UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**AVALIAÇÃO DO CONTEÚDO DE METAIS E
DEFENSIVOS AGRÍCOLAS NA ÁREA DE
INFLUÊNCIA DO RESERVATÓRIO DE BIRITIBA-MIRIM (SP)**

Maria Kazue Urakawa

Orientador: Prof. Dr. Joel Barbujani Sígolo

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica
Versão Corrigida

SÃO PAULO
2011

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**AVALIAÇÃO DO CONTEÚDO DE METAIS E
DEFENSIVOS AGRÍCOLAS NA ÁREA DE
INFLUÊNCIA DO RESERVATÓRIO DE BIRITIBA-MIRIM (SP)**

Maria Kazue Urakawa

Orientador: Prof. Dr. Joel Barbujani Sígolo

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica

Versão Corrigida

DEDALUS - Acervo - IGC

30900030706

**SÃO PAULO
2011**

Maria Kazue Urakawa

**AVALIAÇÃO DO CONTEÚDO DE METAIS E DEFENSIVOS
AGRÍCOLAS NA ÁREA DE INFLUÊNCIA DO
RESERVATÓRIO DE BIRITIBA-MIRIM (SP)**

**Dissertação apresentada ao Instituto de Geociências, da
Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em
Geoquímica**

Área de Concentração: Geoquímica de superfície

Orientador: Prof. Dr. Joel Barbujani Sígolo

São Paulo

2011

Dedico:
Aos meus pais, Sakae e Shigeko, pelo amor e compreensão e pelo apoio que tem dado durante
todos esses anos
Aos meus irmãos, Daniel, Marcos, Isabel e Francisco,
Aos avôs Tomio (in memorian) e Tomia, Kikutaro e Hana
Ao companheiro, Élio Bento, pelo incentivo e amor
E principalmente a minha filha, Tamires

AGRADECIMENTOS

A Deus por todas as graças que recebi em minha vida. Pelos bons frutos plantados ao longo de minha experiência.

A toda minha família, pois sempre me proporcionou excelentes momentos de alegria, especialmente aos meus pais – Sakae e Shigeko – modelo de vida para mim, fortalecendo-me sempre na superação dos obstáculos. Aos meus irmãos – Daniel, Marcos, Isabel e Francisco – pelo apoio sempre presente, dando-me forças para lutar e ir adiante, apesar das dificuldades encontradas.

Ao Prof. Dr. Joel Barbujani Sígolo, por ter aceitado me orientar, pelos ensinamentos, pela ajuda constante, principalmente pela confiança na realização deste trabalho.

Ao apoio financeiro da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES.

Aos amigos: Vidyã, Lélia, Rosa (*in memoriam*), Carolina, Irena, Sueli, entre tantos outros, que fizeram estes dois anos de trabalho muito mais agradáveis. Agradeço por tudo, pela companhia em momentos tristes, difíceis e também nos alegres.

Agradeço a todos os Docentes do IGc, responsáveis pela minha formação acadêmica.

Aos funcionários do IGc, principalmente as da Seção de Pós Graduação – Ana Paula e Magali, da Biblioteca, e da Gráfica.

Ao Engenheiro Luiz Carlos do DAEE, pelos dados e informações imprescindíveis.

A Élio Bento Goulart, pelo carinho, respeito, compreensão, paciência e por sempre estar ao meu lado. Razão Fundamental para a conclusão deste trabalho.

A Tamires que é a força para a minha vida.

A todos que de alguma maneira ajudaram na realização deste trabalho.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 01 - Bacia hidrográfica do Alto Tietê e Sub-bacia Tietê/Cabeceiras.....	4
Figura 02 - Precipitação pluviométrica registrada na barragem de Biritiba-Mirim.	22
Figura 03 - Precipitação pluviométrica anual registrada na barragem de Biritiba-Mirim, entre os anos de 2000 e 2010.....	23
Figura 04 - Unidades geológicas aflorantes na área de estudo.....	26
Figura 05 - Mapa hidrogeológico da área de estudo.	29
Figura 06 - Unidades geomorfológicas presentes na área de estudo.....	31
Figura 07 - Mapa de uso e ocupação do solo.	39
Figura 08 - Mapa de desapropriação.	40
Figura 09 - Processos de transporte e transformação nos vários compartimentos ambientais	44
Figura 10 - Localização da barragem de Biritiba-Mirim no contexto das obras integrantes do Sistema Produtor Alto Tietê (SPAT).....	51
Figura 11 - Localização da área de estudo.	52
Figura 12 - Mapa de localização dos pontos amostrados.....	58

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 01 - Precipitação pluviométrica mensal de Biritiba-Mirim, no período que se estende de janeiro de 2006 a dezembro de 2006.	22
Tabela 02 - Classificação dos defensivos agrícolas em função da periculosidade.....	43
Tabela 03 - Algumas classes de defensivos agrícolas, seus usos e exemplos:.....	43
Tabela 04 - Situação Geral de Abastecimento de Água, Coleta de Esgotos e Destino do Lixo	45
Tabela 05 - Relação dos defensivos agrícolas mais utilizados na área de estudo.	49
Tabela 06 - Relação de poços amostrados e os parâmetros analisados quimicamente.	56
Tabela 07 - Análises dos parâmetros <i>in situ</i>	60
Tabela 08 - Concentrações (mg.L ⁻¹) dos elementos nas amostras de água subterrânea coletadas por Monteiro (2006).	62

ÍNDICE FOTOGRÁFICO

Fotografia 01 - Vista geral de afloramento com exposição de migmatito do Complexo Costeiro. Localizado no sítio próximo a granja Biritiba. Visada para para Norte.	24
Fotografia 02 - Detalhe de relação de alteração de migmatito do Complexo Costeiro formando o Latossolo vermelho. Localizado próximo ao Sítio Recanto do Barão. Visada para Sudoeste.....	25
Fotografia 03 - Detalhe de exposição de Granito porfiróide róseo. Localização próximo a sede da Fazenda Pedra da Forquilha. Visada para Sul.	25
Fotografia 04 - Vista geral de depósitos fluviais recentes. Localização Sítio Tico City, Bairro Sogo. Visada para Norte.....	27
Fotografia 05 - Vista geral em primeiro plano morrotes ao centro planície fluvial e ao fundo morrotes, morros, serras e montanhas. Visada para Sudeste.....	32
Fotografia 06 - Vista geral de um perfil de solo Podzólico.	34
Fotografia 07 - Vista Geral de corte de barranco com perfil de Latossolo, ricos em de hidróxido de ferro.	34
Fotografia 08 - Solo Gleí Pouco Húmico.....	34
Fotografia 09 - Vista geral da vegetação remanescente natural (em segundo plano).....	36
Fotografia 10 - Vista geral de área de reflorestamento. Cultivo de eucaliptos para a indústria de papel e celulose atividade no Complexo Costeiro.	36
Fotografia 11 - Vista geral de plantação de hortaliças. Exemplo de atividade hortifruti mais freqüente na área de estudo.	36
Fotografia 12 - Vista geral de sítio com plantação de hortaliças. Exemplo de atividade hortifruti mais freqüente na área de estudo.	37
Fotografia 13 - Vista geral de granja. Exemplo de atividade agro-avícola-econômica.	37
Fotografia 14 - Placa indicativa de proteção para preservação da Área do Reservatório.....	38
Fotografia 15 - Casa desapropriada devido à elevação do nível d'água no seio do reservatório.	38
Fotografia 16 - Detalhe de embalagem de defensivo agrícola.	42
Fotografia 17 - Vista geral de uma granja.....	42

Fotografia 18 - Vista geral de um poço cacimba utilizado para consumo humano.	46
Fotografia 19 - Vista geral de um poço cacimba utilizado para consumo humano.	46
Fotografia 20 - Uso de máquinas para bombear a água para irrigação, sem proteção e contenção de vazamento de óleos.....	47
Fotografia 21 - Lixo doméstico sem a devida destinação.	47
Fotografia 22 - Uso do solo para cultura perene de verduras (alface) próxima a margem do reservatório.	65
Fotografia 23 - Erosão do solo causado devido ao escoamento superficial da chuva e irrigação, declividade do relevo e uso do solo para plantio de alface.	65
Fotografia 24 - Água represada em processo de eutrofização.	66
Fotografia 25 - Água represada e com processo de eutrofização, ao fundo plantio de verduras.	66

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES

ANVISA: Agencia Nacional de Vigilância Sanitária
CEPAS: Centro de Pesquisas de Águas Subterrâneas
CETESB: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente
CPRM : Serviço Geológico do Brasil
DAEE: Departamento de Água e Energia Elétrica
EEA - *European Environmental Agency* - Europa a Agência Ambiental Européia
EMPLASA – Empresa Metropolitana de Planejamento da Grande São Paulo S/A.
EPA: *Environmental Protection Agency* – Agência de Proteção Ambiental - USA
FUNASA: Fundação Nacional de Saúde
IBGE: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICP-OES: *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometric* – Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma de Argônio
ICP-MS: *Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometric* – Espectrometria de Massas com Plasma de Argônio
IPT: Instituto de Pesquisas Tecnológicas
LUPA: Levantamento das Unidades de Produção Agropecuária
MS: Ministério da Saúde
OMS: Organização Mundial da Saúde
PMBM: Prefeitura Municipal de Biritiba-Mirim
RBM: Reservatório de Biritiba-Mirim
RMSP: Região Metropolitana de São Paulo/SP
SABESP: Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo
SAC: Sistema Aquífero Cristalino
SAS: Sistema Aquífero Sedimentar
SPAT: Sistema Produtor Alto Tietê
UGRHI: Unidade de Gerenciamento de Recurso Hídrico
UTM: Universal Transversal Mercator
VMP: Valores Máximos Permitidos
WHO: *World Health Organization* – Organização Mundial da Saúde

LISTA DE SÍMBOLOS**B - Boro****Ca - Cálcio****Cl⁻ - Cloreto****Cu - Cobre****F⁻ - Fluoreto****K - Potássio****Mn - Manganês****NO₃⁻ - Nitrato****P - Fósforo****Se - Selênio****Zn – Zinco**

RESUMO - As investigações apresentadas nesse estudo são relativas à probabilidade de contaminação da água subterrânea próximo à área de influência do reservatório de Biritiba-Mirim, localizado no município de Biritiba-Mirim extremo leste do Planalto Paulistano situado na Bacia do Alto Tietê. A existência de metais oriundos do uso de defensivos agrícolas na área de influência desse reservatório é resultado do uso e ocupação desse meio físico e sua diagnose é de relevância quanto a gestão e preservação do mesmo. Na área do entorno do reservatório realizou-se análise de campo e de imagens de uso e ocupação do solo buscando identificar possíveis locais que pudessem representar fonte contaminante da área do reservatório. Análises químicas de águas subterrâneas coletadas em 19 poços de controle obtidos em diversas campanhas de campo foram reinterpretadas visando identificar comprometimento quanto sua potabilidade. Os elementos químicos analisados na água subterrânea foram cátions como Cu, Zn, Mn, Se, B, K, P, Ca e ânions como F⁻, Cl⁻ e N⁻ como nitrato. Os resultados das diversas análises (químicas, pH, T, CE) indicaram que a água subterrânea dos poços analisados, indicavam algumas anomalias, comprometendo sua potabilidade. A interpretação mais provável desse comprometimento deve ser creditada as precipitações pluviométricas da região, de 1426,51mm por ano. O manganês, fluoreto e nitrato foram os que exibiram concentrações acima da legislações vigentes em alguns poços, considerando os critérios da CETESB e CONAMA 396. Acredita-se que esses íons podem estar atingindo o reservatório principalmente por escoamento e por percolação no subsolo. O solo da área de estudo, com forte constituição argilosa, dificulta a infiltração e circulação da água proveniente das chuvas e da irrigação, podendo agir como vetor de transporte para os defensivos agrícolas e metais associados. Diversos trabalhos indicam que, pedologicamente, a área estudada (principalmente o Complexo Embu) constitui-se de elevada concentração de minerais de argila. Tal constituição, como indicam trabalhos anteriores de permeabilidade e porosidade desse ambiente, dificultam a infiltração e circulação de água proveniente das chuvas e da irrigação. Nessa investigação pressupõe-se que essas conjunções de fatores podem estar agindo como vetor principal de transporte de defensivos agrícolas, fertilizantes e metais associados. Em face desse aspecto, parte significativa da água pluviométrica e de irrigação escoam preferencialmente de modo superficial e atingem o reservatório via contexto da bacia hídrica representado por ele. A grande preocupação em preservar a qualidade da água, fez com que as áreas próximas ao reservatório fossem desapropriadas, eliminando algumas fontes de contaminação. Por sugestão e dos resultados desse trabalho associado ao projeto do qual ele foi extraído do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT) em um convênio com o Departamento de Águas e Energia Elétrica (DAEE) para

a realização de estudos hidrogeológicos na área de influência do reservatório de Biritiba-Mirim, o DAEE vem desapropriando faixa de 100m a partir da franja de água do reservatório com isso eliminando algumas prováveis fontes de contaminação.

Palavras chave: Reservatório Biritiba Mirim, defensivos agrícolas, fertilizantes, uso e ocupação do solo, elementos químicos potencialmente tóxicos.

ABSTRACT: The research presented in this study are related to the probability of groundwater contamination near the area of influence of the Biritiba-Mirim reservoir, in the city of Biritiba-Mirim, eastern end of the Paulistano Plateau, located in the Upper Tietê Watershed. The existence of metals from the use of pesticides in the catchment area of this reservoir is the result of the use and occupation of the physical environment and its diagnosis is of relevance in management and preservation of it. In the area around the reservoir was held field investigations and image analysis of use and occupation of land in order to identify possible sites that could represent the contaminant source area of the reservoir. Chemical analysis of groundwater collected in 19 monitoring wells, obtained in several field campaigns, have been reinterpreted to identify damage to its potability. The chemicals analyzed in groundwater were cations such as Cu, Zn, Mn, Se, B, K, P, Ca and anions such as F⁻, Cl⁻ and N (nitrate). The results of several tests (chemical, pH, T, EC) indicated that groundwater wells analyzed showed some anomalies, affecting their potability. The most likely interpretation of this damage must be credited to the region's rainfall of 1426.51 mm per year. The manganese, fluoride and nitrate showed that the concentrations were above the actual legislation in some wells, considering the criteria of CETESB and CONAMA 396. It is believed that these ions may be reaching the reservoir mainly by runoff and percolation into the ground. The soil of the study area, with a strong clay constitution, hinders the infiltration and flow of water from rain and irrigation and may act as a vector for the transport of pesticides and associated metals. Several studies indicate that soil in the study area (mainly the Embu Complex) consists of a high concentration of clay minerals. Such constitution, as indicated in previous researches about permeability and porosity of this type of soil, hamper the infiltration and circulation of water from rainfall and irrigation. In this investigation it is assumed that these conjunctions of factors may act as a main force for transport of pesticides, fertilizers and associated metals. Based on these aspects, a significant portion of rainfall and irrigation water flows superficially and reach the reservoir by way of the context of the watershed. The major concern in preserving water quality, led to the expropriation of areas around the reservoir, eliminating some sources of contamination. At the suggestion and results of the work associated with the project of which it was extracted from the Institute of Technological Research of São Paulo (IPT) in a partnership with the Department of Water and Power (DAEE) for hydrogeological studies in the area of influence of the reservoir Biritiba-Mirim, the expropriating DAEE range 100m comes from the fringe of the reservoir water because it eliminates several possible sources of contamination.

Keywords: Reservoir Biritiba-Mirim, pesticides, fertilizers, soil use and occupation, potentially toxic chemicals.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	i
ÍNDICE DE TABELAS	ii
ÍNDICE FOTOGRÁFICO	iii
LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES	v
LISTA DE SÍMBOLOS	vi
RESUMO.....	vii
ABSTRACT	ix
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	18
2.1. Justificativa.....	18
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
4. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA ESTUDADA	22
4.1. Condições Climáticas.....	22
4.2. Caracterização Geológica.....	23
4.3. Caracterização Hidrogeológica.....	27
4.4. Caracterização Geomorfológica	30
4.5. Caracterização Pedológica	33
4.6. Uso e Ocupação do Solo.....	35
5. CARACTERIZAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO	41
5.1.. Caracterização das Fontes Potencialmente Contaminantes	41
5.1.1.. Atividades Agrícolas.....	41
5.1.2. Sistema de Saneamento Básico.....	45
6. A ÁREA DE ESTUDO	50
6.1. Localização	52
6.2. História e Evolução da Agricultura na Região.....	53
6.3. A Relevância da Agricultura.....	54

7. MATERIAIS E MÉTODOS.....	55
7.1. Levantamentos de Dados Existentes/Coleta de Amostras e Medição de Variáveis em Campo	55
7.1.1. Rede de Monitoramento	55
7.1.2. Seleção dos Pontos de Amostragem.....	55
7.1.3. Medição de Parâmetros Físico-químicos da Água Subterrânea.....	56
7.1.4. Análises Químicas de Água Subterrânea.....	57
7.1.5. Amostragem de Água Subterrânea	57
8. RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
8.1. Água	60
8.1.1. Parâmetros Determinados <i>in situ</i>	60
8.1.2. Elementos Analisados na Água Subterrânea.....	63
9. CONCLUSÕES.....	67
10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69

1. INTRODUÇÃO

A água é um patrimônio de valor inestimável. Um recurso natural estratégico para o desenvolvimento econômico, vital para a manutenção dos ciclos biológicos, geológicos e químicos que mantêm os ecossistemas em equilíbrio. A conservação da qualidade e quantidade da água depende de condições naturais e antrópicas das bacias hidrográficas (BOSTELMANN, 2006).

A água é indispensável para o abastecimento público, industrial, irrigação, produção de energia elétrica e para as atividades de lazer e recreação.

As civilizações mais antigas desenvolveram-se às margens de grandes rios, adquirindo conhecimento de técnicas agrícolas, drenagem de pântanos e irrigação de terras. Já nessa época existiam preocupações quanto ao uso da água e a transmissão de doenças a ela vinculadas. Existem documentos aconselhando a utilização de processos simples, por exemplo, filtragem para a purificação da água praticada desde a antiguidade pelos egípcios (MARQUES, 2005).

Várias civilizações entraram em decadência em função de desequilíbrios ambientais decorrentes do desenvolvimento das cidades nas proximidades dos mananciais d'água, a contaminação das reservas era um dos principais problemas.

Nas últimas décadas, o rápido desenvolvimento industrial e o aumento do número de habitantes e da produtividade agrícola trouxe como consequência a preocupação com a qualidade e disponibilidade da água para consumo humano devido à rápida degradação dos corpos d'água, mudando a concepção de décadas atrás, em que a água era considerada um bem infinito assim como a capacidade de autodepuração dos corpos d'água (MARQUES, 2005).

Neste contexto surgiram os órgãos e agências responsáveis pelo controle e estabelecimento de critérios e concentrações máximas permissíveis dos poluentes com a preocupação de assegurar e proteger a saúde pública e o meio ambiente.

Nos Estados Unidos, a Agência de Proteção Ambiental Americana – EPA (*Environmental Protection Agency*, 2000) e na Europa, a Agência Ambiental Européia – EEA (*European Environmental Agency*) (BARCELÓ, 1993), sugerem estes valores máximos permissíveis.

A Organização Mundial da Saúde (OMS) sugere estes valores no âmbito mundial por meio do guia para qualidade de água potável.

No Brasil, o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) é o órgão responsável pela elaboração de normas e padrões compatíveis com o meio ambiente e seus diferentes tipos de uso. As principais resoluções são a 396/08, que estabelece padrões para a água subterrânea. Outra legislação importante é a Portaria nº 518/MS/04 que estabelece os padrões atuais de potabilidade de água para abastecimento público.

No Estado de São Paulo, a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB, 2005) utiliza os padrões de qualidade como limites de concentrações a que cada substância pode estar presente na água.

A Região Metropolitana de São Paulo – RMSP, em consequência da crescente expansão demográfica, apresenta atualmente cerca de 19,7 milhões de habitantes (IBGE, 2010), e um grande desenvolvimento industrial que comprometem a qualidade da água dos rios, lagos e reservatórios por meio da descarga de efluentes domésticos, industriais e carga difusa urbana e agrícola, bem como pela disposição inadequada de resíduos que, na maioria das vezes, comprometem os reservatórios de superfície e subsuperfície.

Devido à crescente demanda por recursos hídricos potáveis na RMSP, foi implantado o plano Hibrace (Consórcio de empresas Hidroservice, Brasconsult e Cesa) em meados dos anos 60, o primeiro plano de aproveitamento múltiplo de recursos hídricos para a Bacia do Alto Tietê, contratado pelo DAEE. Com a finalidade de construção de cinco reservatórios para abastecimento da Grande São Paulo (Ponte Nova, Taiaçupeba, Jundiaí, Paraitinga e Biritiba-Mirim).

Os reservatórios do Alto Tietê e as respectivas obras de interligação integram o chamado Sistema Produtor Alto Tietê – SPAT, os reservatórios têm funções múltiplas de aproveitamento de recursos hídricos, com ênfase para o controle de enchentes, abastecimento público, irrigação, diluição de esgotos e lazer. Abrangem cinco reservatórios da bacia hidrográfica Tietê-Cabeceiras: Ponte Nova, Paraitinga ambos no município de Salesópolis, Jundiaí no município de Mogi das Cruzes, Taiaçupeba na divisa entre os municípios de Mogi das Cruzes e Suzano e Biritiba na divisa entre os municípios de Biritiba mirim e Mogi das Cruzes. O sistema entrou em funcionamento desde junho de 1999, fornecendo água bruta para a Estação de Tratamento de Água da Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo - SABESP em Taiaçupeba.

