

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS

CAMPUS DE BOTUCATU

**IMPACTO AMBIENTAL EM ÁREA COM APLICAÇÃO DE
AGROTÓXICOS NO MUNICÍPIO DE BROTAS-SP**

ELIANE VIEIRA

Tese apresentada à Faculdade de Ciências Agronômicas da UNESP - Campus de Botucatu, para obtenção do título de Doutor em Agronomia (Proteção de Plantas).

BOTUCATU – SP

Dezembro - 2012

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS

CAMPUS DE BOTUCATU

**IMPACTO AMBIENTAL EM ÁREA COM APLICAÇÃO DE
AGROTÓXICOS NO MUNICÍPIO DE BROTAS-SP**

ELIANE VIEIRA

Orientador: Prof. Dr. Luiz Carlos Luchini

Tese apresentada à Faculdade de Ciências Agronômicas da UNESP - Campus de Botucatu, para obtenção do título de Doutor em Agronomia (Proteção de Plantas).

BOTUCATU – SP

Dezembro - 2012

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA SEÇÃO TÉCNICA DE AQUISIÇÃO E TRATAMENTO DA INFORMAÇÃO - SERVIÇO TÉCNICO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - UNESP - FCA - LAGEADO - BOTUCATU (SP)

V658i Vieira, Eliane, 1971-
 Impacto ambiental em área com aplicação de agrotóxicos no município de Brotas, SP / Eliane Vieira. - Botucatu : [s.n.], 2012
 xiii, 114 f. : il. color., gráfs., tabs., fots., maps.

 Tese (Doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrônomicas, Botucatu, 2012
 Orientador: Luiz Carlos Luchini
 Inclui bibliografia

 1. Cítricos - Doenças e pragas. 2. Monitoramento ambiental. 3. Pesticidas - Aspectos ambientais. 4. Poluentes ambientais - Aspectos ambientais. 5. Produtos químicos agrícolas. I. Luchini, Luiz Carlos. II. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" (Campus de Botucatu). Faculdade de Ciências Agrônomicas. IV. Título.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS
CAMPUS DE BOTUCATU
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: "IMPACTO AMBIENTAL EM ÁREA COM APLICAÇÃO DE
AGROTÓXICOS NO MUNICÍPIO DE BROTAS - SP"


ALUNA: ELIANE VIEIRA

ORIENTADOR: PROF. DR. LUIZ CARLOS LUCHINI

Aprovado pela Comissão Examinadora



PROF. DR. LUIZ CARLOS LUCHINI



PROFA. DRA. SOLANGE PAPINI



PROF. DR. CARLOS GILBERTO RAETANO



PROF. DR. MÁRIO EBI SATO



PROFA. DRA. GIOVANA BERTINI

Data da Realização: 17 de dezembro 2012.

Dedico aos meus pais
Álvaro e Maria Lúcia (in memória)

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Luiz Carlos Luchini, pela orientação e oportunidade, mas principalmente pela confiança depositada no decorrer destes anos.

À incansável Regina Cristina Batista Ferreira, técnica de apoio à pesquisa por ter sido meu braço direito durante a realização desta tese.

À Caroline Alves dos Santos, bolsista PIBIC do Instituto Biológico pela ajuda no trabalho com os macroinvertebrados.

Ao Dr. Pablo Macchi da Universidade Nacional del Comahue- Argentina pela ajuda na identificação dos macroinvertebrados.

À Dra. Mara Mercedes de Andréa, pesquisadora do Instituto Biológico pelo apoio, encorajamento e sugestões.

À Dra. Solange Papini por todas as sugestões.

Ao João Luiz Simioni, técnico de apoio à pesquisa pela ajuda nas coletas.

À Secretaria do Meio Ambiente de Brotas, especialmente aos funcionários Ana Lúcia Carneiro da Costa e Ângelo Roberto Lazari Junior pela ajuda na identificação dos pontos e por ter facilitado nossa entrada nas propriedades.

Aos Secretários do Meio Ambiente de Brotas Marcos Antonio Scarabel e Alisângela Spigolon pelo apoio.

À Estação de Tratamento de Água de Brotas, especialmente a funcionária Márcia F. N. Pedroso por ter permitido a utilização do laboratório como apoio durante as coletas.

