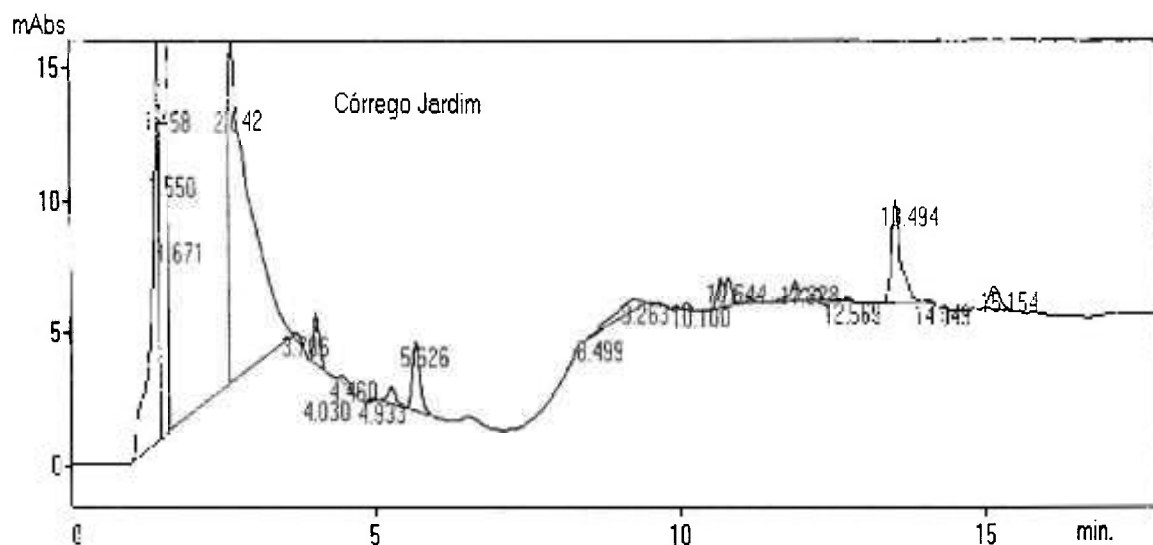
Herbicidas e Inseticidas por HPLC



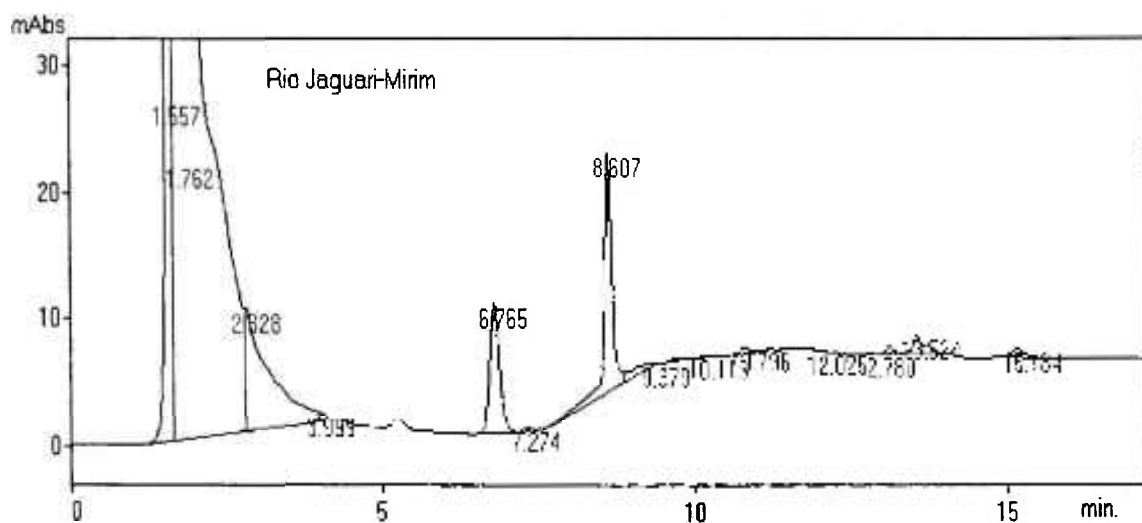
Cromatograma da água bruta do Ribeirão da Prata (Águas da Prata) de junho de 1999.



Cromatograma da água bruta do Rio Canoas (Mococa) de setembro de 1999.