O SPAT está com sua capacidade esgotada com vazões insuficientes para o atendimento da demanda média diária, devido ao intenso crescimento populacional. Existe atualmente um *déficit* hídrico, sendo necessária a transferência de água de outras Bacias Hidrográficas, sendo importado aproximadamente $30 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ da Bacia de Piracicaba para a RMSP (ROCHA, 2005).

A RMSP está inserida na Unidade de Gerenciamento de Recurso Hídrico (UGRHI) nº 6 – Alto Tietê. A Bacia Hidrográfica do Alto Tietê é composta por 34 municípios e abrange a parte superior do rio Tietê, desde a sua cabeceira até a barragem do Reservatório de Pirapora numa extensão de 133 km. Abriga quase metade da população do Estado de São Paulo e nesta UGRHI, são coletados 84% do esgoto produzido, o índice de tratamento é da ordem de 44% do esgoto gerado (CETESB, 2011). E o abastecimento público de água é feito principalmente por captações superficiais em grandes reservatórios, e de água subterrânea através de poços tubulares.

A Bacia Hidrográfica do Alto Tietê é considerada uma das mais complexas em relação à gestão ambiental, em virtude das profundas alterações devido às transformações da urbanização e à industrialização. Dada à complexidade e as grandes dimensões da bacia hidrográfica foi dividida em seis sub-bacias: Cabeceiras, Billings-Tamanduateí, Cotia-Guarapiranga, Penha-Pinheiros, Juqueri-Cantareira e Pinheiros-Pirapora.

A área de drenagem da sub-bacias Cabeceiras abrange o rio Tietê desde a sua nascente até as proximidades da cidade de São Paulo, na divisa com o município de Itaquaquecetuba. A sub-bacia ocupa territórios de nove municípios: Arujá, Guarulhos, Itaquaquecetuba, Ferraz de Vasconcelos, Poá, Suzano, Mogi das Cruzes, Biritiba-Mirim e Salesópolis.

O reservatório de Biritiba-Mirim é uma das últimas barragens implantadas pelo Departamento de Águas e Energia Elétrica (DAEE), na região das cabeceiras do rio Tietê. A água proveniente desta barragem alimenta o reservatório de Jundiá, que por sua vez, alimenta o reservatório de Taiaçupeba, e onde é feita a captação pela SABESP.

A construção da do reservatório de Biritiba-Mirim foi iniciada na década de 90, tendo inicialmente a finalidade de contenção de enchentes, passando a ter usos múltiplos como irrigação, abastecimento e lazer.

O foco dessa dissertação foi à área próxima ao reservatório Biritiba-Mirim (**Figura 01**), que faz parte do Sistema Produtor Alto Tietê – Cabeceiras e que esse todo o sistema

Figura 01 - Bacia hidrográfica do Alto Tietê e Sub-bacia Tietê/Cabeceiras. (Fonte: modificado de SILVA; PORTO, 2010).

fornece água para 3,5 milhões de habitantes da Região Leste da Grande São Paulo e as áreas próximas.

Tal reservatório ocupa uma área de 11,4 km², drenando uma área de 75 km². A Bacia compreendida por esse reservatório encontra-se localizada em meio a solos ricos em nutrientes, fato este que justifica a ocorrência de intensa atividade agrícola, caracterizada fundamentalmente pela horticultura, produção de flores ornamentais, cogumelos entre outros, em seu entorno.

Nessas áreas, a utilização de defensivos agrícolas é necessária para o controle de diversos tipos de pragas, visando um aumento da qualidade das colheitas e redução dos custos de produção em geral na agricultura.

Segundo João Leandro Figueira (2001, CEPAS, informação verbal) há emprego pouco adequado no controle e utilização de defensivos agrícolas e fertilizantes o que pode resultar em graves problemas de contaminação ambiental e contaminação do solo.

A definição mais precisa do termo defensivo agrícola encontra-se no Decreto nº 4.074, de 04 de janeiro de 2002, que regulamenta a Lei nº 7802/1989 (Lei dos Agrotóxicos). “Os defensivos agrícolas são produtos e agentes de processos físicos e químicos ou biológicos destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou plantadas, e de outros ecossistemas e de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como as substâncias de produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento.”

A transferência desses defensivos agrícolas do solo para a água como hipótese de investigação para essa dissertação tem como base a possibilidade de que o reservatório venha a receber esses produtos com características de elevada toxicidade por escoamento superficial e lixiviação, principalmente.

Os defensivos agrícolas contaminam as águas superficiais e através do processo de escoamento superficial e por lixiviação, atingem as águas subterrâneas. Além de intoxicar diretamente os agricultores, eles ainda podem ampliar o seu processo de contaminação até as populações dos grandes centros urbanos através dos resíduos presentes nas águas de abastecimento.

Essa investigação tem assim significado e importância face ao uso e ocupação do entorno desse reservatório em função das atividades agrícolas já mencionadas, o que pode comprometer a potabilidade da água do reservatório Biritiba-Mirim.

Além das atividades agrícolas, a agropecuária também depende de agroquímicos. Tais atividades deveriam ser precedidas de Estudo de Impacto Ambiental. O uso de defensivos agrícolas no controle de pragas e doenças de diversos cultivos existentes nos estados brasileiros vem colocando o país entre os maiores usuários destas substâncias, conforme informações do Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos – PARA da ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária).

Segundo Pessoa *et al.* (2006), o local em que os produtos são aplicados apresentam características que possibilitam avaliar a tendência natural de transporte dos defensivos agrícolas, o que subsidia informações imprescindíveis relacionadas aos aspectos geológicos, pedológicos e uso e ocupação de solos para caracterizar, avaliar e efetuar prognósticos de áreas agrícolas.

O uso de defensivos agrícolas gera risco a saúde humana segundo Lobato (2003). Um dos trabalhos mais frequentes no meio rural é a manipulação e uso de defensivos, cuja orientação quanto a sua escolha do produto, a quantidade a ser utilizada, costuma ser obtida na maioria das vezes, dos próprios agricultores que desempenham atividade semelhante ou de vendedores e revendedores de defensivos agrícolas. No entanto muito dos dados necessários para suprir a necessidade dos agricultores com relação ao defensivo se encontra no rótulo ou na bula contidos nas embalagens dos produtos.

A composição da água subterrânea é função das fontes e reservatórios de elementos químicos e a determinação da concentração desses íons químicos é fundamental.

Os íons metálicos presentes nos sistemas aquáticos são abundantes na natureza na forma solúvel. A abundância genérica se restringe aos números atômicos ≤ 40 , alguns dos quais são praticamente impossíveis de ocorrer devido à baixa solubilidade de seus hidróxidos.

Do ponto de vista da poluição ambiental, os metais podem ser classificados de acordo com três critérios:

- Não tóxico (Na, K, Mg, Ca, H, O, N, C, P, Fe, S, Cl, Br, F, Li, Rb, Sr, Al e Si);
- Tóxico muito insolúvel ou muito raro (Ti, Hf, Zr, W, Nb, Ta, Re, Ga, La, Os, Rh, Ir, Ru e Ba);

- Muito tóxico e relativamente acessível (Be, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, As, Se, Te, Pd, Ag, Cd, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Mn, Sb e Bi) (FÖRSTNER e WITTMANN, 1981).

Foram utilizados os parâmetros relativos aos cátions B, K, Ca, Cu, Mn, P, Se e Zn e ânions (Cl^- , NO_3^- , e F^-). Uma breve descrição das principais características desses íons é feita a seguir:

Potássio

Z = 19, é um elemento do grupo 1 (IA), metal alcalino, de cor branco prateado, abundante na natureza, encontrado principalmente nas águas salgadas e outros minerais. Oxida-se rapidamente com o oxigênio do ar, é muito reativo especialmente com a água e se parece quimicamente com o sódio. Elemento maleável, de ponto de fusão baixo. É um elemento essencial para o crescimento das plantas.

O potássio é um elemento químico abundante na crosta terrestre, mas ocorre em pequena quantidade nas águas subterrâneas, pois é facilmente fixado pelas argilas e intensivamente consumido pelos vegetais. Os principais minerais que compõe o potássio são os: feldspato potássico, leucita e mica (moscovita e biotita), pouco resistente ao intemperismo físico e químico.

Sais de potássio são largamente usados na indústria e em fertilizantes para agricultura e é encontrada nas águas doces devido às descargas industriais e lixiviação do solo em áreas agrícolas.

São três isótopos naturais K^{39} , K^{40} e K^{41} . A desintegração do K^{40} em Ar^{40} é empregada como método para datação de rochas. Além da datação, os isótopos de potássio são utilizados em estudos do clima, e em estudos sobre o ciclo dos nutrientes por ser um macro nutriente importante para a vida (WIKIPÉDIA, 2011).

Nas águas subterrâneas seu teor médio é inferior a 10 mg.L^{-1} , sendo mais frequente valores entre 1 e 5 mg.L^{-1} (SHUQAIR, 2002 e FEITOSA, 2008).

Cálcio

Z = 20, o cálcio é um elemento do grupo 2 (IIA), metal alcalino-terroso, mole, maleável e dúctil, de cor branca prateada, relativamente leve.

Os sais de cálcio possuem de moderada a elevada solubilidade, sendo muito comum precipitar como carbonato de cálcio (CaCO_3). É um dos principais constituintes da água e o principal responsável pela dureza, apresentando-se em geral sob a forma de bicarbonato e raramente como carbonato (WIKIPÉDIA, 2011).

O cálcio é quinto elemento em abundância na crosta terrestre, existente na maioria das águas naturais e rochas. Os minerais típicos do cálcio são a calcita, aragonita e dolomita, em

rochas calcárias e muitos minerais primários, como por exemplo, os plagioclásios, carbonatos, feldspatos, anfibólios e os piroxênios nas rochas (FEITOSA, 1997).

Os sais de cálcio ocorrem na maioria das águas naturais e são componentes essenciais tanto nos tecidos das plantas como dos animais, e das conchas e ossos (RUSSEL, 1994).

O cálcio é aproveitado principalmente na forma livre, por sua reatividade com o oxigênio.

O teor de cálcio na água subterrânea varia, de uma forma geral, de 10 mg.L^{-1} a 100 mg.L^{-1} , ocorrendo principalmente nos minerais de rochas calcárias, e pela alteração do plagioclásio e da apatita nas rochas ígneas (FEITOSA, 1997).

O carbonato de cálcio é muito pouco solúvel em água pura. O cálcio ocorre nas águas na forma de bicarbonato e sua solubilidade está em função da quantidade de gás carbônico dissolvido. A quantidade de CO_2 dissolvida depende da temperatura e da pressão, que são, portanto, fatores que vão determinar a solubilidade do bicarbonato de cálcio (SHUQAIR, 2002).

Toda variação de temperatura e de pressão que levam à modificação do CO_2 dissolvido na água refletirá sobre seu conteúdo em Ca. No caso das águas subterrâneas estas variações ora levam à solubilização do carbonato de cálcio, ora levam à sua precipitação (SHUQAIR, 2002).

Cloro

O cloro tem $Z = 17$, pertence ao grupo 17 (VIIA), em condições normais de temperatura e pressão é um gás de coloração amarelo esverdeado. É abundante na natureza e é um elemento químico essencial para muitas formas de vida.

O cloro é encontrado na natureza combinado com outros elementos, principalmente na forma de cloreto de sódio NaCl , e também em outros minerais como a silvina, carnallita (WIKIPÉDIA, 2011).

O cloro é empregado para tratamento de água para consumo humano. Também é usado como oxidante, branqueador e desinfetante. É gasoso e muito tóxico (neurotóxico), foi usado como arma (gás) de guerra na Primeira e na Segunda Guerra Mundial. Provoca irritação no sistema respiratório, especialmente em crianças, no estado gasoso irrita as mucosas e no estado líquido queima a pele (WIKIPÉDIA, 2011).

Este halogênio forma numerosos sais, obtidos a partir de cloretos por processos de oxidação, geralmente mediante a eletrólise. Combina-se facilmente com a maior parte dos elementos. É ligeiramente solúvel em água (uns $6,5 \text{ g}$ de cloro por litro de água a 25°C) formando, em parte, o ácido hipocloroso, HClO . (WIKIPÉDIA, 2011).

Na maioria dos numerosos compostos que forma apresenta estado de oxidação -1. Também pode apresentar os estados de oxidação +1, +3, +5 e +7. Na natureza são encontrados os isótopos estáveis do cloro: Cl^{35} , Cl^{36} e Cl^{37} (WIKIPÉDIA, 2011).

Os cloretos são sais derivados do ácido clorídrico (HCl). Em sua maioria, são bem cristalizados e solúveis em água.

O cloro está presente em teores inferiores a 100 mg.L^{-1} . Forma compostos muito solúveis e tende a se enriquecer, junto com o sódio, a partir das zonas de recarga das águas subterrâneas. Teores anômalos são indicadores de contaminação por água do mar, e por aterros sanitários.

O cloreto provoca sabor "salgado" na água, sendo o cloreto de sódio o mais restritivo por provocar sabor em concentrações da ordem de 250 mg.L^{-1} , valor este que é tomado como padrão de potabilidade pela Portaria 518/2004 e valor máximo permitido estabelecido pelo CONAMA 396/2008. No caso do cloreto de cálcio, o sabor só é perceptível em concentrações de cloreto superior a 1000 mg.L^{-1} . Embora haja populações árabes adaptadas no uso de águas contendo 2.000 mg.L^{-1} de cloreto, são conhecidos também seus efeitos laxativos (CETESB, 2011).

Também eram utilizados como indicadores da contaminação por esgotos sanitários, podendo-se associar a elevação do nível de cloreto em um rio com o lançamento de esgotos sanitários. Hoje, porém, o teste de coliformes fecais é mais preciso para esta função. O cloreto apresenta também influência nas características dos ecossistemas aquáticos naturais, por provocarem alterações na pressão osmótica em células de microrganismos (CETESB, 2011).

Nitrato (NO_3^-)

O nitrogênio de $Z = 7$, é um elemento do grupo 15 (VA), é um componente essencial das proteínas ele é encontrado nas células de todos os organismos vivos. Nitrogênio inorgânico pode existir no estado livre como gás (nitrito, nitrato e amônia). Com exceção de algumas ocorrências como sais evaporíticos, o nitrogênio e seus compostos não são encontrados nas rochas da crosta terrestre.

O nitrogênio é continuamente reciclado pelas plantas e animais. Nas águas subterrâneas os nitratos ocorrem em teores em geral abaixo de 5 mg.L^{-1} . Nitritos e amônia são ausentes, pois são rapidamente convertidos a nitrato pelas bactérias. Pequeno teor de nitrito e amônia é sinal de poluição orgânica recente.

Segundo o padrão de potabilidade estabelecida pela Portaria 518/2004, pelo CONAMA 396/2008 e o valor de intervenção da CETESB (2005), uma água não deve ter mais do que 10 mg.L^{-1} de NO_3^- .

No sistema digestivo o nitrato é transformado em nitroaminas, que são substâncias carcinogênicas. Crianças com menos de três meses de idade possuem, em seu aparelho digestivo, bactérias que reduzem o nitrato a nitrito. Este se liga muito fortemente a moléculas de hemoglobina, impedindo-as de transportarem oxigênio para as células do organismo.

A deficiência em oxigênio leva a danos neurológicos permanentes, dificuldade de respiração (falta de ar) e em casos mais sérios à morte por asfíxia. Aos seis meses de idade das crianças a concentração de ácido hidro clórico aumenta no estômago, matando as bactérias redutoras de nitrato.

Da mesma maneira os íons secundários e traços podem estar presentes na água devido ao meio geológico, proximidade da atividade industrial e/ou presença de fontes de contaminações potenciais (lixões, aterro sanitário, depósitos de rejeitos de mineração, etc.). Os constituintes iônicos e traços são inúmeros e se apresentam, geralmente, em concentrações inferiores a 1% em relação aos constituintes principais (maiores) e secundários (menores).

A seguir, são apresentados os principais constituintes secundários analisados (B, Mg, Zn):

Boro

Z = 5, é um elemento do grupo 13 (IIIA), classificado como semi-metal ou metalóide, semicondutor, trivalente que existe abundantemente no mineral bórax, ácido bórico, colemanita, kernita, ulexita e boratos. Os isótopos encontrados na natureza são: B¹⁰ e B¹¹ (WIKIPÉDIA, 2011).

O composto de boro de maior importância é o bórax, empregado em grandes quantidades para a fabricação de fibras de vidro e perborato de sódio. Usado também em reatores nucleares com a função de materiais de controle, é usado para controlar e até finalizar a reação de fissão nuclear em cadeia, pois é um ótimo absorvente de nêutrons (WIKIPÉDIA, 2011).

Encontra-se dissolvido como H₃BO₃ parcialmente dissociado como H₂BO₃⁻. Apresentando geralmente teores inferiores a 0,1 mg. L⁻¹, porém às vezes pode chegar a 10 mg. L⁻¹ (FEITOSA, 2008).

O valor máximo permitido pelo CONAMA 396/2008 e o valor de intervenção da CETESB (2005) é de 0,5 mg. L⁻¹.

Manganês (Mn)

Z = 25, trata-se de um metal duro de cor branco prateado a avermelhada e com alto ponto de fusão (1247°C), representa o primeiro elemento de transição do grupo 7 (VIIB) da tabela periódica. Ocorre em abundância na crosta terrestre ocupa a 12ª posição e ocorre com

frequência maior que os outros micronutrientes. Aparece na natureza nos estados de oxidação de 2+ a 7+, dos quais os estados 2+, 3+ e 4+ são os mais importantes formadores de minerais.

Os principais minerais de minério são o dióxido pirolusita e o óxido manganita. O manganês ocupa o espaço do Fe^{2+} na estrutura cristalina dos silicatos ferromagnesianos.

As maiores concentrações de manganês associam-se a rochas ígneas ultrabásicas, com 0,16% em média. Podendo ocorrer em altas concentrações em sedimentos argilosos de fundo oceânico (até 0,67% de Mn) (WILLIAMS e OWEN, 1992).

O manganês é um importante elemento na constituição de ferro-ligas e na produção de aço, assim como agente oxidante. Empregado como desinfetante como permanganato de potássio e agente secante como sulfato de Mn além de confecções de algumas baterias de uso básico em aparelhos domésticos (lanternas, barbeadores, etc.)

O manganês tal como o ferro é extremamente sensível as variações de pH e Eh dos materiais parentais e do solo. Em solos tropicais bem drenados podem precipitar como hidróxidos de manganês (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 1984; ALLOWAY, 1990 e 1995).

O manganês ocorre em forma de filmes extremamente finos entre microfissuras, fraturas em clivagens em diferentes tipos de rochas, preferencialmente ígneas básicas e metabásicas.

O manganês pode ocorrer no solo como principais formas, associado à estrutura dos minerais, principalmente pirolusita ou ainda óxidos hidratados; em complexos com matéria orgânicas solúveis ou insolúveis, podendo ser deslocado por Fe, Cu e Zn, os quais possuem constantes de estabilidades maiores que de Mn e como íons trocáveis ou solução.

A existência ou manutenção de condições redutoras no solo fazem com que os óxidos de manganês não se precipitem podendo se manter solúveis como íon Mn^{2+} e, deste modo, é lixiviado pelas águas intersticiais do sistema de circulação do solo ou do horizonte de alteração das rochas que o portam.

Elevados valores de concentrações de manganês são relatados em alterações de rochas máficas, em solos ricos em ferro ou matéria orgânica ou em ambos.

O manganês é elemento essencial como micronutriente para as plantas e animais como ativador de enzimas e constituinte importante de metaloenzimas.

Alguns níveis tóxicos podem ocorrer em solos ácidos e podem ocasionar uma deficiência em ferro ou uma toxicidade direta de manganês (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 1984; ALLOWAY, 1990 e 1995; ADRIANO, 1986; FOTH, 1984).

O manganês no meio físico provém de indústrias químicas e de outras atividades específicas de fusão de metais e de refino metalúrgico. Outras fontes como a agricultura, na forma de excesso de micronutrientes, além de deposição provinda da atmosfera em consequência da queima de combustíveis fósseis e incineradores de lixo (ALLOWAY, 1990 e 1995; ADRIANO, 1986).

O comportamento do manganês na água é muito semelhante ao do ferro em seus aspectos, sendo que a sua ocorrência é mais rara. O manganês desenvolve coloração negra na água, podendo-se se apresentar nos estados de oxidação Mn^{2+} (forma mais solúvel) e Mn^{4+} (forma menos solúvel) (CETESB, 2011).

A concentração de manganês menor que $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$ geralmente é aceitável em mananciais, acima deste valor de concentração ocorre manifestações de manchas negras ou depósitos de seu óxido nos sistemas de abastecimento de água (CETESB, 2011). Raramente atinge concentrações de $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ em águas superficiais naturais e, normalmente, está presente em quantidades de $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$ ou menos.

É muito usado na indústria do aço, na fabricação de ligas metálicas e baterias e na indústria química (tintas, vernizes, fogos de artifícios e fertilizantes), entre outros (CETESB, 2011). O valor máximo permitido pela portaria 518/2004 e pelo CONAMA 396/2008 é de $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$.

Zinco (Zn)

$Z = 30$, de coloração branca azulada, é o primeiro membro do grupo 12 (IIB) da tabela periódica. Trata-se de um metal mole, com ponto de fusão na casa dos $419,6^\circ\text{C}$. Representa o 24º elemento em abundância na crosta, com valor de concentração em torno de 70 mg.kg^{-1} (MASON e MOORE, 1982).