Aos estudantes do Laboratório de Ecologia dos Agroquímicos: Thais Salomão Leme, Kelly Cristina Rossetti pelo companheirismo.

A Dona Leda por ter lavado todo meu material.

Ao João Justi diretor do Centro de Proteção Vegetal por ter cedido o João para me ajudar nas coletas.

Aos professores da pós graduação da área de Proteção de Plantas da FCA mas especialmente aqueles que eu tive o privilégio de ter aulas Carlos Gilberto Raetano, Marli Minhoni, Edson Luiz Furtado, Luis Carlos Forti.

A Agência Internacional de Energia Atômica pelos treinamentos oferecidos que foram muito úteis.

A minha primeira orientadora Odete N. K. Inomata pesquisadora aposentada do Instituto Adolfo Lutz por ter me iniciado no mundo da pesquisa.

Aos funcionários da Biblioteca da FCA sempre muito gentis e atenciosos.

As minhas irmãs por sempre terem me apoiado.

Muito Obrigada!!!!

SUMÁRIO

SUMÁRIO.....	VI
LISTA DE FIGURAS.....	IX
LISTA DE TABELAS.....	XII
RESUMO.....	1
ABSTRACT.....	3
1 INTRODUÇÃO.....	5
2 OBJETIVOS.....	8
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	9
3.1 Citricultura.....	9
3.2 Destino dos agrotóxicos no ambiente.....	14
3.2.1 Degradação Química.....	15
3.2.2 Degradação Biológica.....	15
3.2.3 Adsorção.....	16
3.2.4 Volatilização, deriva e aplicação.....	17
3.2.5 Lixiviação e escoamento superficial.....	18
3.3 Análise de resíduos de agrotóxicos.....	21
3.4 Uso de modelos matemáticos para avaliar o potencial de contaminação ambiental dos agrotóxicos.....	21
3.5 Biomonitoramento ambiental através de macroinvertebrados bentônicos como indicadores da qualidade da água.....	22
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	27
4.1 Caracterização da água: condições e parâmetros inorgânicos da qualidade da água.....	34
4.2 Seleção dos agrotóxicos.....	34
4.3 Potencial de contaminação ambiental dos agrotóxicos.....	37

4.4 Metodologia para extração dos agrotóxicos monitorados.....	39
4.4.1 Análise de solo/sedimento.....	39
4.4.2 Análise de água.....	40
4.4.2.1 Extração em fase sólida.....	40
4.4.2.1 Extração líquido-líquido.....	41
4.4.3 Quantificação dos agrotóxicos presentes na amostra.....	42
4.4.4 Parâmetros de validação determinados.....	43
4.4.4.1 Linearidade e faixa de trabalho.....	43
4.4.4.2 Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ).....	44
4.4.4.3 Precisão e exatidão.....	44
4.5 Biomonitoramento.....	44
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
5.1 Caracterização do solo.....	48
5.2 Condições e parâmetros inorgânicos da qualidade da água.....	50
5.3 Potencial de contaminação através de modelamento matemático....	56
5.3.1 Solo arenoso.....	56
5.3.2 Solo arenoso-argiloso.....	59
5.4 Parâmetros orgânicos da qualidade do solo, água e sedimento.....	61
5.5 Parâmetros de validação analisados.....	65
5.5.1 Linearidade, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ).....	65
5.5.2 Estudos de recuperação.....	68
5.5.3 Detecção de agrotóxicos nas amostras	71
5.6 Biomonitoramento.....	76

5.6.1 Ordem Odonata.....	81
5.6.2 Ordem Hemiptera.....	84
5.6.3 Ordem Coleóptera.....	87
5.6.4 Ordem Ephemeroptera.....	90
5.6.5 Ordem Díptera.....	91
5.6.6 Ordem Lepidoptera.....	91
5.6.7 Ordem Plecoptera.....	93
5.6.8 Ordem Tricloptera.....	93
5.6.9 Ordem Decapoda.....	94
5.6.10 Considerações sobre o Biomonitoramento.....	95
6 CONCLUSÕES.....	102
7 REFERÊNCIAS.....	104