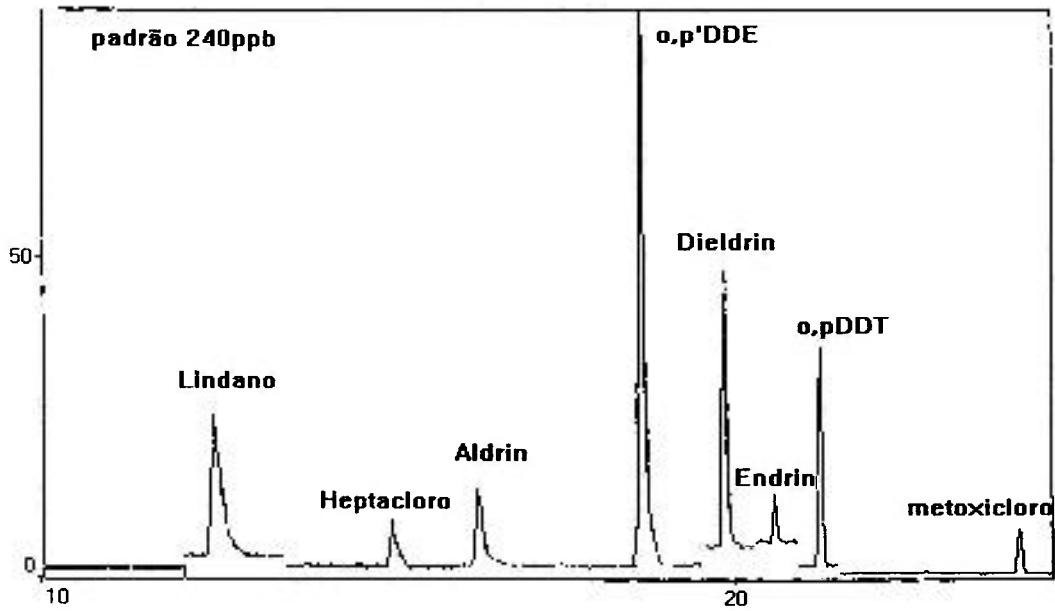
Cromatograma da água bruta do Córrego Jardim (Santo Antonio do Jardim) de fevereiro de 2000, com concentrações de $0,40\mu\text{g L}^{-1}$ de Simazina, $0,52\mu\text{g L}^{-1}$ de Atrazina e $1,13\mu\text{g L}^{-1}$ de Trifluralin.



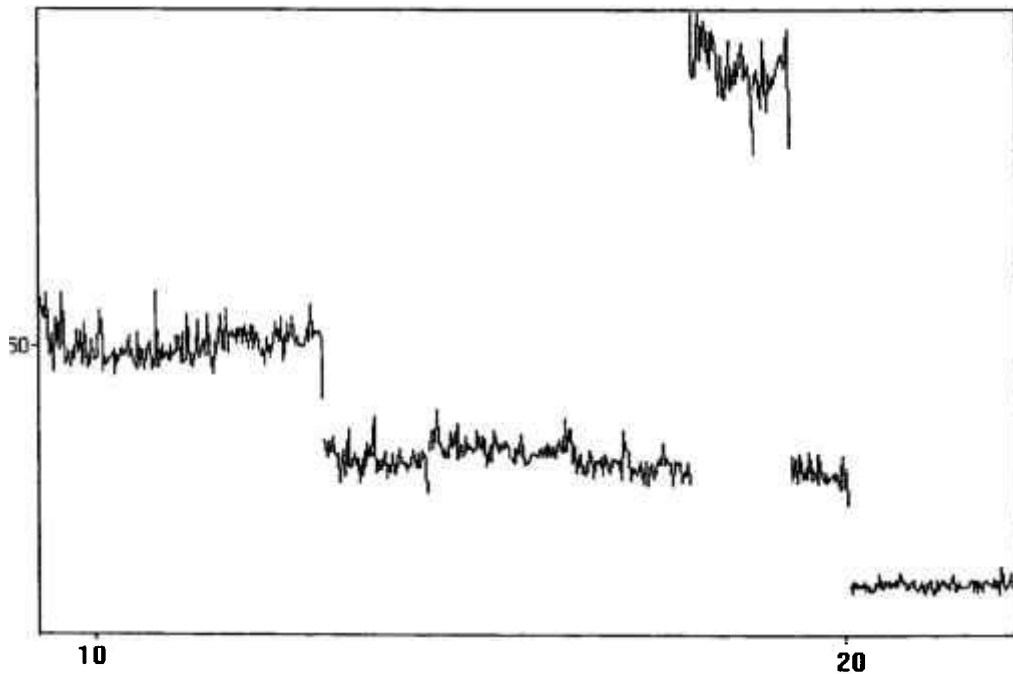
Cromatograma da água bruta do Rio Jaguari-Mirim (São João da Boa Vista) de abril de 2000, com concentração de $0,89\mu\text{g L}^{-1}$ de Trifluralin.