Possuem cinco isótopos estáveis, Zn^{64} , Zn^{66} , Zn^{67} , Zn^{68} e Zn^{70} e seis isótopos radioativos Zn^{62} , Zn^{63} , Zn^{65} , Zn^{69} , Zn^{72} e Zn^{73} .

O zinco ocorre como sulfetos, sendo esfarelita o mais importante. É também encontrado como hidrossilicato denominado calamita, o qual vem sendo explorado e processado nesta forma por algumas indústrias nacionais de obtenção de Zn metálico.

O nível de concentração de zinco é maior nas rochas ígneas básicas como exemplo o basalto com 130 mg.kg^{-1} (SIEGEL, 1979). Em rochas sedimentares como no caso de alguns folhelhos ricos em matéria orgânica podem exibir valores maiores que 100 mg.kg^{-1} . Podem ocorrer também em altas concentrações em depósitos bauxíticos ($150 - 300 \text{ mg.kg}^{-1}$) principalmente por ser adsorvido por óxidos-hidróxidos de ferro, manganês e alumínio, relativamente abundante nesses depósitos.

Na natureza o zinco é encontrado somente com valência 2+, em função do tamanho do seu raio atômico, substitui ou pode ser substituído por Fe^{2+} e Mg^{2+} em diferentes minerais formadores de rocha.

O zinco é o quarto metal mais consumido, ficando atrás do ferro, alumínio e do cobre no *ranking* de consumo anual. A maior parte do zinco é utilizada na indústria automobilística, construção civil, transporte e aplicado em ligas para obtenção de resistência à oxidação e corrosão de aço, bronze e latão. O zinco ainda é utilizado como diversos materiais de uso caseiro como utensílios domésticos, cosméticos, antissépticos, adstringentes, etc.

O conteúdo de zinco nos solos é determinado por diferentes fatores como a rocha-mãe, conteúdo de matéria orgânica, granulometria e pH (ADRIANO, 1986; KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 1984). Os minerais primários de zinco quando intemperizados podem ter os íons Zn^{2+} na forma livre, podendo se tornar móveis e detectáveis (SILLANPAA, 1972; KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 1984) tanto em ambientes ácidos quanto oxidantes. Neste último há tendência de formação de fase relativamente insolúvel de ZnCO_3 .

O zinco pode ser fortemente adsorvido por esses diferentes materiais devido à presença e abundância de argilominerais, hidróxidos de ferro e manganês e de matéria orgânica.

O zinco possui papel importante no metabolismo humano e animal por ser constituinte de diferentes enzimas, já na sua ausência pode conduzir a complicações físicas. O zinco pode ser considerado pouco significativo do ponto de vista toxicológico.

As principais fontes poluidoras em solos provêm de atividades mineiras, uso agrícola indiscriminado como micronutrientes na forma de diferentes sais, disposição de rejeitos irregulares e emprego como defensivo agrícola (ALLOWAY, 1990,1995; ADRIANO, 1986, MALAVOLTA, 1994). Uma parte da poluição do zinco pode provir da queima de combustíveis fósseis, outra parte da utilização no fabrico de diferentes ligas.

Uma pequena parte do zinco permanece na água durante a formação de compostos solúveis de cloreto e sulfato de zinco. Esses compostos hidrolisados em solução formam precipitado de hidróxido ou óxido hidratado de zinco resultando na diminuição do pH. A diminuição do pH pode aumentar a solubilidade do hidróxido de zinco e aumento da concentração do mesmo na água (SHUQAIR, 2002).

Por outro lado, a ação tampão das águas naturais controla alguma mudança significativa do pH devido à reação de hidrólise. O zinco é um agente redutor de vários íons como o (Fe^{3+}) e o permanganato (MnO_4^{2-}) (STOKINGER, 1981). A reação de redução precipita os óxidos de manganês e sais férricos e esse processo acaba aprisionando o zinco no

precipitado possibilitando a redução da concentração de zinco na água subterrânea (SHUQAIR, 2002). O valor máximo permitido pela portaria 518/2004 e pela CETESB (2005) é de 5 mg.L⁻¹.

Os constituintes iônicos considerados tóxicos e carcinogênicos podem induzir doenças se houver uma ingestão continuada de água com excesso destas substâncias. Foram analisados na água subterrânea os seguintes íons: Cu, F⁻ e Se. Descritos a seguir:

Cobre (Cu)

Metal com Z = 29, de cor avermelhado e apresenta aspecto verde quando alterado na crosta de meteorização devido ao contato com o ar, dúctil sendo o metal com mais alta condutividade térmica e elétrica logo a seguir da prata, maleável, apresentando intenso brilho. Ponto de fusão a 1083° C encontra-se no grupo 11 (IB) da tabela periódica, junto com o ouro e a prata é classificado como de metal de transição. Possui dois isótopos estáveis: Cu⁶³ e Cu⁶⁵.

Encontra-se distribuído como sulfetos entre os quais bornita e calcopirita. Ocorre ainda como elemento nativo, em combinação com outros metais, em particular com o ouro e prata, e ainda em associação com óxidos (cuprita) e carbonatos (azurita e malaquita). Podendo vincular-se a sílica (crisocola).

Ocorre na natureza com estado de oxidação I e II e substitui Zn²⁺, Fe²⁺ e Mg²⁺ limitado pela estrutura do silicato em que um desses metais é substituído (SIEGEL, 1979; ADRIANO, 1986).

É o 26° elemento mais abundante na crosta terrestre, com valores de concentração na faixa de 24 a 56 mg.kg⁻¹. As concentrações de Cu são altas em rochas básicas e ultrabásicas (30 a 160 mg.kg⁻¹) (ALLOWAY, 1990;1995).

O cobre dada a sua característica de condutividade elétrica e maleabilidade é utilizado como elemento básico na indústria eletroeletrônica de ponta (montagem de diferentes componentes em *hardwares* de computadores), também utilizado como liga com outros elementos metálicos (Sn, Pb, Zn, Ni, Al e Mn), e tem larga aplicação nas indústrias metalúrgica e elétrica, e utilizado na agroindústria na forma de compostos salinos (iodetos, sulfatos, cloratos), servindo de micronutrientes no desenvolvimento de diferentes culturas e de outro lado neste mesmo campo é matéria básica na produção de diferentes defensivos agrícolas.

O cobre é um dos metais potencialmente tóxicos menos móveis devido ao fato de ser fixado pela matéria orgânica e por óxidos de ferro, alumínio e manganês e ainda por argilominerais (ADRIANO, 1986). Pode se encontrar disposto no solo nas seguintes formas: em solução do solo, tanto na forma iônica de íons cúpricos, quanto complexado, podendo seu

grau de complexação atingir 99,8%; adsorvido a sítios de troca iônica, sítios normais ou específicos; na matéria orgânica e em organismos vivos; em óxidos; na rede estrutural de minerais primários e secundários.

Através da ação dos processos intempéricos os minerais primários de Cu são rapidamente transformados, especialmente em ambientes ácidos. A solubilidade, concentração e dispersão em solos depende da quantidade de matéria orgânica, pH, potencial redox e de sua interação com outros metais.

Este metal é considerado um dos sete micronutrientes essenciais para a nutrição básica das plantas, porém torna-se tóxico se ocorrer em excesso. É também essencial na nutrição humana e animal, representa componente importante e necessário em certas enzimas responsáveis por diferentes funções neurológicas. A ausência de Cu em animais e seres humanos é causadora de diferentes desordens neurológicas (SILLANPAA, 1972).

Os solos mundiais vêm sendo gradativamente contaminados com cobre devido à utilização indiscriminada de fertilizantes, micronutrientes, fungicidas e bactericidas na agricultura e pela disposição de rejeitos industriais secundários de recuperação de cobre a partir de sucatas bem como pela disposição de rejeitos provenientes de grandes aglomerados urbanos.

O cobre é um elemento que ocorre, em geral, em baixas concentrações na água subterrânea, devido sua pequena solubilidade. Nas águas superficiais são, normalmente, bem menores que $0,020 \text{ mg.L}^{-1}$ e nas águas subterrâneas é inferior a $1 \mu\text{g.L}^{-1}$. A ingestão de altas doses pode acarretar, no homem, irritação e corrosão da mucosa, problemas hepáticos, renais, irritação do sistema nervoso e depressão.

As atividades humanas responsáveis pela introdução de cobre na água são: corrosão de tubos de cobre e de latão por águas ácidas, algicidas, fungicidas usados na preservação da madeira e indústria de mineração, fundição, galvanoplastia e refino (CETESB, 2011).

Estudos indicam que uma concentração de 20 mg.L^{-1} de cobre ou um teor total de 100 mg.L^{-1} por dia na água é capaz de produzir intoxicações no homem, com lesões no fígado. Concentrações acima de $2,5 \text{ mg.L}^{-1}$ transmitem sabor amargo à água; acima de 1 mg.L^{-1} produz coloração em louças e sanitários.

O padrão de potabilidade para o cobre, de acordo com a Portaria 518 e da CETESB (2005) é de 2 mg.L^{-1} (CETESB, 2011).

Flúor (F⁻)

Z = 9, é um elemento do grupo 17 (VIIA), é um elemento que ocorre naturalmente e em pequenas quantidades nas águas naturais ($0,1$ a $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$), é o 17º elemento em

abundância na crosta terrestre, é o elemento químico mais eletronegativo. É produto do intemperismo de minerais no qual é elemento principal ou secundário: fluorita, apatita, flúor-apatita, turmalina, topázio e mica (www.meioambiente.pro.br).

O flúor liberado pelo intemperismo dos minerais passa para as soluções aquosas supergênicas na forma do íon fluoreto, de alta mobilidade. Para que haja disponibilidade de fluoreto livre são necessárias condições ideais de solo e presença de minerais e componentes químicos na água.

Os fluoretos são encontrados como elementos traço na água, mas pode ocorrer em concentrações elevadas geralmente associadas com fontes subterrâneas, onde existem minerais ricos em flúor (CETESB, 2011).

Diversamente de outros halogênios ele pode formar complexos estáveis com elementos como Al, Fe, B e Ca. Desta forma no ciclo geoquímico o flúor pode ser removido das águas pela coprecipitação com óxidos secundários de Fe, podendo também ser complexado tanto com o Fe como com o Al na forma de fosfatos (www.meioambiente.pro.br).

Como produto da ação humana o flúor é originado de atividades industriais: siderurgia, fundições, fabricação do alumínio, de louças e esmaltados, vidro, teflon, entre outras. Estas atividades são responsáveis pela sua introdução no ciclo hidrológico pelo lançamento na atmosfera ou em corpos hídricos superficiais. Na forma de clorofluorcarbono (CFC) o flúor foi amplamente utilizado como propelente de aerossóis. Este uso está em declínio devido a restrições legais, pois o CFC agride e destrói a camada de ozônio que circunda a Terra (www.meioambiente.pro.br).

É sabido que o flúor, em pequenas quantidades, é benéfico à saúde humana, como o agente químico mais eficiente na prevenção da cárie dentária, daí sua adição nos sistemas de abastecimentos públicos de água ser uma prática muito difundida. Contudo, acima de certos teores, passa a ser prejudicial, causando fluorose dental e esquelética, tanto em seres humanos como em animais (www.meioambiente.pro.br).

O fluossilicato de sódio era o composto mais utilizado, tendo sido substituído pelo ácido fluossilícico em diversas estações de tratamento de água. Apesar da corrosividade do ácido, o fato de se apresentar na forma líquida facilita sua aplicação e o controle seguro das dosagens, condição fundamental para a fluoretação. O fluoreto de sódio é muito caro e o fluoreto de cálcio, pouco solúvel (CETESB, 2011).

A Portaria 518 do Ministério da Saúde estabelece um valor máximo permitido para fluoreto de $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$ na água potável, assim como CONAMA 396/2008.

Selênio

$Z = 34$, o selênio é um não metal do grupo dos calcogênios (16 ou VIA) da tabela periódica.

É um elemento essencial para a maioria das formas de vida. Um de seus usos é para a fabricação de células fotoelétricas, em várias aplicações eletrônicas como em células e retificadores, é adicionado aos aços inoxidáveis, o seleniato de sódio é utilizado como inseticida, os sulfatos são usados também como shampoos anticaspa (WIKIPÉDIA, 2011).

O selênio é encontrado muito bem distribuído na crosta terrestre. Está presente nas rochas sob forma de selenetos, geralmente acompanhado de sulfetos nos minerais de berzelianita, tiemanita e naumanita (FEITOSA, 2008).

Os isótopos estáveis de Se mais comuns são: Se^{80} , Se^{78} , Se^{76} , Se^{82} e Se^{77} .

Nas águas subterrâneas sua concentração varia em torno de 1 mg.L^{-1} . É tóxico para os homens e animais em concentrações acima de $0,01 \text{ mg. L}^{-1}$ (que é o valor máximo estabelecido pela Portaria 518/2004, CONAMA 396/2008 e também é o valor de intervenção da CETESB (2005)). O seu excesso provoca aumento de incidência de cárie dentária, atrofia muscular irreversível e é carcinogênico (FEITOSA, 2008).

E como principal nutriente foi analisado o fósforo descrito a seguir:

Fósforo

$Z = 15$, não metal pertence à série química do nitrogênio (grupo 15 ou VA).

A importância do fósforo decorre do papel que desempenha no metabolismo biológico (armazenamento de energia e estruturação celular). Ocorre em águas naturais sob a forma de fosfatos. É muito difundido na crosta terrestre, sendo o mineral importante como fonte de fósforo à apatita (FEITOSA, 2008).

O fósforo é importante para a agricultura na forma de fosfato e para a produção de fertilizantes e fabricação de detergentes e defensivos agrícolas.

A concentração de fósforo geralmente é baixa, valores acima de $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ geralmente são indicativas de águas poluídas. O fósforo pode ser acrescido por via antropogênica às águas subterrâneas por derivados de fertilizantes, detergentes, efluentes domésticos, e defensivos agrícolas (inseticidas) (FEITOSA, 2008).

A concentração do fosfato é limitada pela presença de Ca^{2+} e favorecida pela ocorrência CO_2 dissolvido. O fosfato apresenta uma nítida tendência para formar compostos com vários íons e ligações fortes com os minerais de argila (FEITOSA, 2008).

2. OBJETIVOS

Este trabalho visa, através da determinação de parâmetros físico-químicos e químicos, o monitoramento das condições de qualidade do reservatório quanto a seu uso e ocupação e preservação de mata ciliar. Parâmetros que influem diretamente na qualidade da água do reservatório Biritiba-Mirim e as possíveis alterações nos ciclos biogeoquímicos causados por ações antropogênicas. Relacionando tais informações com o meio ambiente em termos de lazer, uso e ocupação e qualidade ambiental do solo desta microbacia.

O objetivo principal dessa dissertação é determinar a concentração dos cátions (Cu, Zn, Mn, Se, B, K, P, Ca) e dos ânions (F^- , Cl^- e NO_3^-) na água subterrânea de poços do entorno do reservatório de Biritiba-Mirim a fim de comparar com as legislações vigentes em relação à potabilidade da água subterrânea associando com o uso e ocupação do solo.

Boas partes dessas águas tendem a atingir o reservatório e se contiverem defensivos agrícolas comprometerá tanto as águas (subterrâneas como superficiais) e o solo da área em função de seu uso e ocupação inadequada.

2. 1. Justificativa

A atividade agrícola é um fator preocupante em áreas próximas a reservatórios, pois pode provocar a contaminação dos mesmos e trazer sérios riscos à saúde humana face ao emprego de defensivos agrícolas e ao emprego direto de macro nutrientes e micronutrientes para o desenvolvimento da cultura. Atualmente, durante o processo de implantação de reservatórios, costuma-se estabelecer um perímetro de desapropriação onde um dos intuitos é manter a ocupação humana a uma distância que não traga riscos à qualidade da água.

O uso de defensivos agrícolas constitui uma técnica potencial de poluição, pois a sua aplicação pode causar a concentração de compostos nocivos à saúde humana. As condições ambientais constituídas pelo clima (precipitação pluviométrica, escoamento superficial e subterrâneo de água, etc.) podem carrear esses compostos para o reservatório e suas drenagens, contaminando a água superficial. Além disso, os contaminantes podem ser adsorvidos no solo, ou então, podem infiltrar passar pela zona não saturada, chegar às águas subterrâneas e, posteriormente, contaminar o reservatório, que é a área de descarga das águas subterrâneas, facilitando a delimitação de uma possível pluma de contaminação e da principal área de descarga da mesma.

Por outro lado, não há um volume significativo de trabalhos investigativos sobre a qualidade da água realizados na região que comporta os reservatórios de Paraitinga, Taiaçupeba. O objeto deste Mestrado é a bacia hidrográfica onde situa o reservatório de Biritiba-Mirim, importante fonte e estratégica reserva de abastecimento para o município de São Paulo e região metropolitana.

Esta pesquisa apresentada nesse trabalho está subdividida em três tópicos: revisão bibliográfica, caracterização da área de estudo e caracterização da contaminação da área.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A caracterização física está fundamentada no levantamento da bibliografia existente sobre a área de estudo. Essa fase da pesquisa subsidiou a compreensão da dinâmica do meio físico, fornecendo informações para o conhecimento das características geológicas, hidrogeológicas, pedológicas e de uso e ocupação do solo na área estudada. Também foram consultados trabalhos prévios que tiveram suas atividades desenvolvidas, na área de estudo, ou em áreas maiores circunjacentes a essa.

Para a caracterização da área, foram utilizados os mapas topográficos que compreendem a área, em escala de 1:10.000 elaborados pela EMPLASA (1996). Além dos mapas geológicos, geomorfológicos e hidrogeológicos, em escalas de 1:50.000 e de 1:25.000, respectivamente apresentados por CCN (1997) e Cavalcanti (2002) e do mapa de desapropriação elaborado a partir de um mosaico de ortofotos do DAEE (SILVA, 2010, informação verbal).

A obtenção de informações sobre a metodologia adotada durante os trabalhos de campo para a coleta de amostras de água superficial e subterrânea, também foram inseridas.

Quanto à contaminação por metais oriundos da atividade humana alguns trabalhos podem ser destacados tais como: Alexandre (1995), Campos (2001), Filizola *et al.* (2002) e Leite (2002) que analisaram a presença e o comportamento de metais oriundos de atividades agrícolas em solo e o comportamento destes no ambiente.

A base bibliográfica seguida como metodologia mais apropriada para iniciar as investigações nessa dissertação fundamentou-se principalmente em Iezzi (1999) e Ishimine (2002), ambas com enfoque importante nos procedimentos para se determinar contaminação para esse caso. Lemes (2001) realizou estudo de detalhe dos metais e elementos traços em água das Bacias Hidrográficas dos rios Mogi-Guaçu e Pardo.

A leitura das informações dessas pesquisas sobre o uso de defensivos agrícolas usados no país se constituiu de um vasto conteúdo obtido primeiramente pela internet, principalmente no banco de dados contido no endereço eletrônico do Ministério da Agricultura (http://extranet.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons), que apresenta o Sistema Agrofit, assim como no manual de referências bibliográficas elaborado pela CETESB (2001), que apresenta um capítulo sobre importantes referências bibliográficas descrevendo os processos de fabricação de defensivos agrícolas.

Além de efluentes urbanos e industriais, a agricultura tem contribuído de forma significativa no aumento da concentração de metais potencialmente tóxicos que atingem diversos meios no ambiente promovendo seu comprometimento ou até mesmo sua completa degradação devido à aplicação de fertilizantes, defensivos agrícolas e outros resíduos, causando assim uma contaminação direta e indireta na cadeia alimentar (PAEZ – OSUNA *et al.*, 2003; SHARPLEY; MENZEL, 1987).

Para os mecanismos e efeitos de defensivos agrícolas nas águas subterrâneas merecem destaques os seguintes autores: Vighi e Funari (1995), que abordam a presença de resíduos de defensivos agrícolas em águas subterrâneas, discutindo e apresentando os riscos que causam à saúde humana; Deutsch (1997) apresenta informações específicas sobre os contaminantes comuns de águas subterrâneas (Ba, Cd, Pb, Ni, Zn, Cr, Cu, Ar e Se) destacando o impacto causado com a migração dos mesmos; Hornsby *et al.* (1995) reuniram nessa referência, informações de milhares de defensivos agrícolas, incluindo nomenclatura, formulação química e propriedades de interação com o meio ambiente.

O estudo de avaliação do impacto de defensivos agrícolas em área de proteção ambiental, realizado por Marques (2005), contribuiu em relação à avaliação crítica da legislação sobre o padrão de potabilidade.

4. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA ESTUDADA

4.1. Condições Climáticas

O município de Biritiba-Mirim apresenta clima tropical temperado. A média de temperatura anual gira em torno de 18°C, sendo o mês mais frio o de julho com média de 15° e o mais quente fevereiro com média de 23°C (PMBM, 2009).

A área de interesse insere-se predominante em região de clima úmido, temperado, com inverno seco e verão temperado - Cwb, estando limitada ao norte por áreas de clima úmido, quente, inverno seco e verão quente - Cwa e ao sul por região de clima úmido, com verão temperado e sem estação seca - Cfb, segundo a classificação de Köppen (1918).

O período chuvoso se estende de outubro a março e os meses mais secos concentram-se entre abril e setembro dados do ano de 2006 (**Figura 02**), sendo que a precipitação mínima mensal observada foi de 5,80 mm em agosto/2006, e a máxima de 368,20 mm em março/2006 (**Tabela 01**) (SILVA, 2010, informação verbal).

Figura 02 - Precipitação pluviométrica registrada na barragem de Biritiba-Mirim.

Tabela 01 - Precipitação pluviométrica mensal de Biritiba-Mirim, no período que se estende de janeiro de 2006 a dezembro de 2006.

2006	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ
	183,50	199,60	368,20	69,30	45,20	21,50	43,46	5,80	85,40	254,30	192,70	113,20

O cálculo da precipitação média anual da bacia do rio Biritiba-Mirim é da ordem de 1.426,51 mm por ano segundo dados do posto pluviométrico da Barragem de Biritiba-Mirim (**Figura 03**), coletados no período de 2000 a 2010 (SILVA, 2010, informação verbal).

Figura 03 - Precipitação pluviométrica anual registrada na barragem de Biritiba-Mirim, entre os anos de 2000 e 2010.

A evaporação média anual foi de aproximadamente 876,6 mm (SONDOTÉCNICA, 1996). A umidade relativa do ar apresentou valores médios anuais da ordem de 88%, enquanto que o regime de ventos caracterizou-se por velocidades médias de aproximadamente 7 km/h, dados obtidos da estação climatológica de Casa Grande, durante o período de 1975 a 1992 (CAVALCANTI, 2002).

4.2. Caracterização Geológica

A área de estudo está localizada a leste do Planalto Paulistano e ao sul do Lineamento de Cubatão, com estruturas do conjunto de rochas geralmente concordantes a esse Lineamento, com direção N60°-70°E e mergulhos acentuados para noroeste. Esses terrenos correspondem aos domínios da Faixa Costeira (HASUI *et al.*, 1981).

Afloram nas proximidades do reservatório diversas unidades evoluídas em tempos e situações tectônicas distintas. As unidades mais antigas fazem parte do embasamento Pré-Cambriano, sobre o qual sofreu intensa transposição associada a cisalhamento acompanhado de migmatização e intensa granitogênese. As principais unidades geológicas aflorantes na área são apresentadas na **Figura 04**.

No contexto das unidades mais antigas ocorrem às rochas do Complexo Embu, sendo representadas por sequências metavulcanossedimentares e entre as unidades mais novas, encontram-se corpos graníticos (CPRM, 1990).

Nas porções norte-central, o Complexo Embu destaca-se pelas sequências metavulcanossedimentares intensamente milonitizadas e alteradas, representadas por

metassedimentos, gnaisses paraderivados, rochas xistosas, quartzitos e subordinadamente rochas cálcio-silicáticas e metabásicas (unidades PEe11 e PEe14 - CPRM, 1990).

Na porção sul e em uma faixa alongada que se estende do centro-oeste a nordeste, ocorre o Complexo Costeiro, que é representado pelas rochas migmatíticas (Ay0+1) de aspecto textural extremamente diversificado, associados a gnaisses graníticos e corpos biotíticos (**Fotografias 01 e 02**). Atribuído a este mesmo complexo, ocorre rochas graníticas de textura porfiróide (Ay0) ao sul, estando intimamente associadas a gnaisses migmatíticos (CPRM, 1990).

Na porção central ocorre o Granito Taiaçupeba (PEy9) estende-se de forma alongada no sentido SW-NE, constituído por sieno e monzogranitos, pouco orientado e foliados, por vezes porfiróides, equigranulares, homogêneos, de granulação fina a média, cor cinza, localmente róseo ou esbranquiçado e com raros xenólitos metassedimentares (CPRM, 1990).

Na porção centro-leste ocorre o corpo de muscovita-biotita granito, discordante e de caráter pós tectônico, conhecido como Granito Garrafão (PEy10), caracterizado por leucogranitos de cor cinza esbranquiçados de composição sienogranítica, textura equigranular, fina a média, a duas micas (CPRM 1990).

Fotografia 01 - Vista geral de afloramento com exposição de migmatito do Complexo Costeiro. Localizado no sítio próximo a granja Biritiba. Visada para Norte.

Fotografia 02 - Detalhe de relação de alteração de migmatito do Complexo Costeiro formando o Latossolo vermelho. Localizado próximo ao Sítio Recanto do Barão. Visada para Sudoeste.

Ocorrem sieno a monzogranitos porfiróides (PEy5) na porção Leste e extremo sudeste de granulação grossa e de cor rósea, sendo potássicos e ricos em quartzo e biotita (**Fotografia 03**), como principal máfico (CPRM, 1990).

Fotografia 03 - Detalhe de exposição de Granito porfiróide róseo. Localização próximo à sede da Fazenda Pedra da Forquilha. Visada para Sul.

Figura 04 – Unidades geológicas aflorantes na área de estudo. Fonte: Cavalcanti (2002).

Na porção oeste ocorre o Granito Biritiba-Açu (PEy3), que se encontra encaixado em rochas migmatíticas do Complexo Embu, constituído por granitos de granulação média, textura equigranular ou porfiróide, rico em quartzo, pobre em máficos, de cor rósea a cinza claro (CPRM, 1990).

A unidade mais recente encontra-se ao longo das principais drenagens, destacam-se os depósitos fluviais (Qha) observada na **Fotografia 04**, possuindo extensão mais restrita nos afluentes secundários, e nas áreas de relevo mais acentuado. Os depósitos principais são constituídos por camadas argilosas, ricas em material orgânico, areias inconsolidadas de granulometria variada e cascalhos (CCN, 1997).

Fotografia 04 - Vista geral de depósitos fluviais recentes. Localização Sítio Tico City, Bairro Sogo. Visada para Norte.

4.3. Caracterização Hidrogeológica

A área do reservatório Biritiba-Mirim está inserida na bacia hidrográfica do Alto Tietê, localizada na região leste do Estado de São Paulo, relaciona-se com as rochas do embasamento e com os sedimentos quaternários das áreas de inundação. A Bacia do Alto Tietê faz parte da Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos – UGRHI - 6 que se divide em 8 sistemas de abastecimento: Cantareira, Baixo Cotia, Alto Cotia, Guarapiranga, Rio Grande, Ribeirão da Estiva, Rio Claro e Alto Tietê.

A Bacia de São Paulo é constituída de dois grandes sistemas aquíferos distintos: um Sistema Aquífero Sedimentar (SAS) e Sistema Aquífero Cristalino (SAC). Com base nesta diferenciação, podem-se adotar as nomenclaturas e definições propostas por Hirata e Ferreira (2001) para denominar as unidades hidrogeológicas da área de estudo. A **Figura 05** apresenta mapa hidrogeológico da área de estudo.

O Sistema Aquífero Cristalino (SAC) está associado a granitos e rochas metamórficas do embasamento e relacionadas com o Complexo Embu, Grupo São Roque e Serra do Itaberaba.

Distinguindo em duas unidades de acordo com o comportamento hidrogeológico das rochas, uma das unidades está relacionada à associação de rochas granitóides e gnáissicas, sendo um aquífero livre, associadas às falhas e fraturas das rochas, possuindo vazões médias de $9,1 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ e capacidade específica de $0,2 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}.\text{m}^{-1}$ e a outra associação com rochas metassedimentares, de aquífero livre associadas também a falhas e fraturas da rocha, possuindo vazões de $17,5 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ e capacidade específica de $1,4 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}.\text{m}^{-1}$ segundo Cavalcanti (2002).

A água explotável pode ocorrer nas rochas cristalinas (falhas e fraturas) e da decomposição mecânica ou alteração parcial das rochas cristalinas, conhecida como manto de alteração, podendo ser distinguidos três graus de alteração da rocha cristalina: rocha resistente, semi-alterada, e alteração total. Portanto, pode ser observada uma parte inalterada, cuja água escoar somente nas descontinuidades rúpteis da rocha, e ou alterada, onde o escoamento ocorre nos interstícios da rocha intemperizada (CAVALCANTI, 2002).

De acordo com Hirata e Ferreira (2001) a Bacia Hidrográfica do Alto Tietê forma um aquífero de porosidade granular bastante heterogêneo, de natureza livre, com espessuras médias de 50 m. A outra unidade está situada abaixo do manto de intemperismo e conectada hidráulicamente com a mesma, sendo o Aquífero Cristalino propriamente dito, as águas circulam por descontinuidades rúpteis da rocha (fraturas e falhas abertas), de caráter livre a semi-livre e heterogêneo e anisotrópico.

Estudos realizados pelo DAEE (1975) na Grande São Paulo, indicaram que o aquífero cristalino principal está localizado a profundidades de 120 a 150 m.

Figura 05 – Mapa hidrogeológico da área de estudo. (Fonte: Cavalcanti, 2002).

No SAC na região de Mogi das Cruzes e suas vizinhanças, a produção de poços perfurados nesse apresenta capacidade específica média da ordem de $0,24 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ e a transmissividade está entre 0,4 e $14 \text{ m}^2 \cdot \text{dia}^{-1}$ e o coeficiente de armazenamento varia entre 0,5 e 5%, (DAEE, 1975).

A porosidade eficaz (S_y) é de 3% (SABESP-CEPAS, 1994). A condutividade hidráulica na porção intemperizada do SAC varia entre 1×10^{-3} e $1 \times 10^{-7} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ de acordo com a proximidade em relação à rocha sã (REBOUÇAS, 1992).

Outro sistema é o Sistema Aquífero Sedimentar (SAS) formado por sedimentos quaternários e terciários da Bacia de São Paulo, composto por depósitos sedimentares aluviais predominantemente areno-argilosos. Esse sistema ocupa planícies das principais drenagens da área, apresentando larguras irregulares de 200 a 1000 m, e espessura média da ordem de 7 m (CAVALCANTI, 2002). De acordo com DAEE (1975) o coeficiente de transmissividade está entre 15 e $70 \text{ m}^2 \cdot \text{dia}^{-1}$ e o coeficiente de armazenamento varia entre 2 e 10%.

4.4. Caracterização Geomorfológica

Do ponto de vista geomorfológico a área está inserida na extremidade leste do Planalto Paulistano, limitada a sudeste pelo Planalto Paraitinga/Paraibuna, que constituem parte das zonas que compõem a unidade morfoestrutural do Planalto Atlântico (ROSS; MOROZ, 1997). Nesta dissertação será usada a classificação adotada nos trabalhos de Cavalcanti (2002) e CCN (1997). A **Figura 06** exibe as unidades geomorfológicas presentes na área de estudo.

O padrão de drenagem da bacia do Biritiba-Mirim é alongado no sentido N-S, evidenciando forte controle pelas estruturas das rochas do embasamento cristalino associadas à Zona de Cisalhamento de Cubatão.

A zona da cabeceira do rio Biritiba-Mirim é constituída por relevo de morros, serras e montanhas com amplitudes em geral superiores a 100m e declividades médias a altas. No restante da bacia, na zona de baixo curso, predominam relevos de Colinas e Morrotes e Planícies Fluviais, com pequenas porções onde ocorrem relevos de Morrotes e Morros e Morrotes Paralelos, (PIRES NETO, 1992). Na **Fotografia 05** é possível visualizar a geomorfologia da área.

Ao longo das principais drenagens, a unidade geomorfológica presente é a de planície fluvial compreendendo terrenos baixos e inclinados em direção ao canal, associados a áreas alagadas e pantanosas, cujas altitudes variam de acordo com o relevo em que ocorrem (CCN, 1997).

Figura 06 – Unidades geomorfológicas presentes na área de estudo. Fonte: Cavalcanti (2002).

Os relevos de colinas e morrotes, com amplitudes de 30 a 75 m, vertentes com declividades baixas de 10 a 15% e altitudes variáveis de 780 a 800 m (CAVALCANTI, 2002). Consequentemente o tipo de relevo é muito favorável ao desenvolvimento da atividade agrícola, pois minimiza a ação do escoamento superficial que remove os nutrientes aplicados no solo bem como por encontrar-se na estrutura da unidade do Complexo Embu, cuja fertilidade do solo formado é mais significativa do que a do Complexo Costeiro.

Localmente ocorrem unidades intermediárias, descritas como morrotes paralelos e morrotes e morros, com menor expressão na área de estudo.

Os morrotes paralelos apresentam amplitudes de 40 a 90 m, vertentes com declividades de 23 a 50%, com topos estreitos, perfis de vertentes retilíneos, vales estreitos e encaixados com padrão de drenagem em treliça e paralelo de alta densidade (CAVALCANTI, 2002).

Os morrotes e morros apresentando amplitudes de 60 a 160 m, vertentes com declividades de 13 a 40%, formando topos amplos, convexos e forma de topos estreitos, sendo os vales estreitos e padrão de drenagem dentrítico e subparalelo, de média a alta densidade (CAVALCANTI, 2002).

Os relevos de Morros, Serras e montanhas apresentam amplitudes de 100 a 420 m, vertentes com declividades de 20 a 53% (CAVALCANTI, 2002).

Fotografia 05 - Vista geral em primeiro plano morrotes ao centro planície fluvial e ao fundo morrotes, morros, serras e montanhas. Visada para Sudeste.

4.5. Caracterização Pedológica

A caracterização pedológica foi realizada com base nas informações coletadas na bibliografia e por campanhas de campo em porções específicas da área. Segundo CCN (1997), a região do reservatório Biritiba-Mirim é carente de um mapeamento pedológico atualizado em escala que permita a obtenção de informações para descrição e análise detalhada dos recursos de solos, sendo encontrados na área de estudo os solos dos tipos Podzólico Vermelho-Amarelo, Latossolo Vermelho-Amarelo, Latossolo Vermelho-Escuro, Cambissolo e Glei Pouco Húmico.

O solo Podzólico Vermelho-Amarelo compreende solos minerais com horizonte B textural, não hidromórfico, com sequência de horizontes A, B e C, bem moderadamente drenados. São solos que apresentam um grande acúmulo de argila nas camadas superficiais, representado na **Fotografia 06**.

Os Latossolos são solos minerais, não hidromórficos, muito profundos a profundos, com avançado estágio de intemperização, com predominância de argilominerais. Os Latossolos Vermelho-Amarelo e Vermelho-Escuro se diferenciam em relação ao teor de hidróxido de ferro e consequentemente na coloração (**Fotografia 07**). O Latossolo Vermelho-Escuro apresenta maior concentração de hidróxido de ferro e coloração mais avermelhada (CCN, 1997)

Os Cambissolos são solos minerais com horizonte B câmbico, não hidromórficos, de caráter álico, textura argilosa e com ocorrência em relevos acidentado.

Os solos Glei Pouco Húmico são formados em áreas planas e topograficamente baixas, desenvolvendo-se em condições de umidade excessiva e deficiência de oxigenação, formando um horizonte superficial de coloração acinzentada (CCN, 1997) representada na **Fotografia 08**.

Fotografia 06 - Vista geral de um perfil de solo Podzólico.

Fotografia 07 - Vista Geral de corte de barranco com perfil de Latossolo, ricos em hidróxido de ferro.

Fotografia 08 - Solo Glei Pouco Húmico.

4.6. Uso e Ocupação do Solo

A bacia de drenagem situa-se sobre solos ricos em ferro e alumínio, destacando as atividades agrícolas, silvicultura, pastagens e capoeiras, com importante presença de formações florestais nativas (CAVALCANTI, 2002).

De acordo com CCN (1997), a bacia hidrográfica tem área de 75,49 km², sendo 9,36 km² da área composta por várzeas, 16,00 km² de atividade de silvicultura, 30,97 km² de ocupação rural densa, e de 19,16 km² de capoeira e pastagens (CAVALCANTI, 2002).

A área no entorno do reservatório é tipicamente rural, com atividades caracterizadas pela presença de minifúndios produtivos e mecanizados. A irrigação é feita principalmente por aspersão e na utilização de maquinarias e implementos agrícolas, sendo a principal atividade agrícola a horticultura, com produção de verduras. A atividade granjeira, merece destaque devido a sua extensão de área que ocupa (CAVALCANTI, 2002).

No entorno do reservatório ocorrem também remanescentes naturais de mata que dominam grande parte das planícies fluviais e se estendem às vertentes dos morrotes e morros que circundam os vales.

De acordo com o mapa de uso e ocupação do solo (**Figura 07**), feito por IPT (2005), através da interpretação de fotos aéreas, destaca-se a cobertura vegetal nativa de médio (**Fotografia 09**) e grande porte cobre a maior porção sudeste da área de estudo com a proximidade de grandes indústrias de produção de papel contribuindo com as áreas de reflorestamento (**Fotografia 10**).

A atividade agrícola é a principal atividade contaminante por meio de defensivos agrícolas (**Fotografia 11 e 12**), assim como a criação de aves (**Fotografia 13**) e suínos, podendo provocar a contaminação dos solos e das águas superficiais e subterrâneas (MONTEIRO, 2006).

As áreas com solo exposto são pouco pronunciadas na região próxima as obras de construção do dique do reservatório. As atividades comerciais são representadas por pequenas agro-indústrias, atividades pesqueiras e hotéis fazenda (MONTEIRO, 2006).

Fotografia 09 - Vista geral da vegetação remanescente natural (em segundo plano).

Fotografia 10 - Vista geral de área de reflorestamento. Cultivo de eucaliptos para a indústria de papel e celulose atividade agrícola no Complexo Costeiro.

Fotografia 11 - Vista geral de plantação de hortaliças. Exemplo de atividade hortifruti mais frequente na área de estudo.

Fotografia 12 - Vista geral de sítio com plantação de hortaliças. Exemplo de atividade hortifruti mais frequente na área de estudo.

Comparando dados obtidos pelo Levantamento Censitário de Unidades de Produção Agrícola do Estado de São Paulo - LUPA 95/96 e 07/08, percebe-se que houve diminuição da área com cultura perene de 243,8 para 232,4 ha. E aumento na área de cultura semi-perene e anual para cultura temporária de 769,2 e 1.100,9 para 2.031,5 ha, diminuição na área de pastagem de 1.508,0 para 1.360,4 ha, aumento na área de reflorestamento de 5.152,5 para 5.469,5 ha, a área de vegetação natural aumentou de 7.998,5 para 8.404,8 ha (LUPA, 2010).

Fotografia 13 - Vista geral de granja. Exemplo de atividade agro-avícola-econômica.

O produtor rural nessa área está aparentemente, mais consciente e vem utilizando práticas de conservação de solo, quando necessário aumentou de 1,56 para 16,7%, aumento na

realização de análise do solo de 1,78 para 10,4 %, com diminuição de uso de adubação mineral, utilizando a adubação orgânica e verde, com utilização de sementes melhoradas (LUPA, 2010).

Atualmente a área ao entorno do reservatório encontra-se em fase de desapropriação para que a água seja preservada (**Fotografia 14**). Através da observação da **Figura 08**, é possível perceber que ainda existem áreas para serem desapropriadas, e que já foram desapropriadas aproximadamente 6,65 km² (**Fotografia 15**). Abrangendo quase que totalmente o limite de Áreas de Preservação Permanente ao entorno do reservatório, de largura mínima, em projeção horizontal, medida a partir do nível máximo normal de 30m. Apesar de que em áreas rurais a APP é de cem metros, previsto pela Resolução CONAMA 302/02.

Fotografia 14 - Placa indicativa de proteção para preservação da Área do Reservatório.

Fotografia 15 - Casa desapropriada devido à elevação do nível d'água no seio do reservatório.

Figura 07 – Mapa de uso e ocupação do solo.(Fonte: Monteiro, 2006)

Figura 08 – Mapa de desapropriação. (Fonte: SILVA, 2010).

5. CARACTERIZAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO

5.1. Caracterização das Fontes Potencialmente Contaminantes

As principais fontes potenciais de contaminação das águas subterrâneas e do sedimento, segundo CETESB (2010), são: os lixões; aterros mal instalados e operados; acidentes com substâncias tóxicas; atividades inadequadas de armazenamento, manuseio e descarte de matérias primas, produtos, efluentes e resíduos em atividades industriais, como indústrias químicas, petroquímicas, metalúrgicas, eletroeletrônicas, alimentícias, galvanoplastias, curtumes, etc.; atividades minerárias que expõem o aquífero; sistemas de saneamento "*in situ*"; vazamento das redes coletoras de esgoto; o uso incorreto de defensivos agrícolas e fertilizantes; bem como a irrigação que pode provocar problemas de salinização ou aumentar a lixiviação de contaminantes para a água subterrânea; e outras fontes dispersas de poluição.

Para a área de estudo destacam-se duas possíveis fontes de contaminação do aquífero livre: atividades agrícolas e sistema de saneamento básico.

5.1.1. Atividades Agrícolas

As principais fontes antrópicas de metais no ambiente são fertilizantes, defensivos agrícolas, água de irrigação contaminada e queima de biomassa. Segundo Alloway *et al.* (1997) a agricultura constitui uma das mais importantes fontes não pontuais de poluição por metais. As principais fontes são:

- Impurezas em fertilizantes: Cd, Cr, Mo, Pb, U, V e Zn (por exemplo: Cd e U em fertilizantes fosfatados);
- Defensivos agrícolas: Cu, As, Hg, Pb, Mn e Zn (ex. Cu, Zn e Mn em fungicidas) (**Fotografia 16**);
- Dejetos de produção intensiva de porcos e aves (**Fotografia 17**): Cu, As e Zn.

Os defensivos agrícolas são substâncias ou misturas de substâncias químicas, introduzidas no ambiente com a finalidade de eliminar insetos, fungos e ervas daninhas, que prejudicam a agricultura. Esses produtos podem ser agrupados de diversas maneiras. É uma das mais utilizadas é a classificação segundo o grupo químico a que pertencem e o tipo de ação (natureza da praga controlada).

A classificação de defensivos agrícolas é de acordo com o mecanismo de ação sobre os organismos alvo a serem combatidos (HASSAL, 1982; FREIRE, 2005), estrutura química (FREIRE, 2005) e o grau de periculosidade (IBAMA, 1996; FREIRE, 2005).