Apêndice 3

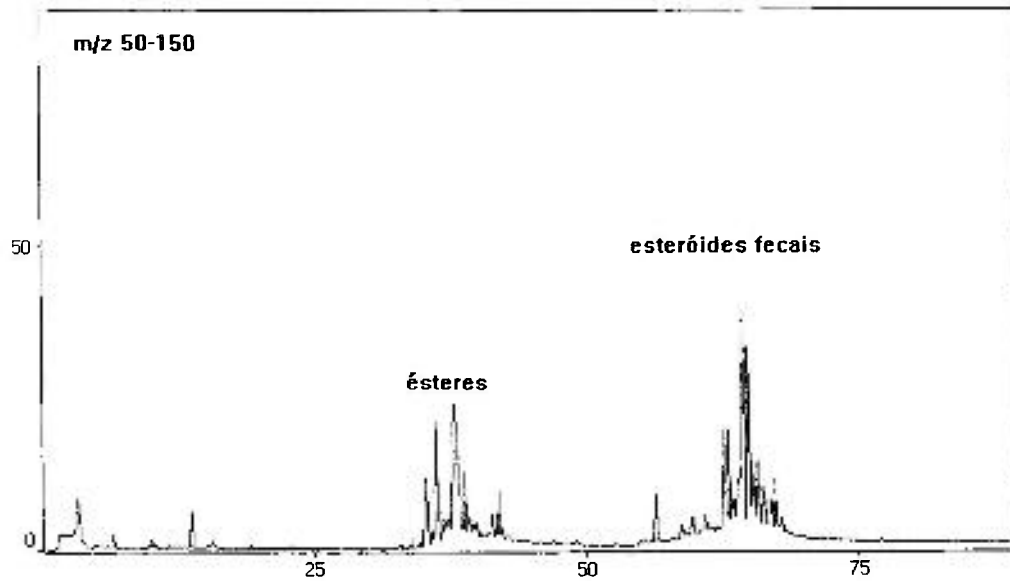
Pesticidas organoclorados e compostos orgânicos por GCMS



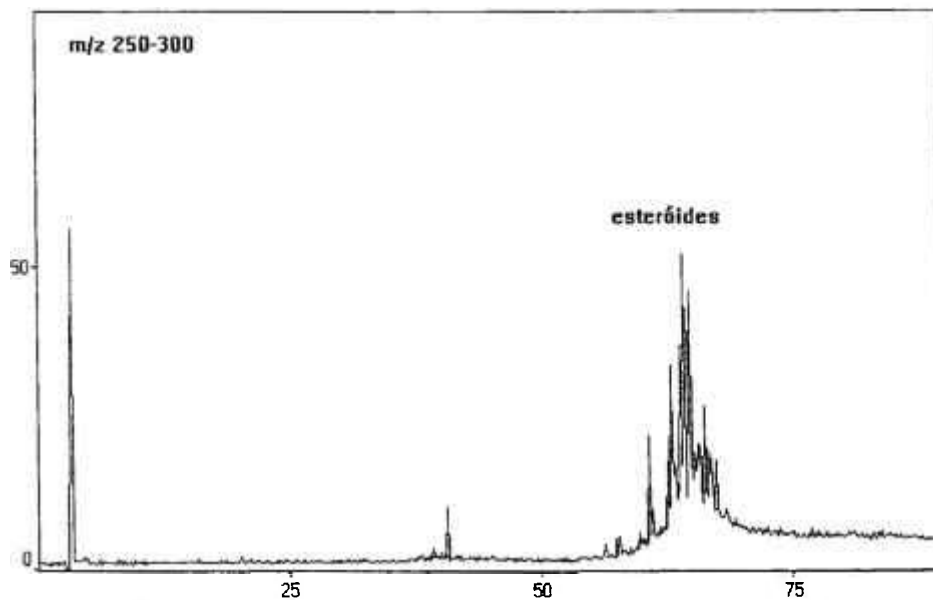
Cromatograma de água Milli-Q com adição de padrão de pesticidas organoclorados (240ppb), injetado no modo SIM.



Cromatograma de amostra de água bruta do Rio Doce (Itobi) de fevereiro de 2000.



Sedimento do Córrego Anhuma (São Sebastião da Grama), mostrando os ésteres e esteróides fecais, no modo SCAN de setembro de 1999.



Sedimento do Córrego da Fartura (São Roque da Fartura), mostrando os esteróides fecais, no modo SCAN de setembro de 1999.