Fotografia 16 - Detalhe de embalagem de defensivo agrícola.

Fotografia 17 - Vista geral de uma granja.

A periculosidade é a capacidade que um defensivo agrícola possui em produzir algum efeito danoso à saúde humana (FREIRE, 2005). Esse critério de classificação é em relação ao risco através de Dose Letal (DL_{50}), por via oral ou dérmica em ratos. O valor DL_{50} é uma estimativa da quantidade de defensivo agrícola de peso corporal ($mg.kg^{-1}$), requerido para matar 50% do grupo de animais em experimentação (OPAS, 1997). A **Tabela 02** apresenta a classificação dos defensivos agrícolas em função da periculosidade, obtida pela Organização Mundial de Saúde (OPAS, 1997) e citado por Freire (2005).

Na **Tabela 03** encontra-se a classificação dos defensivos agrícolas quanto a sua estrutura química, dividido em diversos grupos específicos por Larini (1999), e cada um desses grupos apresenta um radical comum e todos os compostos são derivados deste radical.

Tabela 02 - Classificação dos defensivos agrícolas em função da periculosidade.

DL ₅₀ para ratos (mg/kg de peso corporal)						
Classe		Faixa no Rótulo	Oral		Dérmica	
			Sólidos	Líquidos	Sólidos	Líquidos
I	Extremamente Tóxico	Vermelha	< 5	< 20	< 10	< 40
II	Altamente Tóxico	Amarela	5 - 50	20 - 200	10 - 100	40 - 400
III	Medianamente Tóxico	Azul	50 - 500	200 - 2000	100 - 1000	400 - 4000
IV	Pouco Tóxico	Verde	> 500	> 2000	> 1000	> 4000

Fonte: Adaptado de Freire (2005).

Quanto o alvo de ação pode ser classificado em inseticidas, herbicidas, fungicidas, acaricidas e antibacterianos, entre outros (HASSAL, 1982). Inseticidas para controle de insetos, larvas e formigas, fungicidas para combate aos fungos e herbicidas para combate a ervas daninha.

Quando os defensivos agrícolas são introduzidos nos recursos hídricos, superficiais ou subterrâneos, podem aparecer como destino final no solo e na água, eles atuam interativamente e qualquer ação que cause efeito adverso em um destes elementos afetará o outro (LOURENCETTI, *et al.*, 2007).

Tabela 03 - Algumas classes de defensivos agrícolas, seus usos e exemplos:

CLASSES	DEFENSIVOS AGRÍCOLAS	FINALIDADE
Acetanilídricos	Propanil, dimetenamida, atacloro	Herbicidas
Bipiridílicos	Paraquat, diquat	Herbicidas
Carbanatos	Carbaril, carbosulfan, carbofuran, metiocarb, pirimicard, fenoxicarb, dimetan, tiodicarb	Inseticidas
Carbamoiloxímicos	Aldicarb, metomil, oxamil, tiofanox, tirpate	Inseticidas
Ditiocarbanatos	Ferbam, thiram, maneb, zineb, mancozeb	Fungicidas
Imidazólicos	Benomil, carbendazin, tiabendazol, imazalil	Fungicidas
Organoclorados	Aldrin, isômeros do HCH, metoxiclor, mirex, DDT e isômeros, endossulfan, heptaclor	Inseticidas
Organoestânicos	Acetato e hidróxido de trifetil estanho	Fungicidas
Organofosforados	Acefato, metil azinfós, clorpirifós, bromofós, demeton, fenitrothion, malation, paration	Inseticidas
Organomercuriais	Cloreto de etilmercúrio, acetato de fenilmercúrio	Fungicidas
Piretróides	Aletrina, remetrina, premetrina, cipermetrina, fenvalerato, ciolatrina, deltametrina	Inseticidas
Pirimidínicos	Metirimol, etirimol, ciprodinil	Fungicidas
Tiocarbamatos	Bentiocarb, butilate, dialate, sulfate, trialate	Herbicidas

Fonte: Adaptado de Larini (1999).

O uso de defensivos agrícolas é considerado uma das atividades mais difíceis de ser avaliada uma vez que o comportamento é ainda pouco conhecido em subsuperfície e sua aplicação é ampla e efetuada em baixas concentrações. Embora a maior preocupação devido a essa atividade seja a contaminação por fertilizantes inorgânicos, principalmente nitrato, a literatura tem apresentado trabalhos que relatam a presença de diversas classes de defensivos agrícolas em água subterrânea (LOURENCETTI, *et al.*, 2007).

A utilização de defensivos agrícolas e fertilizantes podem contaminar os recursos hídricos. Na produção de hortaliças e legumes a contaminação da água é de alto potencial e na produção de frutas e flores é de médio potencial, já para as plantas ornamentais e eucaliptos tem baixo potencial (ANDRADE e ARTIGIANI, 2003).

O processo natural que governa a velocidade e o transporte dos defensivos agrícolas no ambiente pode ser agrupado nas seguintes categorias: lixiviação, volatilização, degradação, sorção e absorção pelas plantas (**Figura 09**). A absorção pela planta é geralmente o menor componente. A perda por volatilização ocorre a partir das partículas do solo, da planta e da umidade do solo. Os defensivos agrícolas podem ser degradados no solo por processos microbiológicos ou químicos, produzindo metabólitos e compostos mais simples, como amônia e dióxido de carbono (LOURENCETTI, *et al.*, 2007).

Vários fatores estão relacionados com a interação dos defensivos agrícolas com os constituintes do solo, estrutura molecular, textura do solo, acidez, temperatura, solubilidade e hidrofobicidade da matéria orgânica são alguns dos fatores mais importantes que influenciam a adsorção de uma substância. A adsorção rege os mecanismos de biodisponibilidade e movimentação dos defensivos nos solos e está diretamente relacionada com o potencial de degradação e lixiviação de um poluente (DORES; DE-LAMONICA, 1999).

Figura 09 - Processos de transporte e transformação nos vários compartimentos ambientais. (Fonte: Abreu, 2008).

É importante ressaltar que o entendimento da poluição de águas subterrâneas por defensivos agrícolas requer o conhecimento da relação entre os seguintes fatores: uso e características do solo, clima, propriedades do aquífero e propriedades intrínsecas do defensivo (LOURENCETTI, *et al.*, 2007).

Em estudos anteriores os metais potencialmente tóxicos ocorrem naturalmente em sistemas fluviais provenientes principalmente através dos minerais constituintes de rochas e por processos geoquímicos advindos do intemperismo e encontrados em diversas concentrações nas diferentes camadas superficiais em sedimentos e solos (FADIGAS *et al.*, 2002).

Contudo a concentração de metais é influenciada por outros fatores como o teor e a composição da fração argila, matéria orgânica e as condições físico-químicas (BARONA e ROMERO, 1996). E estes podem permanecer por anos complexados em sedimentos, sendo liberados lentamente devido às variações das condições físico-químicas do meio.

A CETESB monitora a qualidade da água nas Bacias Hidrográficas do Estado de São Paulo desde 1974, com 154 pontos de monitoramento, mas não contempla os principais defensivos agrícolas comercializados no país.

5.1.2. Sistema de Saneamento Básico

De acordo com o censo do IBGE (1991), apenas 28,1% do total de 4.154 domicílios cadastrados no município de Biritiba-Mirim encontram-se ligados à rede geral de esgotos, sendo estes lançados *in natura* em cursos d'água. Consequentemente, a principal alternativa de tratamento de esgotos na área rural é a utilização das fossas secas seguidas de fossas sépticas como observado nas visitas de campo.

Segundo dados do relatório da FUSP (2009) mostra a situação geral de Abastecimento de água, coleta de Esgotos e Destino de Lixo na região de Biritiba-Mirim e Mogi das Cruzes apresentada na **Tabela 04**.

Tabela 04 - Situação Geral de Abastecimento de Água, Coleta de Esgotos e Destino do Lixo

Municípios	Total de Domicílios	Forma de abastecimento de água				Coleta de Esgotos			Destino do lixo		
		Rede geral	%	Poço ou nascente	Outra	Rede geral	%	Outra	Coletado	%	Outro destino
Biritiba-Mirim	6371	3861	61	2421	89	2358	37	4013	5094	80	1277
Mogi das Cruzes	98965	97160	98	609	1196	74664	75	24301	98600	100	365

Fonte: FUSP, 2009.

O sistema de abastecimento de água nos setores censitários predominantemente rurais, 96% dos domicílios utiliza poços (**Fotografias 18 e 19**) ou nascentes, como forma de abastecimento sendo estatísticas do censo de 1991 (IBGE, 1991).

Estudos realizados pelo CONSÓRCIO HIDROPLAN (1995), concluíram que as águas subterrâneas representam um importante recurso na região, para o abastecimento parcial do município de Biritiba-Mirim.

O sistema de abastecimento de água nos setores rurais é precário de infra-estrutura, utilizando de poços e ou nascentes como forma de abastecimento e em relação ao esgotamento sanitário nesta mesma área, a maioria não conta com serviço de coleta de esgotos, tendo como principal alternativa o emprego de fossas secas, seguido pelo uso de fossas sépticas (CAVALCANTI, 2002).

Fotografia 18 - Vista geral de um poço cacimba utilizado para consumo humano.

Fotografia 19 - Vista geral de um poço cacimba utilizado para consumo humano.

E outras fontes em situações que não ocorrem fiscalização: como uso de máquinas e má destinação de lixo doméstico (**Fotografias 20 e 21**).

Fotografia 20 - Uso de máquinas para bombear a água para irrigação, sem proteção e contenção de vazamento de óleos.

Fotografia 21 - Lixo doméstico sem a devida destinação.

Objetivando a caracterização da contaminação, Monteiro (2006) levantou os principais defensivos agrícolas, entrevistando os agricultores sediados na área de estudo e consultando lojas especializadas no comércio de produtos agrícolas e na Casa de Agricultura do município de Biritiba-Mirim (**Tabela 05**).

O Paraquat é o defensivo mais perigoso entre os mais utilizados na área de estudo. A solubilidade é de 620.000 mg.L⁻¹ (a 20°C) (ANVISA, 2009), porém apresenta baixa mobilidade devido a sua capacidade de retenção no solo ($K_{oc} = 1.000.000 \text{ mg.L}^{-1}$) (ANVISA, 2009), e longo período de meia-vida DT₅₀ solo 3.000 dias (ANVISA, 2009). A solubilidade elevada do Paraquat não implica maior mobilidade no solo devido a sua elevada capacidade de retenção ao solo (ANVISA, 2009), Glifosato também tem uma grande adsorção junto ao solo ($K_{oc} = 21.699 \text{ mg.L}^{-1}$) e solubilidade de 10.500 mg.L⁻¹, entretanto tem um tempo de meia-vida relativamente curto (12 dias) (ANVISA, 2009). O Mancozeb tem solubilidade baixa de 6,2 mg.L⁻¹ e meia vida de 0,1 dia e adsorção no solo de 998 mg.L⁻¹ (ANVISA, 2009). O Karate (Lambda-cialatrina) são pouco solúveis em água ($S = 0,005 \text{ mg.L}^{-1}$), e o tempo de meia vida de 25 dias (ANVISA, 2009). O Sumilex (Procimidona), segundo Hornsby (1995) é o menos perigoso entre os pesticidas mais utilizados na área de estudo. Ele possui o menor tempo de meia-vida (sete dias) e solubilidade baixa de 4.05 mg.L⁻¹. O **Anexo 1** fornece maiores informações sobre os defensivos agrícolas mais utilizados na área de estudo.

Para discutir o risco potencial de contaminação de águas subterrâneas, foram usados o critério de *screening* da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos – EPA (COHEN *et al.*, 1995) e o índice de *Groundwater Ubiquity Score* (GUS), estabelecido por Gustafson (1989).

O método de *screening* sugerido pela EPA na análise preliminar de riscos de contaminação de águas subterrâneas considera os seguintes critérios:

- Solubilidade em água (S) > 30 mg.L⁻¹;
- Coeficiente de adsorção à matéria orgânica do solo (K_{oc}) < 300 – 500 mL.g⁻¹;
- Constante da Lei de Henry (KH) < 10-2 Pa.m³.mol⁻¹;
- Especiação (Esp): negativamente carregado a pH normal do ambiente (5 a 8);
- Meia-vida no solo > 14 a 21 dias;
- Meia-vida na água > 175 dias;

De acordo com essas propriedades, os defensivos agrícolas que se enquadram nesses critérios são considerados de alto potencial contaminante. Além disso, algumas condições ambientais favorecem a percolação no solo: pluviosidade anual > 250 mm, aquífero não

confinado e solo: poroso (LOURENCETTI, 2007). No entanto, esses dados sobre condições ambientais não foram utilizados nas análises dos resultados.

O índice GUS é calculado por meio dos valores de meia-vida do composto no solo ($DT_{50\text{solo}}$) e do coeficiente de adsorção à matéria orgânica do solo (K_{oc}), não se levando em consideração outras propriedades, como solubilidade em água. Pode ser obtido através da Equação: $GUS = \log (DT_{50\text{solo}}) \times (4 - \log K_{oc})$.

As faixas de classificação dos compostos de acordo com sua tendência à lixiviação são: $GUS < 1,8$: não sofre lixiviação; $1,8 < GUS < 2,8$: faixa de transição; $GUS > 2,8$: provável lixiviação.

A avaliação do potencial de lixiviação depende exclusivamente das características dos defensivos agrícolas, do solo, clima e dos fatores de manejo (Filizola et. al., 2002).

Através das metodologias GUS e EPA Dores *et al.* (2001) concluíram que o Lambda-cialotrina, e Mancozeb não contaminam a água subterrânea já Glifosato é considerado um contaminante em potencial, para a ANVISA (2009) o Paraquat tem um intermediário potencial de contaminação.

A utilização de alguns defensivos não é autorizada pela ANVISA, como no caso de Lambda-cialotrina e Procimidona.

Tabela 05 - Relação dos defensivos agrícolas mais utilizados na área de estudo.

Nome Comercial	Ingrediente Ativo	Grupo Químico	Fórmula Bruta	Classe
Glifosato	Glifosato	Glicina substituída	$C_3H_8NO_5P$	Herbicida
Mancozeb	Mancozebe	Alquilenobis (ditiocarbamato)	$(C_4H_6N_2S_4Mn)_x.(Zn)_y$	Fungicida
Karate	Lambda-cialotrina	Piretróide	$C_{23}H_{19}ClF_3NO_3$	Inseticida
Sumilex	Procimidona	Dicarboximida	$C_{13}H_{11}Cl_2NO_2$	Fungicida
Paraquat	S/ INFO	S/INFO	$C_{23}H_{42}ClN$	Fungicida

6. ÁREA DE ESTUDO

A escolha da área piloto para o desenvolvimento desta pesquisa decorreu, principalmente, da presença da atividade agrícola e do uso de defensivos agrícolas serem um fator preocupante em áreas próximas a este reservatório, podendo provocar a contaminação da água e solo, uma vez que parte da água do reservatório é utilizada para abastecimento público da região leste da RMSP e pode trazer sérios riscos à saúde humana.

Os municípios de Biritiba-Mirim e Mogi das Cruzes fazem parte da APA criada com o objetivo de proteção de várzeas localizadas na planície fluvial do rio Tietê. A várzea exerce função reguladora das cheias do rio, minimizando as enchentes nas regiões urbanizadas e rurais dos municípios.

Apesar de todas as medidas preventivas visando não comprometer a qualidade da água desse reservatório, deve-se sempre monitorar a qualidade da água dos reservatórios, assim sendo, é necessária uma análise geoquímica completa da área do reservatório para determinar se há contaminação por substâncias e compostos oriundos da atividade agrícola.

Assim sendo, foi escolhida como área piloto para o desenvolvimento dessa pesquisa, a bacia de drenagem compreendida pelo médio e alto curso do rio Biritiba-Mirim. A barragem de Biritiba-Mirim é uma das obras integrantes do Sistema Produtor Alto Tietê (SPAT), representando sistema integrado de obras hidráulicas já parcialmente implantadas.

O SPAT faz parte da Área de Proteção de Mananciais da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), somando ao todo 1.196 km², englobando as cabeceiras do rio Tietê e seus afluentes, sendo objeto de severas restrições ao uso e ocupação do solo (CCN, 1997).

Fazem parte integrante do SPAT as barragens de Ponte Nova, Biritiba-Mirim, Jundiaí, Taiaçupeba, Paraitinga, canal de interligação Jundiaí/Taiaçupeba, sistema de interligação Tietê/Biritiba, Biritiba/Jundiaí e Dique Provisório de Biritiba, ver **Figura 10**.

6.1. Localização

A área de estudo situa-se no extremo leste da bacia do alto curso do rio Tietê, entre as coordenadas UTM aproximadas 7.380 km N e 7.400 km N, e 380 km E e 420 km E. Encontra-se inserida na RMSP e abrange áreas dos municípios de Biritiba-Mirim e Mogi das Cruzes e faz parte da UGRHI 6 – Alto Tietê.

O reservatório de Biritiba-Mirim está localizado no rio Biritiba-Mirim, que é afluente da margem esquerda do rio Tietê e constitui divisa entre os municípios de Mogi das Cruzes e Biritiba-Mirim, compondo uma bacia de drenagem de aproximadamente 75 km², com capacidade máxima de $34,4 \times 10^6$ m³.

O acesso à área de estudo, a partir de São Paulo, pode ser feito pela rodovia Ayrton Senna (SP - 70), seguida pela Rodovia Pedro Eroles (SP - 88), até o município de Biritiba-Mirim (**Figura 11**).

Fonte: modificado de <http://maps.google.com.br>

Figura 11 – Localização da área de estudo.

6.2. História e Evolução da Agricultura na Região

No início do século XVII os índios representavam a possibilidade de renda e eram comercializados pelos Bandeirantes na região. Os primeiros colonos liderados por Gaspar Vaz construiu a capela de Santa Ana em Cruzes de Mogi em 1611.

Nesta época o governador da repartição sul da colônia, nomeado por Portugal, Francisco de Souza, promoveu a ocupação da agricultura para a produção de trigo e criação de gado na região, voltada para os mercados localizados no litoral sudeste: Santos, São Vicente e Rio de Janeiro. Porém a atividade econômica mais rentável era o comércio de indígenas que era mão de obra para a agricultura.

No século XVIII a região de Mogi das Cruzes tornou-se um ponto de cruzamento de rotas de tropeiros e exploradores em busca do ouro no Brasil, dando início ao uso de mão de obra escrava africana.

Entre 1750 e 1777 o Marques de Pombal incentiva a produção de algodão e cana de açúcar na Capitania de São Paulo. Mas com o início do século XIX a produção de algodão norte americana fez com que a cultura em Mogi das Cruzes tivesse curta ascensão.

Na metade do século XIX, o café era cultivado no Vale do Paraíba e em Mogi das Cruzes, sendo que em 1855 ocupava o 13º lugar entre os municípios que exportavam café.

Apesar da economia da policultura pouco desenvolvida em 1875 com a inauguração da linha de trem do trecho de São Paulo à Mogi que ligaria São Paulo ao Rio de Janeiro, fez com que ao longo da linha de trem desenvolvem-se bairros urbanos devido à facilidade de acesso entre os grandes centros de São Paulo e Rio de Janeiro.

No início do século XX com a emancipação dos municípios de Salesópolis e Biritiba-Mirim a região passou a atrair pessoas por volta de 1820 porque segundo a tradição existia uma menina com dons especiais de fazer profecias, multiplicar os alimentos e curar as pessoas de fé. Com sua morte aos dez anos atraiu cada vez mais pessoas para a região. Em 1873 é fundado o povoado, em 1892 foi criado o Distrito Policial de Biritiba-Mirim e em 1963 obteve a emancipação de Mogi das Cruzes até então fazendo parte de Mogi das Cruzes.

No início do século XIX o lugarejo de Biritiba-Mirim serviu como um ponto de reabastecimento de tropeiros que seguiam a rota Litoral/Minas. Nesta época a agricultura era de subsistência, os primeiros agricultores da região eram de origem espanhola.

A primeira família japonesa, os Takebe, chega em 1929 junto com outras famílias ocupando as terras com a cultura da batata.

A partir do século XX o município sediava a Fazenda e Granja Hiroy considerado neste período como referência local e regional na produção leiteira mecanizada. No final dos anos 50 a administração da fazenda iniciou o processo de arrendamento devido ao declínio da produção de leite, iniciando a produção de hortaliças que predomina hoje na região.

6.3. A Relevância da Agricultura

A região abastece 35% do mercado de hortifrutigranjeiros e flores do Estado de São Paulo e 5% do Estado do Rio de Janeiro com produtos como alface, caqui, flores, cogumelo e nêspera.

A área de reflorestamentos ocupada principalmente por eucaliptos é devido à instalação de indústrias de papel e celulose próximos à região.

Assim como a grande expressão da mata nativa, devido à preservação pelo tipo de ocupação do solo e da legislação de proteção de mananciais.

Em Mogi das Cruzes destaca-se o cultivo de caqui, eucaliptos, alface, repolho, brócolis, milho, couve-flor, abóbora, pimentão entre outros legumes e hortaliças (LUPA – 1995/96).

E em Biritiba-Mirim destaca-se a produção de alface, eucalipto, repolho, milho, beterraba, cenoura, couve-flor, brócolis entre outros produtos (LUPA – 1995/96).

O desenvolvimento agrícola da região está relacionado à presença da comunidade japonesa a partir do século XX devido à superpopulação no país o governo japonês estimulou a saída temporária em busca de novos locais para obter melhores perspectivas e neste mesmo momento o governo brasileiro tinha interesse na mão de obra para a expansão do café no interior do estado de São Paulo, mas que devido à diferença de cultura oriente/ocidente os recursos foram acumulados e os imigrantes foram em busca de terras a venda.

Surgindo assim a Cooperativa Agrícola Japonesa de Mogi das Cruzes para atender os interesses em manter e transferir sua cultura e tradição aos descendentes nascidos no Brasil. A Cooperativa Agrícola a fim de intermediar a venda de produtos, e a Casa de Agropecuárias para o comércio de insumos e utensílios agrícolas. A CATI – Coordenadoria de Assistência Técnica Integral órgão da Secretaria de Agricultura e Abastecimento do Governo do Estado de São Paulo para atender aos produtores rurais. E os Sindicatos Rurais e Associações dos Agricultores para auxiliar na produção.

7. MATERIAIS E MÉTODOS

7.1. Levantamentos de Dados Existentes/Coleta de Amostras e Medição de Variáveis em Campo

7.1.1. Rede de Monitoramento

A área de estudo atualmente possui uma rede de 28 piezômetros instalados e 64 poços do tipo cacimba cadastrados para monitoramento e amostragem de água subterrânea. Essa base serviu de apoio para a construção e montagem da investigação que culmina com essa dissertação, tanto na parte de análise de uso e ocupação do solo como nos resultados obtidos do ponto de vista químico e geoquímico.

A disponibilização da rede de monitoramento no entorno do reservatório de Biritiba permite efetuar medições do nível da água subterrânea a serem utilizadas para o melhor conhecimento e acompanhamento do aquífero freático e foi possível coletar amostras de água subterrânea para caracterização geoquímica. No entanto, considerando que a análise desses diversos poços implicaria em um custo extraordinário de análises químicas, foram eleitos 19 poços considerados representativos de influência por área, o que viabilizou financeiramente a investigação.

7.1.2. Seleção dos Pontos de Amostragem

A seleção de pontos de amostragem de água subterrânea foi realizada seguindo os propósitos de distribuição dos pontos ao longo da área de estudo, de forma a obter dados químicos em toda área de estudo incluindo os poços com comprovado uso de defensivos agrícolas. A relação de poços amostrados está apresentada na **Tabela 06**. Em locais onde comprovadamente não há o uso de defensivos agrícolas serão referenciados como brancos no contexto das análises químicas, assim como a análise dos fluxos de águas subterrâneas e da potenciometria da área de estudo também foi levada em consideração para a seleção dos pontos de amostragem.

A decisão baseou-se no constituinte químico utilizado nos principais defensivos agrícolas na região. E outros fatores relevantes para a escolha dos elementos químicos analisados, foram os efeitos desses na saúde humana e a frequência com que foram detectados e suas respectivas concentrações.

7.1.3. Medição de Parâmetros Físico-químicos da Água Subterrânea

Durante as campanhas de amostragens, foram realizadas medidas dos seguintes parâmetros físico-químicos da água subterrânea: Temperatura, pH e Condutividade Elétrica (CE).

Para a obtenção dessas medidas, foi coletada água dos poços utilizando bailer de polietileno esterilizado e descartável, sendo a água armazenada em recipiente de polietileno. Foi utilizado termômetro digital de mercúrio para a obtenção da temperatura da água. Segundo Ishimine (2002), a temperatura não é uma característica química do sistema, mas influência em muitas propriedades químicas.

Tabela 06 - Relação de poços amostrados e os parâmetros analisados quimicamente. (Monteiro, 2006)

ANÁLISE QUÍMICA		
POÇOS	CATIONS	ÂNIONS
BM-01	X	X
BM-06	X	
BM-10A	X	X
BM-13	X	
BM-17	X	X
BM-19	X	X
BM-27	X	
BM-31A	X	
BM-36	X	
BM-39	X	
BM-42	X	
BM-44A		X
BM-47	X	X
BM-51	X	X
BM-55	X	
BM-56	X	X
BM-58	X	X
BM-64	X	X
BPZ-21	X	X

Os valores de pH e CE foram obtidos com um equipamento da marca Digimed, previamente calibrado com soluções padrão nos laboratórios do CEPAS – Centro de Pesquisas de Águas Subterrâneas. A obtenção do pH é muito importante, pois esse interfere nas propriedades geoquímicas do meio estudado, o pH por exemplo pode interferir na maior solubilidade em água de um composto ou também na adsorção do mesmo. A condutividade elétrica indica a presença de sais dissolvidos na água, sendo interessante a sua determinação para um estudo hidrogeoquímico.

7.1.4. Análises Químicas de Água Subterrânea

As amostras de água subterrânea foram encaminhadas para análise química visando à determinação dos cátions boro (B), cálcio (Ca), cobre (Cu), manganês (Mn), fósforo (P), selênio (Se), zinco (Zn) e potássio (K) e dos ânions cloreto (Cl^-), fluoreto (F^-) e nitrato (NO_3^-). As análises de Cu, Zn, Mn, Se, B, K, P e Ca foram realizadas no Laboratório de Análises Químicas Inorgânicas (LAQI) do IPT utilizando a técnica de Espectrometria de Emissão Atômica com plasma de Argônio. As análises de F^- , Cl^- e NO_3^- foram realizadas no Laboratório Analytical Technology Serviços Analíticos e Ambientais Ltda., utilizando a técnica de Cromatografia Iônica.

7.1.5. Amostragem de Água Subterrânea

A coleta de água subterrânea foi executada nas datas de 16/10/2006 e 19/10/2006 pelo Monteiro (2006), em convênio que incluiu a participação do IPT na análise do fluxo de águas subterrâneas regionais. Tal ação seguiu os procedimentos descritos no manual da CETESB (1987) A **Figura 12** apresenta o mapa da localização dos poços amostrados.

Antes de ter início o processo de amostragem foi providenciado o esgotamento dos poços selecionados para a amostragem, pois, deseja-se amostrar a água que provem da formação geológica.

Para a análise de elementos químicos analisados foram adotados procedimentos que evitam qualquer interferência no resultado das análises químicas. A coleta da água foi realizada com o uso de bailer de polietileno esterilizado e descartável.

A água coletada foi transferida para seringas descartáveis e esterilizadas, com capacidade para 60 ml, com filtros millipore de 0,80 μm , 0,45 μm e 0,22 μm .

Em seguida as amostras foram acondicionadas em frascos de polietileno opacos com tampa rosqueável do mesmo material. As amostras de cátions foram aciduladas com ácido nítrico (HNO_3) até atingirem pH com valor próximo a 2 evitando assim a precipitação de alguns compostos suscetíveis a esse processo de precipitação após a coleta.

Figura 12 – Mapa de localização dos pontos amostrados. (Fonte: Monteiro, 2006).

O acondicionamento e a preservação das amostras seguiram as recomendações de APHA (1995) e NBR 9898 (ABNT, 1987).

Após o fechamento dos frascos as amostras foram devidamente identificadas acondicionadas em recipiente térmico e mantidas em temperatura baixa ($4^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$). A refrigeração das amostras inibe a ocorrência de processos biológicos que podem provocar alterações no resultado das análises químicas.

Os resultados foram comparados com os padrões de potabilidade estabelecidos pela Portaria 518/CONAMA do Ministério da Saúde, CETESB (2005) e CONAMA 396/2008 para comparação dos resultados da qualidade e potabilidade da água usada para consumo humano na região.

Através de levantamentos sobre o uso de defensivos agrícolas na região foi feita uma avaliação preliminar, através da obtenção de dados como: características dos defensivos agrícolas, propriedades físico-químicos, classe, princípio ativo, pressão de vapor, solubilidade em água, período de meia vida, etc.

8. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A etapa inicial da avaliação dos resultados envolveu a montagem dos bancos de dados originais, obtidos com a análise de múltiplos parâmetros nos diferentes compartimentos ambientais na água subterrânea.

8.1. Água

8.1.1 Parâmetros Determinados *in situ*

Os resultados de pH, obtidos *in situ* durante as campanhas de amostragens, variam na faixa de 5,05 a 7,05. Os resultados dos parâmetros físico-químicos da água encontram-se na **Tabela 07**.

Os valores de pH dos poços BM-06, BM-13, BM-17, BM-19, BM-27, BM-39, BM-47, BM-55, BM-56, BM-58 e BPZ-21, apresentam-se abaixo da faixa estabelecida pelo CONAMA 396/05 e da Portaria nº 518.

Tabela 07 - Análises dos parâmetros *in situ*.

POÇO	DATA	HORA	pH	CE ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	Tº ÁGUA (°C)
BM-01	06/10/2006	17:10	6,60	48,40	19,3
BM-06	06/10/2006	17:40	5,80	92,40	19,0
BM-10 A	19/10/2006	09:40	7,05	123,40	20,1
BM-13	19/10/2006	10:00	5,45	51,80	20,2
BM-17	19/10/2006	10:30	5,05	141,40	20,0
BM-19	19/10/2006	11:20	5,75	101,40	20,2
BM-27	06/10/2006	10:24	5,70	91,40	19,2
BM-31A	06/10/2006	14:05	6,40	85,20	20,1
BM-36	06/10/2006	11:00	6,10	53,80	19,6
BM-39	06/10/2006	15:20	5,90	109,30	21,0
BM-42	06/10/2006	15:50	6,00	73,50	20,3
BM-44 A	17/10/2006	10:15	6,45	88,40	20,7
BM-47	17/10/2006	09:30	5,90	66,40	20,1
BM-51	17/10/2006	08:40	6,10	36,20	19,7
BM-55	19/10/2006	14:30	5,15	115,20	19,8
BM-56	17/10/2006	13:20	5,35	63,40	20,0
BM-58	17/10/2006	11:20	5,75	58,60	19,9
BM-64	06/10/2006	16:30	6,20	123,20	19,9
BPZ-21	17/10/2006	10:50	5,95	53,20	20,4

Os valores de CE, obtidos *in situ* durante as campanhas de amostragens, variam na faixa de 48,4 a 141,4 $\mu\text{S.cm}^{-1}$. Em alguns poços (BM-10A, BM-17, BM-19, BM-39, BM-55 e

BM-64) os valores estão acima de $100 \mu\text{S.cm}^{-1}$ indicando ambiente com possível impacto (CETESB, 2009). Esses valores demonstram os efeitos de adições de algum tipo de contaminação provavelmente de material de esgoto doméstico *in natura*.

Segundo CETESB (2010) as concentrações dos metais na água ocorre devido à presença de fontes potenciais de contaminação: atividades industriais, agrícolas e de lançamentos de esgotos domésticos entre outros. Carvalho *et al.* (2006), demonstram que um dos fatores que contribui para a degradação da qualidade da água é a forma de utilização do solo pela agricultura.

Os valores de concentrações dos elementos: manganês, fluoreto e nitrato estão acima dos valores estabelecidos pelas legislações e estão em destaque na cor vermelha na **Tabela 08**.

Nas amostras de água subterrânea o manganês apresentou valores de concentração acima do **Valor Máximo Permitido** (VMP) para os poços BM-01, BM-10A, BM-36, BM-58 e BM-64. Os valores anômalos de manganês nos poços BM-01 e BM-36 muito provavelmente estão relacionado com as anomalias relacionadas à composição química de uma parcela de rochas do Complexo Embu (MELLO JUNIOR, 1998). No poço BM-64, o valor muito elevado, pode ser resultado da contaminação pelo uso de defensivos agrícolas, assim como no caso do BM-10A e BM-58.

O fluoreto apresentou valores acima do VMP no poço BM-58, indicando contaminação possivelmente associada ao uso de defensivos agrícolas, uma vez que o flúor está presente na fórmula de inseticidas como o Karate (Lambda-cialatrina) utilizado como defensivo agrícola.

Para o nitrato os valores de concentração ultrapassam os VMP nos poços BM-17, BM-58 e BM-64. O nitrato está presente na fórmula química dos defensivos agrícolas mais utilizados na área de estudo (Glifosato, Mancozeb, Karate, Sumilex e Baraquat). Mas também pode ser indicativo de comprometimento destas águas por contato com descargas residuais associadas à atividade humana. No poço BM-17 não foram encontrados indícios de utilização de defensivos agrícolas, o valor de concentração do nitrato possivelmente está associado a fatores antrópicos de precários cuidados com higiene no local.

Avaliando-se as concentrações dos elementos metálicos e iônicos obtidas pelas técnicas aqui apresentadas verificou-se que alguns valores ficaram abaixo do limite de determinação da metodologia aplicada (B, Cu, P, Se e Zn) em alguns poços. Nestes casos estes valores não detectados indicam que sua concentração é bastante baixa.

Tabela 08 - Concentrações (mg.L⁻¹) dos elementos nas amostras de água subterrânea coletadas por Monteiro (2006)

Poços	Concentração (mg.L ⁻¹)										
	B	Ca	Cu	Mn	P	Se	Zn	K	Cloreto	Fluoreto	Nitrato
BM-01	<0,1	12,0	<0,05	0,17	<0,1	<0,1	<0,05	0,79	2,93	-	-
BM-06	<0,1	8,2	<0,05	0,09	<0,1	<0,1	<0,05	3,60	-	-	-
BM-10A	<0,1	14,6	<0,05	0,16	<0,1	<0,1	<0,05	4,67	7,82	1,15	1,72
BM-13	<0,1	8,6	<0,05	<0,02	<0,1	<0,1	<0,05	1,13	-	-	-
BM-17	<0,1	10,5	<0,05	0,03	<0,1	<0,1	<0,05	8,30	17,6	-	34
BM-19	<0,1	11,7	<0,05	0,02	<0,1	<0,1	<0,05	2,24	-	-	-
BM-27	<0,1	8,5	<0,05	0,07	<0,1	<0,1	<0,05	4,74	-	-	-
BM-31A	<0,1	13,7	<0,05	<0,02	<0,1	<0,1	<0,05	5,5	-	-	-
BM-36	<0,1	5,0	<0,05	0,13	<0,1	<0,1	<0,05	1,91	-	-	-
BM-39	<0,1	18,5	<0,05	0,05	<0,1	<0,1	<0,05	5,7	-	-	-
BM-42	<0,1	7,4	<0,05	<0,02	<0,1	<0,1	<0,05	3,71	-	-	-
BM-47	<0,1	8,2	<0,05	<0,02	<0,1	<0,1	<0,05	1,51	7,82	0,61	6,06
BM-51	<0,1	1,6	<0,05	<0,02	<0,1	<0,1	<0,05	0,86	7,82	0,61	3,11
BM-55	<0,1	11,9	<0,05	0,04	<0,1	<0,1	<0,05	5,16	-	-	-
BM-56	<0,1	11,8	<0,05	<0,02	<0,1	<0,1	<0,05	0,95	6,36	-	3,63
BM-58	<0,1	6,7	<0,05	0,22	<0,1	<0,1	<0,05	1,38	12,7	1,71	13
BM-64	<0,1	2,7	<0,05	0,49	<0,1	<0,1	<0,05	2,84	12,7	0,82	23
BPZ-21	<0,1	5,6	<0,05	0,08	<0,1	<0,1	0,06	3,05	4,9	-	2,07
valores orientadores	0,5 ⁽³⁾	-	2 ^(1,2,3)	0,1 ⁽³⁾	-	0,01 ^(1,2,3)	5 ^(1,2,3)	-	250 ^(2,3)	1,5 ⁽³⁾	10 ⁽³⁾
(1) Valor de Intervenção para água subterrânea - CETESB (2005)											
(2) Valor Máximo Permitido - Portaria do MS Nº 518/2004 - Potabilidade											
(3) Valor Máximo Permitido para águas doces subterrâneas - RESOLUÇÃO CONAMA 396/2008											

Os limites máximos estabelecidos para Ca é de 25mg/100 ml e de K é de 50mg/100 ml – CETESB (2005).

8.1.2. Elementos Analisados na Água Subterrânea

Os elementos analisados tanto na água subterrânea são Mn, Cu, Zn, Ca e K.

Para a água subterrânea os valores de Ca oscilam entre 1,6 a 18,5 mg.L⁻¹, Cu < 0,05 mg.L⁻¹, Mn < 0,02 a 0,49 mg.L⁻¹, Zn < 0,05 e 0,06 mg.L⁻¹ e K de 0,79 a 8,30 mg.L⁻¹. Esses valores podem ser considerados baixos se comparados ao sedimento, pois os metais estão dissolvidos na água.

A análise do comportamento das concentrações obtidas tanto em água subterrânea, quanto na coluna de sedimentos, foram extraídas diretamente da observação dessas concentrações e seus respectivos valores orientadores aqui considerados.

A avaliação das concentrações dos compostos analisados na água subterrânea em comparação aos valores de concentrações de metais no sedimento do reservatório permitiu o estabelecimento de um paralelo entre esses resultados obtidos e as fontes e causas da contaminação em relação à toxicidade dos elementos analisados. Como também, a apresentação dos aspectos positivos da desapropriação próxima a área de influência do reservatório, controlando as fontes de poluição e a eficiência de ações mitigadoras, adotadas com o propósito de reduzir, controlar ou mesmo eliminar as fontes de comprometimento ambiental do reservatório.

Conforme observado nas diversas tabelas e diagramas anteriormente apresentados identifica-se que o elemento manganês exibe concentrações acima do VMP nos poços BM-01, BM-10A, BM-36, BM-58 e BM-64. A origem e fonte dessa elevada concentração, no entanto, pode ter duas explicações: a contaminação pode ser proveniente da degradação de variedade de rochas do Complexo Embu, sendo assim de origem geogênica, ou provinda da ação de adubação nas áreas agricultáveis do entorno do reservatório. No entanto, ambas as hipóteses não podem ser confirmadas, pois não há técnica de fácil aplicação que indique um ou outro qual fator é mais apropriado para justificar e explicar este fato.

As anomalias de flúor encontradas no poço BM-58, e as também anômalas concentrações de N na forma de nitrato demonstram que suas concentrações ultrapassam os VMP nos poços BM-17, BM-58 e BM-64. Esses resultados obtidos pelas análises químicas da água subterrânea, junto com as observações de campo, indicaram que há uma efetiva participação do escoamento superficial no carregamento de possíveis contaminantes para o reservatório em sua área de influência.

Na região constituída geologicamente pelo Complexo Embu, a composição e constituição do solo formado exibem elevada concentração de argila, o que em tese dificulta a infiltração da água proveniente das chuvas ou da irrigação. Parte dessa afirmação encontra apoio nas análises de permeabilidade exibidas por Rebouças (1999).

Nesse caso, tal dificuldade de infiltração facilita o vetor transporte por escoamento superficial de boa parte dos defensivos agrícolas e mesmo de algum fertilizante (o que pode explicar algumas concentrações elevadas de N observadas). Conduzindo assim, esses elementos de comprometimento ambiental para o reservatório.

Observações de campo exibem a existência de canaletas de drenagens entre as áreas de atividade agrícola, algumas dessas fortemente escavadas pela ação das águas meteóricas e de irrigação, indicando remoção das camadas superficiais do solo e de forte erosão (**Fotografias 22 e 23**), fazendo com que os materiais sejam transportados para a parte mais baixa da bacia hidrográfica podendo assim atingir a lamina d'água compreendida pelo reservatório.

Corroborar e reforçar a observação mencionada acima à existência de grandes quantidades de variedades vegetais conhecidas como “aguapés” no seio do reservatório, as quais compreendem variedades de macrófitas cujas condições de desenvolvimento favoráveis são encontradas mediante condições de eutrofização.

Fotografia 22 - Uso do solo para cultura perene de verduras (alface) próxima à margem do reservatório.

Fotografia 23 - Erosão do solo causado devido ao escoamento superficial da chuva e irrigação, declividade do relevo e uso do solo para plantio de alface.

Além das águas subterrâneas e superficiais, os metais podem estar adsorvidos no solo e nos sedimentos. Pode-se afirmar que no geral, a grande maioria dos moradores da região situada na área de influência do reservatório tem os seus poços isentos de contaminação por defensivos agrícolas, entretanto, pelos dados obtidos para os sedimentos e para alguns dos poços analisados pode-se admitir como bastante provável a possibilidade de o reservatório de

Biritiba-Mirim ser impactado por parte de defensivos agrícolas e fertilizantes como exibido nas **Fotografias 24 e 25**.

Fotografia 24 - Água represada em processo de eutrofização.

Fotografia 25 - Água represada e com processo de eutrofização, ao fundo plantio de verduras.

9. CONCLUSÕES

Dos diversos dados obtidos, análises químicas em água dos dezenove poços amostrados, da observação do uso e ocupação do solo das margens atuais do reservatório e da posterior ação de desapropriação de longas faixas compreendidas por área que deve ser de mata ciliar no entorno do reservatório de Biritiba-Mirim promovidas pela gerência do DAEE responsável pela manutenção da qualidade de preservação desse reservatório, pode-se concluir que:

Com base nos resultados químicos para águas dos poços é possível admitir pelo menos duas possíveis fontes de comprometimento ambiental e de risco a qualidade da água do reservatório: a primeira provinda da atividade agrícola (origem antrópica) associada à utilização de defensivos agrícolas na proximidade do reservatório e vinculado principalmente ao cenário geológico compreendido pelo Complexo Embu. A segunda possui conotação predominantemente doméstica, provinda de condições precárias de higiene (escoamento superficial de sistema de esgoto em inúmeros locais) de alguns poços de abastecimento familiar de água potável, em função de sua inadequada localização.

Há claras anomalias de manganês, considerando o valor de comparação dado pela legislação vigente, nos poços: BM-01, BM-10A, BM-36, BM-58 e BM-64. Esses, no entanto, podem tanto ser provenientes da composição litológica de algumas variedades de rochas do Complexo Embu, como providas da ação antrópica. Porém essa delimitação é de difícil resolução técnico-científica. Uma boa probabilidade é a de que os valores anômalos de manganês nos poços BM-01 e BM-36 possam ter origem na composição da litologia e química da rocha do Complexo Embu. E que nos poços BM-10A e BM-58 e BM-64, os valores elevados observados possam estar relacionados com uma origem pelo uso de defensivos agrícolas.

Há claras indicações de que o flúor observado em análise com valores anômalos no poço BM - 58 seja proveniente de atividade antrópica oriunda principalmente do uso impróprio de defensivos agrícolas. O mesmo raciocínio pode ser considerado para o N ocorrente de forma anômala nos poços BM-17, BM-58 e BM-64. Nesse caso, o N é elemento químico presente na formulação química dos defensivos agrícolas e fertilizantes mais utilizados na área. Porém pode ser originário do contato com descargas residuais associadas à atividade humana que comprometem parte de alguns poços e é forte indicativo na coluna de sedimentos amostrados.

No geral, porém, as determinações analíticas da grande maioria das amostras de águas analisadas encontram-se dentro do padrão de potabilidade estabelecido pelas legislações vigentes.

A constituição predominantemente argilosa dos solos da área de estudo, conforme já se detectou em diversos trabalhos de determinação de porosidade e permeabilidade (REBOUÇAS, 1992), dificulta a infiltração da água. Tal fato gera condições de proteção do aquífero subterrâneo, como também favorece a fixação de diversos dos poluentes provindos dos defensivos agrícolas. Tal fato permite lixiviação dessas argilas diante de condições pluviométrica intensas no período de verão, fazendo com que essas argilas venham a compor os sedimentos atualmente depositados no reservatório.

10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. 1987. Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores - NBR 9898, Rio de Janeiro, Brasil.
- ABREU, C. S. V. 2008. *Electro-remediação de solos contaminados com pesticidas: caso da bentazona*. Dissertação de mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 119p.
- ADRIANO, D.C. (1986). *Trace elements in the terrestrial environment*. New York, Springer Verlag, 532 p.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA – ANVISA. Monografia de produtos agrotóxicos. [on line]. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/toxicologia/monografias/index.htm>. Acesso em 12 de novembro de 2009.
- ALEXANDRE, G. A. L. 1995. *Contribuição ao estudo do comportamento geoquímico do As, Cu, Pb e Zn, originários de pesticidas agrícolas, nas zonas não saturada e saturada em área urbana e agrícola do município de Louveira (SP)*. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 158p.
- ALLOWAY, B. J. (1990). *Heavy metals in soils*. London, Blackie and Son Ltd, 339 p.
- ALLOWAY, B. J. (1995). *Heavy metals in soils*. London, Blackie Academic & Professional, 368 p.
- ALLOWAY, B. J.; AYRES, D. C. 1997. *Chemical Principles of Environmental Pollution*, 2 ed. Ed. Chapman & Hall, New York.
- ANDRADE, J.P.S; ARTIGIANI, E.L. 2003. *Diagnóstico sócio ambiental da zona rural da sub-bacia hidrográfica Alto Tietê Cabeceiras*. São Paulo: Instituto de Economia Agrícola. Relatório APTA/FAPESP. 120p.
- APHA. 1995 *Standard Methods for examination water and wastewater*. Eds. EATON, A. D. et al. 19th edition.
- BARCELÓ, D. 1993. *Environmental Protection Agency and other method for the determination of priority pesticides and the transformation products in water*. Journal of Chromatographic Science, v. 643, p.117-143.

BARONA, A.; ROMERO, F. 1996. *Distribution of metals in soils and relationships among fractions by principal component analysis*. Soil Technology, Cremlingen, v. 8, p. 303-319.

BORO. In: WIKIPÉDIA, a enciclopédia livre. Flórida: Wikimedia Foundation, 2011. Disponível em: <<http://pt.wikipedia.org/w/index.php?title=Boro&oldid=27094915>>. Acesso em: 9 nov. 2011.

BOSTELMANN, E. 2006. *Avaliação da concentração de metais em amostras de sedimento do reservatório Billings, Braço Rio Grande, São Paulo, Brasil*. Dissertação de Mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo. 130p.

BRASIL. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. AGROFIT. *Sistema de agrotóxicos fitossanitários. Consulta sobre produtos formulados*. Disponível em: <http://extranet.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons>. Acesso em 15 de fevereiro de 2010.

_____, Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. Diário Oficial da União. Poder Executivo. Brasília, DF: Congresso Nacional.

_____, Ministério da Saúde. Portaria nº 518/de 25 de março de 2004. Disponível em: <http://www.funasa.gov.br/sitefunasa/legis/pdfs/portarias_m/pm_518_2004.pdf>. Acesso em 18 de novembro de 2009.

_____, Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA; Resolução nº 302, de 13 de maio de 2002. Dispõe sobre os parâmetros, definições e limites de Áreas de Preservação Permanente de reservatórios artificiais e o regime de uso do entorno. Disponível em <<http://www.mma.gov.br>>. Acesso em 18 de novembro de 2009.

_____, Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA; Resolução nº 396, de 07 de abril de 2008. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas, e dá outras providências. Disponível em <<http://www.mma.gov.br>>. Acesso em 18 de novembro de 2009.

- CÁLCIO. In: WIKIPÉDIA, a enciclopédia livre. Flórida: Wikimedia Foundation, 2011. Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/w/index.php?title=C%C3%A1lcio&oldid=27380495>. Acesso em: 8 nov. 2011.
- CAMPOS, V. 2001. *Comportamento químico de arsênio, fósforo e metais pesados (cromo, cobre, chumbo e mercúrio) em solos expostos a cultivares frutíferos, município de Jundiaí, São Paulo*. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 143p.
- CAVALCANTI, M. A. M. P. 2002. *A modelagem matemática associada ao sistema de informação geográfica como instrumento de previsão no estudo do impacto hidrogeológico de reservatórios*. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 142p.
- CARVALHO, Y. M. C. et al. 2006. *Desafio para a gestão de bacia periurbana: transformar em serviço ambiental a produção da agricultura familiar*. In: CARVALHO, Y.M.C. (Org.). Negowat- Apta - Final Report. São Paulo: IEA, p. 245-266.
- CCN – PLANEJAMENTO E ENGENHARIA S/C Ltda. 1997. *Estudo de impacto ambiental. Sistema produtor Alto Tietê. Barragens de Biritiba-Mirim, Paraitinga e complementação Taiaçupeba. São Paulo*. v. 2, 134p. Relatório DAEE.
- CLORO. In: WIKIPÉDIA, a enciclopédia livre. Flórida: Wikimedia Foundation, 2011. Disponível em: <http://pt.wikipedia.org>. Acesso em: 8 nov. 2011.
- COHEN, S. Z.; WAUCHOPE, R. D.; KLEIN, A. W.; EADSFORTH, C. V.; GRANEY, R. 1995. "offsite transport of pesticides in water mathematical models of pesticide leaching and runoff". International Union of Pure and Applied chemistry, 67 (12), p. 2109-2148.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB. 1987. *Guia de coleta e preservação de amostra de água. São Paulo: CETESB*. 150p.
- _____, 2001. *Fabricação de defensivos agrícolas*. In: CETESB. *Referências bibliográficas em produção mais limpa, prevenção à poluição e reciclagem*. São Paulo.
- _____, Variáveis de qualidade das águas. Disponível em <http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/variaveis.asp>. Acesso em 10 setembro 2009.

- _____, 2005. Decisão de Diretoria nº 195-2005-E, de 23 de novembro de 2005. Disponível em: http://www.cetesb.sp.gov/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf Acesso em 04 de novembro de 2010.
- _____, *Solo – Informações Básicas – Poluição*. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/solo/Informa%C3%A7%C3%B5es-B%C3%A1sicas/5-Polui%C3%A7%C3%A3o>. Acesso em 06 de dezembro de 2010.
- _____, *Água – Rios – Variáveis* Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/variaveis.asp>. Acesso em 8 nov. 2011.
- CONSÓRCIO HIDROPLAN, 1995. *Águas subterrâneas e outros usos. Plano integrado de aproveitamento e controle de recursos hídricos das Bacias do Alto Tietê, Piracicaba e Baixada Santista*. São Paulo: Hidroplan. v. 7.
- CPRM – Atual SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL - *Companhia de Pesquisas de Recursos Minerais*. 1990. *Projeto Santa Isabel/Mogi das Cruzes/Mauá – Relatório Final*. CPRM – Pró – Minério. v. 1 e 2. São Paulo.
- DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA – DAEE. 1975. *Estudo de Águas Subterrâneas, Região Administrativa 1 – Grande São Paulo*. São Paulo. SOMA 3. v. 1 – Resumo. 220p.
- DEUTSCH, W. J. 1997. *Groundwater geochemistry: fundamentals and applications to contamination*. Lewis Publishers. Boca Raton, 221p.
- DORES, E. F. G. C; DE-LAMONICA- FREIRE, E. M. 1999. *Contaminação do ambiente aquático por pesticidas: vias de contaminação e dinâmica dos pesticidas no ambiente aquático*. Pesticidas: Revista de ecotoxicologia e meio ambiente, Curitiba, v. 9, p.1-18.
- DORES, E. F. G. C; DE-LAMONICA- FREIRE, E. M. 2001. *Contaminação do ambiente aquático por pesticida. Estudo de caso: Águas usadas para consumo humano em Primavera do Leste, Mato Grosso – Análise Preliminar*. Cuiabá. Química Nova, v 24, nº 1, p. 27-36.
- EMPRESA METROPOLITANA DE PLANEJAMENTO DA GRANDE SÃO PAULO S/A – EMPLASA. 1996. *Levantamento aerofotogramétrico. Município de Biritiba Mirim – SP. Folha Cruz do Alto*. Escala 1:10000. Índice de nomenclatura SF-23-Y-D-IV-2-NE-F, articulação 5326. São Paulo.

- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. 2000. "*Drinking Water Standards and Health Advisories*". Disponível em: <<http://www.epa.gov>>. Acesso em 15 de agosto de 2010
- FADIGAS, F. S.; AMARAL-SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N.; ANJOS, L. H. C.; FREIXO, A. A. 2002. *Concentrações naturais de metais pesados em algumas classes de solos brasileiros*. Bragantia, Campinas, v. 61, n. 2, p. 151-159.
- FEITOSA, F. A. C. 1997. *Hidráulica de poços*. In FEITOSA, F.A.C.; MANOEL F, J. Hidrogeologia : conceitos e aplicações. Fortaleza PE: CPRM. p. 243-292.
- FILIZOLA, H. F.; FERRACINI, V. L.; SANS, L. M. A.; GOMES, M. A. F; FERREIRA, C. J. A.; 2002. *Monitoramento e avaliação do risco de contaminação por pesticidas em água superficial e subterrânea na região de Guairá*. Brasília. Pesq. Agropec. Bras., 37(5): p. 659-667.
- FÖRSTNER, U. & WITTMANN, G. T. W. 1981. *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. 2º ed. Berlin: Springer-Verlag.
- FOTH, H. O. (1984). *Fundamentals of soil science*. Seventh editions. John Wiley and Sons, N. Y.
- FREIRE, F. C. 2005. *Avaliação dos possíveis efeitos sobre o desfecho da gravidez em uma população de mulheres expostas cronicamente a agrotóxicos, na região do Vale de São Lourenço, Nova Friburgo, RJ*. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Saúde Pública da Escola Nacional de Saúde Pública – Fundação Oswaldo Cruz, RJ 83p.
- FUNDAÇÃO AGÊNCIA DA BACIA HIDROGRÁFICA DO ALTO TIETÊ - FUSP. 2009. *Relatório de Estudos e Serviços Técnicos em apoio à implementação da cobrança pelo uso dos Recursos Hídricos na UGRHI 06*. São Paulo. 137p.
- GUSTAFSON, D. I. 1989. "Groundwater ubiliquity score: a simple method for assessing pesticide leachability". *Environmental Toxicology and chemistry*, v. 8, p. 339-357.
- HASSAL, A. K. 1982. *The chemistry of pesticides: Their Metabolism, Mode of Action And Uses in Crop Protecion*. Wheinheim: Verlag Chemie.
- HASUI, Y.; DANTAS, A. S. L.; CARNEIRO, C. D. R.; BISTRICHI, C. A. 1981. *O embasamento pré-Cambriano e Eo-paleozóico de São Paulo*. In: Mapa Geológico do Estado de São Paulo. Escala 1:500.000. São Paulo: v. 2.

- HIRATA, R. C. A.; FERREIRA, L. M. R. 2001. *Os aquíferos da Bacia hidrográfica do Alto Tietê: disponibilidade hídrica e vulnerabilidade à poluição*. São Paulo. Revista Brasileira de Geociências. 31(1): p. 43-50.
- HORNSBY, A. G.; DON WAUCHOPE, R.; HERMER, A. E. 1995. *Pesticide properties in the environment*. Nova York: Springer-Verlag inc. Gainesville, 227p.
- IEZZI, P. B. T. 1999. *Estudo de contaminação de água subterrânea por agentes antrópicos na região da APA de Iguatemi*. Monografia de Trabalho de Formatura, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 33p.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. 1991. Base de informações do censo demográfico 1991, Rio de Janeiro 1 CD-ROM.
- _____, 2010. Base de informações do censo demográfico 2010, resultados por município. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/cidadesat/default.php> acesso em 22 de fevereiro de 2011
- INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS - IBAMA. Portaria Normativa nº 84, Art. 3º, 15 de outubro de 1996.
- INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO – IPT. 2005. *Monitoramento da erosão e do assoreamento nas bacias hidrográficas dos rios Taiaçupeba, Biritiba-Mirim e Paraitinga, SP*. v. 1. São Paulo. Relatório Técnico 81999-205, 104p.
- ISHIMINE, V. 2002. *Avaliação hidrogeológica e hidrogeoquímica em área contaminada por manganês na região de Suzano – SP*. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências. Universidade de São Paulo. 98p.
- LARINI, L. 1999. *Toxicologia dos praguicidas*. Editora Manole, São Paulo.
- LEITE, M. A. 2002. *Análise do aporte, da taxa de sedimentação e da concentração de metais na água, plâncton e sedimento do reservatório de Salto Grande, Americana – SP*. Tese de Doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. 199p.
- LEMES, M. J. L. 2001. *Avaliação de metais e elementos-traço em águas e sedimentos das bacias hidrográficas dos rios Mogi-Guaçu e Pardo, São Paulo*. Dissertação Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN – São Paulo. 248p.

- LOBATO, S. M. R. 2003. *O uso de agrotóxicos e a saúde de agricultores no município de Igarapé – PA*. Tese de doutorado em Desenvolvimento Sustentável do Trópico Úmido – Universidade Federal do Pará – UFPA. 123p.
- LOURENCETTI, C.; RIBEIRO, M. L.; PEREIRA, S. Y.; MARCHI, M. R. R.; 2007. *Contaminação de águas subterrâneas por pesticidas: avaliação preliminar*. In Química Nova v. 30 n° 3. São Paulo. 20p.
- KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H., (1984). *Trace Elements in Soils and Plants*. Boca Raton, CRC Press Inc., 315 p.
- KÖPPEN, W. P. 1918. *Klassifikation der Klimate nach Temperatur. Niederschlag und Jahreslaufut*. *Petermanns Geog. Mitt.* 64.193-203p.:243-248p.
- MALAVOLTA, E. 1994. Fertilizantes e seu impacto ambiental: metais pesados, mitos, mistificação e fatos. São Paulo, Produquímica, 153 p.
- MARQUES, M. N. 2005. *Avaliação do impacto de agrotóxico em áreas de proteção ambiental, pertencentes à bacia hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape, São Paulo: uma contribuição à análise crítica da legislação sobre o padrão de potabilidade*. Tese (Doutorado), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo. 218p.
- MASON, B.; MOORE, C. B.. 1982. *Principles of Geochemistry*. Fourth Edition, John Wiley and Sons, N. Y.
- MELLO JUNIOR, R. F. 1988. *Geoquímica da contaminação industrial do solo e do subsolo por metais pesados na região de Suzano – SP*. Dissertação de mestrado. Instituto de Geociências. Universidade de São Paulo. 122p.
- MONTEIRO, M. D. 2006. *Avaliação do conteúdo de metais e defensivos agrícolas na área de influência do reservatório de Biritiba-Mirim (SP)*. Trabalho de Formatura. Instituto de Geociências. Universidade de São Paulo, São Paulo, 47p.
- ORGANIZAÇÃO PAN-AMERICANA DA SAÚDE – OPAS. 1997. *Manual de Vigilância da Saúde de Populações expostas a Agrotóxicos*. Brasília.
- PÁEZ – OSUNA, F.; GRACIA, A.; FLORES – VERDUGO, F.; LYLE – FRITCH, L. P.; ALONSO – RODRIGUEZ, R.; ROQUE, A.; RUIZ- FERNANDEZ, A. C. 2003. *Shrimp aquacultura and the environment in the Gulf of California ecoregions*. *Marine Pollution Bulletin*. London, v. 46, p. 806-815.

- PESSOA, M. C. P. Y.; GOMES, M. A. F.; SCRAMIN, S.; SILVA, A. S.; GUSSAKOU, K. C. 2006. *Vulnerabilidade Natural das Grandes Bacias Hidrográficas Brasileiras à tendência de contaminação de águas por agrotóxicos em função dos tipos dos solos predominantes*. Ver. Ecotoxicologia e meio ambiente, v. 16, p. 39-52.
- PIRES NETO, A. G. 1992. *Abordagens sintético-histórica e analítico-dinâmica: uma proposição metodológica para a geomorfologia*. Tese de Doutorado – Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas, Universidade de São Paulo. 332p.
- POTASSIO. In: WIKIPÉDIA, a enciclopédia livre. Flórida: Wikimedia Foundation, 2007. Disponível em: <<http://pt.wikipedia.org/w/index.php?title=Potassio&oldid=5257769>>. Acesso em: 27 out. 2011.
- PREFEITURA MUNICIPAL DE BIRITIBA-MIRIM – PMBM. Disponível em: <<http://www.biritibamirim.sp.gov.br>>. Acesso em 12 de dezembro de 2009.
- QUÍMICA da água subterrânea. Disponível em: <<http://www.meioambiente.pro.br>>. Acesso em: 09 nov. 2011.
- REBOUÇAS, A. 1992. *Condições de Uso e Proteção das Águas Subterrâneas*. In: ABAS, ABGE, SBG/SP, Sem. Probl. Geológ. Geotécnicos na Região Metropolitana de São Paulo. Atas, p. 21-45.
- ROCHA, G. (Org.). 2005. *Mapa de Águas Subterrâneas do Estado de São Paulo: escala 1:1.000.000: nota explicativa*. São Paulo. DAEE / CPRM / IPT / IG, 119p.
- ROSS, J. L. S; MOROZ, I. C. 1997. *Mapa geomorfológico do Estado de São Paulo* – Laboratório de geomorfologia Depto de Geografia – FFLCH – USP/ Laboratório de Cartografia Geotécnica – Geologia Aplicada - IPT/FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo.
- RUSSEL, J.B. 1994. *Química geral*. 2ed. São Paulo, McGraw – Hill, v.2, p. 1048-1060.
- SABESP/CEPAS/IGc-USP. 1994. *Diagnóstico Hidrogeológico da Região Metropolitana de São Paulo. Diagnóstico Final*. Convênio SABESP/CEPAS-IG/USP. São Paulo. 115p.
- SÃO PAULO (Estado). Secretaria de Agricultura e Abastecimento. Coordenadoria de Assistência Técnica Integral. Instituto de Economia Agrícola. Levantamento censitário de unidades de produção agrícola do Estado de São Paulo - LUPA 2007/2008. São Paulo: SAA/CATI/IEA, 2008. Disponível em: <<http://www.cati.sp.gov.br/projetolupa>>. Acesso em: 15 de fevereiro de 2010.

- SELENIO. In: WIKIPÉDIA, a enciclopédia livre. Flórida: Wikimedia Foundation, 2007. Disponível em: <<http://pt.wikipedia.org/w/index.php?title=Selenio&oldid=5258685>>. Acesso em: 27 out. 2011.
- SHARPLEY, A. N.; MENZEL, R. G. 1987. *The impact of soil and fertilizer phosphorous on the environment. Advances in Agronomy*, New York, v. 41, p. 297-324.
- SHUQAIR, S.M.S. 2002. *Estudo da contaminação do solo e água subterrânea por elementos tóxicos originados dos rejeitos da mina de carvão de Figueira no estado do Paraná*. São Paulo. Tese de Doutorado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear – Materiais. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN. 129p.
- SIEGEL, F. R. 1979. *Review of research on modern problems in geochemistry*. Earth Sciences, vol. 16, United Nations Educational, scientific and Cultural Organization. N. Y.
- SILLANPAA, M., 1972. *Trace elements in soil and agriculture*. FAO Soils Bulletin, 17.
- SILVA, L. C. da S. 2010. *Reservatório de Biritiba-Mirim*. Biritiba-Mirim/SP.
- SILVA, R. T., PORTO, M. F. A. 2010. *Gestão urbana e gestão das águas: caminhos da integração*. Documento disponível na Internet: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0103-40142003000100007&script=sci_arttext>. Acesso em 15 de fevereiro de 2010.
- SONDOTÉCNICA S. A. 1996. *Sistema Produtor Alto Tietê: estudo de impacto ambiental*. São Paulo, v.2.
- STOKINGER, H. E. 1981. *The metals: Zinc, Zn*. In: Clayton, G.D, Clayton FE, eds. *Patty's industrial hygiene and toxicology*. Vol. 2A: Toxicology. 3rd ed. New York, NY: John Wiley and Sons. p. 2033-2049
- VIGHI, M.; FUNARI, E. 1995. *Pesticides risk in groundwater*. Lewis publishers. Milão, 275p.
- WILLIAMS, T. M.; OWEN, R. B., (1992). *Geochemistry and origins of lacustrine ferromanganese nodules from the Malawi Rift, Central Africa*. *Geochemica et cosmochimica Acta*, 56, 2703.

ANEXO 1

Defensivos agrícolas mais utilizados.

ÍNDICE MONOGRAFICO	NOME
G01	GLIFOSATO

G01 – Glifosato

a) Ingrediente ativo ou nome comum: GLIFOSATO (glyphosate)

b) Sinonímia: CP 67573

c) N° CAS: 1071-83-6

d) Nome químico: N-(phosphonomethyl)glycine

e) Fórmula bruta: $C_3H_5NO_5P$

f) Fórmula estrutural:

g) Grupo químico: Glicina substituída

h) Classe: Herbicida

i) Classificação toxicológica: Classe IV

j) Uso agrícola: autorizado conforme indicado.

Modalidade de emprego: aplicação em pós-emergência das plantas infestantes nas culturas de algodão, ameixa, arroz, banana, cacau, café, cana-de-açúcar, citros, coco, feijão, fumo, maçã, mamão, milho, nectarina, pastagem, pêra, pêssego, seringueira, soja, trigo e uva.

Aplicação como maturador de cana-de-açúcar.

Aplicação para eliminação de soqueira no cultivo de arroz e cana-de-açúcar.

Aplicação em pós-emergência das plantas infestantes em florestas de eucalipto e pinus.

Aplicação para o controle da rebrota do eucalipto.

Aplicação como dessecante nas culturas de aveia preta, azevém e soja.

Culturas	Modalidade de Emprego (Aplicação)	LMR (mg/kg)	Intervalo de Segurança
Algodão	Pós-emergência	3,0	(1)

Ameixa	Pós-emergência	0,2	17 dias
Arroz	Pós-emergência	0,2	(2)
Aveia preta	Dessecante	20,0	4 dias
Azevém	Dessecante	10,0	4 dias
Banana	Pós-emergência	0,02	30 dias
Cacau	Pós-emergência	0,1	30 dias
Café	Pós-emergência	1,0	15 dias
Cana-de-açúcar	Maturador	1,0	30 dias
Cana-de-açúcar	Pós-emergência	1,0	(2)
Citros	Pós-emergência	0,2	30 dias
Coco	Pós-emergência	0,1	15 dias
Eucalipto	Pós-emergência	UNA	
Feijão	Pós-emergência	0,05	(2)
Fumo	Pós-emergência	UNA	
Maçã	Pós-emergência	0,2	15 dias
Mamão	Pós-emergência	0,1	3 dias
Milho	Pós-emergência	1,0	(3)
Nectarina	Pós-emergência	0,2	30 dias
Pastagem	Pós-emergência	0,2	(2)
Pêra	Pós-emergência	0,2	15 dias
Pêssego	Pós-emergência	0,2	30 dias
Pinus	Pós-emergência	UNA	
Seringueira	Pós-emergência	UNA	
Soja	Dessecante	10,0	7 dias
Soja	Pós-emergência	10,0	(4)
Trigo	Pós-emergência	0,05	(2)
Uva	Pós-emergência	0,2	17 dias

U.N.A.= Uso Não Alimentar

(1) O intervalo de segurança para a cultura do algodão é não determinado quando o agrotóxico for aplicado em pós-emergência das plantas infestantes e pré-emergência da cultura. O intervalo de segurança para a cultura do algodão geneticamente modificado, que expressa resistência ao glifosato, é de 130 dias, quando o agrotóxico for aplicado em pós-emergência das plantas infestantes e da cultura.

(2) Intervalo de segurança não determinado devido à modalidade de emprego.

(3) O intervalo de segurança para a cultura do milho é não determinado quando o agrotóxico for aplicado em pós-emergência das plantas infestantes e pré-emergência da cultura. O intervalo de segurança para a cultura do milho geneticamente modificado, que expressa resistência ao glifosato, é de 90 dias, quando o agrotóxico for aplicado em pós-emergência das plantas infestantes e da cultura.

(4) O intervalo de segurança para a cultura da soja é não determinado quando o agrotóxico for aplicado em pós-emergência das plantas infestantes e pré-emergência da cultura. O intervalo de segurança para a cultura da soja geneticamente modificada, que expressa resistência ao glifosato, é de 56 dias, quando o agrotóxico for aplicado em pós-emergência das plantas infestantes e da cultura.

Obs: o LMR para as culturas de algodão, milho e soja foram estabelecidos para a modalidade de aplicação em pós-emergência das plantas infestantes e das culturas geneticamente modificadas, que expressam resistência ao glifosato.

l) Ingestão Diária Aceitável (IDA) = 0,042 mg/Kg p.c.

m) Uso não agrícola: autorizado conforme indicado.

Modalidade de emprego: aplicação em margens de rodovias e ferrovias, áreas sob a rede de transmissão elétrica, pátios industriais, oleodutos e aceiros.

n) Emprego domissanitário: autorizado conforme indicado.

Modalidade de emprego:

1 - Jardinagem amadora:

1.1 – Líquido (solução aquosa concentrada)

1.1.1 – Concentração máxima permitida 48% p/v

1.1.2 – Classificação toxicológica: IV

o) Contaminante(s) de importância toxicológica para o Ingrediente Ativo e seu limite máximo: N-nitrosaminas = 1,0 ppm

G01.1 - Glifosato - sal de isopropilamina (glyphosate-isopropylammonium)

a) N° CAS: 38641-94-0

b) Classificação toxicológica: Classe IV

G01.2 - Glifosato - sal de potássio (glyphosate-potassium)

a) N° CAS: 39600-42-5

b) Classificação toxicológica: Classe III

G01.3 – Glifosato - sal de amônio (glyphosate-ammonium)

a) N° CAS: 114370-14-8

b) Classificação toxicológica: Classe IV

Resolução RE nº 4.452 de 23/09/10 (DOU de 27/09/10)

ÍNDICE MONOGRAFICO	NOME
C63	LAMBDA-CIALOTRINA

C63 - Lambda-Cialotrina

a) Ingrediente ativo ou nome comum: LAMBDA-CIALOTRINA (lambda-cyhalothrin)

b) Sinonímia: Cyhalothrin; Cyhalothrin K; Clocythrin; PP 321

c) N° CAS: 91465-08-6

d) Nome químico: reaction product comprising equal quantities of (S)-α-cyano-3-phenoxybenzyl (Z)-(1R,3R)-3-(2-chloro-3,3,3-trifluoro prop-1-enyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate and (R)-α-cyano-3-phenoxybenzyl(Z)-(1S,3S)-3-(2-chloro-3,3,3-trifluoroprop-1-enyl)-2,2-dimethylcyclopropane carboxylate

e) Fórmula bruta: $C_{23}H_{19}ClF_3NO_3$

f) Fórmula estrutural:

g) Grupo químico: Piretróide

h) Classe: Inseticida

i) Classificação toxicológica: Classe III

j) Uso agrícola: autorizado conforme indicado

Modalidade de emprego: aplicação foliar nas culturas de algodão, amendoim, arroz, batata, café, cana-de-açúcar, cebola, citros, couve, feijão, fumo, girassol, melão, milho, morango, pastagem, pepino, repolho, soja, sorgo, tomate, trigo e uva.

Aplicação nas culturas de arroz, cevada, milho e trigo armazenados.

Aplicação em sementes nas culturas de arroz, cevada, milho, pastagem, soja, sorgo e trigo.

Aplicação no sulco de plantio para a cultura de cana-de-açúcar

Culturas	Modalidade de Emprego (Aplicação)	LMR (mg/kg)	Intervalo de Segurança
Algodão	Foliar	0,05	10 dias
Amendoim	Foliar	0,02	21 dias
Arroz	Foliar	1,0	21 dias

Arroz	Produtos armazenados	1,0	42 dias
Arroz	Sementes	1,0	(1)
Batata	Foliar	0,05	3 dias
Café	Foliar	0,05	1 dia
Cana-de-açúcar	Foliar	0,01	45 dias
Cana-de-açúcar	Sulco de plantio	0,01	(1)
Cebola	Foliar	0,05	3 dias
Cevada	Produtos armazenados	2,0	42 dias
Cevada	Sementes	2,0	(1)
Citros	Foliar	1,0	21 dias
Couve	Foliar	0,05	10 dias
Feijão	Foliar	0,05	15 dias
Fumo	Foliar	UNA	
Girassol	Foliar	0,01	21 dias
Melão	Foliar	0,1	3 dias
Milho	Foliar	1,0	15 dias
Milho	Sementes	1,0	(1)
Milho	Produtos armazenados	1,0	42 dias
Morango	Foliar	0,5	3 dias
Palma forrageira (alimento animal)	Foliar	2,0	7 dias
Pastagem	Foliar	2,0	3 dias
Pastagem	Sementes	2,0	(1)
Pepino	Foliar	0,01	1 dia
Repolho	Foliar	0,02	7 dias
Soja	Foliar	0,05	20 dias
Soja	Sementes	0,05	(1)
Sorgo	Foliar	0,3	7 dias
Sorgo	Sementes	0,3	(1)
Tomate	Foliar	0,05	3 dias
Trigo	Foliar	0,5	15 dias
Trigo	Produtos armazenados	0,5	42 dias
Trigo	Sementes	0,5	(1)
Uva	Foliar	0,1	7 dias

U.N.A. = Uso Não Alimentar

(1) Intervalo de Segurança não determinado devido à modalidade de emprego

L(ED) - Formulação L(ED) - exclusiva para aplicação eletrodinâmica

OBS: os LMRs referem-se à cialotrina – soma de todos os isômeros

l) Ingestão Diária Aceitável (IDA) = 0,05 mg/kg p.c.

m) Emprego domissanitário: autorizado conforme indicado.

Venda Livre	Concentração máxima permitida
Pó molhável para jardinagem amadora	10% p/p

Micro emulsão para jardinagem amadora	0,5% p/v
Micro emulsão	0,5% p/v
Suspensão de encapsulado	2,5% p/v

Entidades especializadas e campanhas de saúde pública	Concentração máxima permitida
Emulsão em água	2,5% p/v
Concentrado emulsionável	5,0% p/v
Pó molhável	10% p/p
Micro-encapsulado	10% p/p

Resolução RE nº 161 de 19/01/10 (retificada no DOU de 07/04/10)

Resolução RE nº 3.407 de 19/07/10 (DOU de 21/07/10)

ÍNDICE MONOGRAFICO	NOME
M02	MANCOZEBE

M02 – Mancozebe

- a) Ingrediente ativo ou nome comum: MANCOZEBE (mancozeb)
- b) Sinonímia: Manzeb
- c) N° CAS: 8018-01-7
- d) Nome químico: manganese ethylenebis(dithiocarbamate) (polymeric) complex with zinc salt
- e) Fórmula bruta: $(C_4H_6N_2S_4Mn)_x (Zn)_y$
- f) Fórmula estrutural:

- g) Grupo químico: Alquilenobis(ditiocarbamato)
- h) Classe: Fungicida e acaricida
- i) Classificação toxicológica: Classe III
- j) Uso agrícola: autorizado conforme indicado.

Modalidade de emprego: aplicação foliar nas culturas de abacate, abóbora, alho, amendoim, arroz, banana, batata, berinjela, beterraba, brócolis, café, cebola, cenoura, cevada, citros, couve, couve-flor, cravo, crisântemo, dália, ervilha, feijão, feijão-vagem, figo, fumo, gladiolo, hortênsia, maçã, mamão, manga, melancia, melão, orquídeas, pepino, pêra, pêssego, pimentão, repolho, rosa, seringueira, tomate, trigo, uva e vagem.

Culturas	Modalidade de Emprego (Aplicação)	Intervalo de Segurança
Abacate	Foliar	21 dias
Abóbora	Foliar	14 dias
Alho	Foliar	7 dias

Amendoim	Foliar	14 dias
Arroz	Foliar	32 dias
Banana	Foliar	21 dias
Batata	Foliar	7 dias
Berinjela	Foliar	7 dias
Beterraba	Foliar	7 dias
Brócolis	Foliar	7 dias
Café	Foliar	21 dias
Cebola	Foliar	7 dias
Cenoura	Foliar	7 dias
Cevada	Foliar	21 dias
Citros	Foliar	14 dias
Couve	Foliar	14 dias
Couve-flor	Foliar	7 dias
Cravo	Foliar	UNA
Crisântemo	Foliar	UNA
Dália	Foliar	UNA
Ervilha	Foliar	7 dias
Feijão	Foliar	14 dias
Feijão-vagem	Foliar	7 dias
Figo	Foliar	21 dias
Fumo	Foliar	UNA
Gladíolo	Foliar	UNA
Hortênsia	Foliar	UNA
Maçã	Foliar	7 dias
Mamão	Foliar	3 dias
Manga	Foliar	20 dias
Melancia	Foliar	7 dias
Melão	Foliar	14 dias
Orquídeas	Foliar	UNA
Pepino	Foliar	7 dias
Pêra	Foliar	14 dias
Pêssego	Foliar	21 dias
Pimentão	Foliar	7 dias
Repolho	Foliar	14 dias
Rosa	Foliar	UNA
Seringueira	Foliar	UNA
Tomate	Foliar	7 dias
Trigo	Foliar	32 dias
Uva	Foliar	7 dias

UNA = Uso Não Alimentar

OBS: os LMRs para as culturas acima descritas encontram-se elencados na tabela geral de ditiocarbamatos (*)

I) Ingestão Diária Aceitável (IDA) = 0,03 mg/kg p.c.

(*) DITIOCARBAMATOS:

Culturas	CS ₂ (mg/kg)	Ingrediente ativo
Abacate	1,0	Mancozebe
Abóbora	1,0	Mancozebe
Algodão	1,0	Metiram
Alho	0,1	Mancozebe
Amendoim	0,3	Tiram
Arroz	3,0	Mancozebe
Aveia	0,3	Tiram
Banana	1,0	Mancozebe
Batata	1,0	Tiram
Berinjela	0,5	Mancozebe
Beterraba	0,3	Mancozebe
Brócolis	0,5	Mancozebe
Café	0,3	Mancozebe
Cebola	1,0	Metiram
Cenoura	0,3	Mancozebe
Cevada	1,0	Mancozebe
Citros	2,0	Mancozebe
Couve	1,0	Mancozebe
Couve-flor	0,5	Mancozebe
Cravo	UNA	Mancozebe
Crisântemo	UNA	Mancozebe e Metam
Dália	UNA	Mancozebe
Ervilha	0,3	Mancozebe e Tiram
Feijão	0,3	Mancozebe e Tiram
Feijão-Vagem	0,3	Mancozebe
Fumo	UNA	Mancozebe, Metam e Propinebe
Figo	2,0	Mancozebe
Gladíolo	UNA	Mancozebe
Hortênsia	UNA	Mancozebe
Maçã	2,0	Metiram e Mancozebe
Mamão	3,0	Mancozebe
Manga	1,0	Mancozebe
Melancia	0,3	Mancozebe
Melão	1,0	Mancozebe
Milho	0,3	Tiram
Morango	0,2	Metam
Orquídeas	UNA	Mancozebe
Pastagens	1,0	Tiram
Pepino	0,3	Mancozebe
Pêra	3,0	Mancozebe
Pêssego	2,0	Mancozebe
Pimentão	3,0	Metiram
Repolho	1,0	Mancozebe
Rosa	UNA	Mancozebe e Metiram
Seringueira	UNA	Mancozebe
Soja	0,3	Tiram
Sorgo	0,3	Tiram
Tomate	2,0	Mancozebe
Trigo	1,0	Mancozebe
Uva	3,0	Mancozebe

ÍNDICE MONOGRAFICO	NOME
P01	PARAQUATE

P01 – Paraquate

a) Ingrediente ativo ou nome comum: PARAQUATE (paraquat)

b) Sinonímia: -

c) N° CAS: 4685-14-7

d) Nome químico: 1,1'-dimethyl-4,4'-bipyridinium

e) Fórmula bruta: $C_{12}H_{14}N_2$

f) Fórmula estrutural:

g) Grupo químico: Bipyridílio

h) Classe: Herbicida

P01.1 – Dicloreto de paraquate (paraquat dichloride)

a) N° CAS: 1910-42-5

b) Sinonímia: -

c) Nome químico: 1,1'-dimethyl-4,4'-bipyridinium dichloride

d) Fórmula bruta: $C_{12}H_{14}Cl_2N_2$

e) Fórmula estrutural:

f) Grupo químico: Bipiridílio

g) Classe: Herbicida

h) Classificação toxicológica: Classe I

i) Uso agrícola: autorizado conforme indicado.

Modalidade de emprego: aplicação em pós-emergência das plantas infestantes nas culturas de abacate, abacaxi, algodão, arroz, aspargo, banana, batata, beterraba, cacau, café, cana-de-açúcar, chá, citros, coco, couve, feijão, maçã, milho, pastagens, pêra, pêssego, seringueira, soja, sorgo, trigo e uva.

Aplicação como dessecante da cultura de algodão, arroz, batata, cana-de-açúcar, milho, soja e sorgo.

Culturas	Modalidade de Emprego (Aplicação)	LMR (mg/kg)	Intervalo de Segurança
Abacate	Pós-emergência	0,05	1 dia
Abacaxi	Pós-emergência	0,05	1 dia
Algodão	Dessecante	0,2	7 dias
Algodão	Pós-emergência	0,2	7 dias
Arroz	Dessecante	0,5	7 dias
Arroz	Pós-emergência	0,5	7 dias
Aspargo	Pós-emergência	0,05	1 dia
Banana	Pós-emergência	0,05	1 dia
Batata	Dessecante	0,2	7 dias
Batata	Pós-emergência	0,2	(1)
Beterraba	Pós-emergência	0,05	7 dias
Cacau	Pós-emergência	0,05	7 dias
Café	Pós-emergência	0,05	7 dias
Cana-de-açúcar	Dessecante	0,05	7 dias
Cana-de-açúcar	Pós-emergência	0,05	7 dias
Chá	Pós-emergência	0,05	7 dias
Citros	Pós-emergência	0,05	1 dia
Coco	Pós-emergência	0,05	1 dia
Couve	Pós-emergência	0,05	1 dia
Feijão	Pós-emergência	0,05	(1)
Maçã	Pós-emergência	0,05	1 dia

Milho	Dessecante	0,1	7 dias
Milho	Pós-emergência	0,1	7 dias
Pastagens	Pós-emergência	5,0	7 dias
Pêra	Pós-emergência	0,05	1 dia
Pêssego	Pós-emergência	0,05	1 dia
Seringueira	Pós-emergência	U.N.A.	
Soja	Dessecante	0,1	7 dias
Soja	Pós-emergência	0,1	7 dias
Sorgo	Dessecante	0,5	7 dias
Sorgo	Pós-emergência	0,5	7 dias
Trigo	Pós-emergência	0,01	(1)
Uva	Pós-emergência	0,05	1 dia

(1) Intervalo de segurança não determinado devido à modalidade de emprego.

U.N.A.= Uso Não Alimentar

OBS1: Óleo de algodão refinado: LMR 0,05 mg/kg e Intervalo de Segurança 7 dias

OBS2: Os LMRs referem-se ao cátion de paraquate (disponível normalmente como dicloreto).

I) Ingestão Diária Aceitável (IDA) = 0,004 mg/kg p.c.

ÍNDICE MONOGRAFICO	NOME
P33	PROCIMIDONA

P33 – Procimidona

- a) Ingrediente ativo ou nome comum: PROCIMIDONA (procymidone)
- b) Sinonímia: S-7131
- c) N° CAS: 32809-16-8
- d) Nome químico: N-(3,5-dichlorophenyl)-1,2-dimethylcyclopropane-1,2-dicarboximide
- e) Fórmula bruta: $C_{13}H_{11}Cl_2NO_2$
- f) Fórmula estrutural:

- g) Grupo químico: Dicarboximida
- h) Classe: Fungicida
- i) Classificação toxicológica: Classe IV
- j) Uso agrícola: autorizado conforme indicado.

Modalidade de emprego: aplicação foliar nas culturas de alface, batata, cebola, cenoura, feijão, gladiolo, maçã, melancia, melão, morango, pêssego, rosa, tomate e uva.

Aplicação em bulbilhos de alho.

Aplicação em sementes de algodão.

Aplicação no solo na cultura de batata.

Culturas	Modalidade de Emprego (Aplicação)	LMR (mg/kg)	Intervalo de Segurança
Alface	Foliar	5,0	3 dias

Algodão	Sementes	2,0	164 dias
Alho	Bulbilhos	0,1	(1)
Batata	Foliar	0,5	7 dias
Batata	Solo	0,5	100 dias
Cebola	Foliar	0,2	3 dias
Cenoura	Foliar	1,0	7 dias
Feijão	Foliar	0,5	14 dias
Gladiolo	Foliar	UNA	
Maçã	Foliar	2,0	7 dias
Melancia	Foliar	0,05	7 dias
Melão	Foliar	0,5	14 dias
Morango	Foliar	3,0	1 dia
Pêssego	Foliar	3,0	7 dias
Rosa	Foliar	UNA	
Tomate	Foliar	2,0	3 dias
Uva	Foliar	5,0	7 dias

U.N.A. = Uso Não Alimentar

(1) Intervalo de segurança não determinado devido à modalidade de emprego.

I) Ingestão Diária Aceitável (IDA) = 0,1 mg/kg p.c.