Lista de Figuras

Figura 1	<i>Diaphorina citri</i>	10
Figura 2	Ocupação e uso do solo em Brotas.....	28
Figura 3	Coleta de amostras.....	29
Figura 4	Visualização por satélite dos pontos de amostragem de águas superficiais, sedimento e solo localizados em Brotas.....	30
Figura 5	Visualização de alguns rios onde ocorreram as amostragens de água e sedimento na região de Brotas/SP.....	33
Figura 6	Pluviosidade da cidade de Brotas no ano de 2011.....	38
Figura 7	Extração em fase sólida.....	41
Figura 8	Extração líquido-líquido.....	42
Figura 9	Coleta de macroinvertebrados	45
Figura 10	Valor de pH encontrado nos meses de agosto de 2010 a julho de 2012.....	54
Figura 11	Valor de oxigênio dissolvido encontrado nos meses de agosto de 2010 a fevereiro de 2012.....	54
Figura 12	Valor de condutividade encontrado nos meses de agosto de 2010 a fevereiro de 2012.....	55
Figura 13	Valor de sólidos totais dissolvido encontrado nos meses de agosto de 2010 a fevereiro de 2012.....	55
Figura 14	Valor do potencial de óxido redução pH encontrado nos meses de agosto de 2010 a fevereiro de 2012.....	56
Figura 15	Potencial de contaminação de águas superficiais em solo arenoso com matéria orgânica de 0,5% (a) e 8,6%(b).....	58
Figura 16	Potencial de contaminação de águas subterrâneas em solo arenoso com matéria orgânica de 0,5% (a) e 8,6%(b).....	58
Figura 17	Potencial de toxicidade para <i>Daphnia magna</i> solo arenoso com matéria orgânica de 0,5% (a) e 8,6%(b).....	59
Figura 18	Exemplo solo arenoso sem matéria orgânica.....	59

Figura 19	Potencial de contaminação de águas superficiais – solo arenoso-argiloso com matéria orgânica de 0,5% (a) e 8,6% (b).....	60
Figura 20	Potencial de contaminação de águas subterrâneas – solo arenoso-argiloso com matéria orgânica de 0,5% (a) e 8,6% (b).....	60
Figura 21	Potencial de toxicidade para <i>Daphnia magna</i> – solo arenoso-argiloso com matéria orgânica de 0,5% (a) e 8,6% (b)	61
Figura 22	Cromatograma dos Princípios ativos analisados pelo detector de captura de elétrons.....	62
Figura 23	Cromatograma de uma amostra de sedimento analisados pelo detector de captura de elétrons.....	62
Figura 24	Cromatograma dos Princípios ativos analisados pelo detector de nitrogênio-fósforo.....	63
Figura 25	Cromatograma de uma amostra de sedimento analisados pelo detector de nitrogênio-fósforo.....	63
Figura 26	Cromatograma dos Princípios ativos analisados por HPLC-UV.....	64
Figura 27	Cromatograma de uma amostra de água analisada pelo HPLC-UV.....	64
Figura 28	Cromatograma de uma amostra de solo analisada pelo HPLC-UV.....	65
Figura 29	Classificação da qualidade da água segundo o Score de Junqueira.....	79
Figura 30	Correlação entre abundância e riqueza no rio de Referência	80
Figura 31	Correlação entre abundância e riqueza no rio próximo ao Laranjal.....	80
Figura 32	<i>Aeshnidae</i>	82
Figura 33	<i>Calopterygidae</i>	82
Figura 34	<i>Coenagrionidae</i>	82

Figura 35	<i>Cordullidae</i>	83
Figura 36	<i>Gomphidae</i>	83
Figura 37	<i>Libellulidae</i>	83
Figura 38	<i>Nepidae</i>	85
Figura 39	<i>Belostomatidae</i>	85
Figura 40	<i>Naucoridae</i>	86
Figura 41	<i>Gerridae</i>	86
Figura 42	<i>Vellidae</i>	86
Figura 43	<i>Hebridae</i>	87
Figura 44	<i>Hydrometridae</i>	87
Figura 45	<i>Dysticidae</i>	88
Figura 46	<i>Hydrophilidae</i>	89
Figura 47	<i>Helophoridae</i>	89
Figura 48	<i>Scirtidae</i>	89
Figura 49	<i>Leptophlebitidae</i>	90
Figura 50	<i>Caenidae</i>	91
Figura 51	<i>Chronomidae</i>	92
Figura 52	<i>Tipulidae</i>	92
Figura 53	<i>Crambidae</i>	93
Figura 54	<i>Perlidae</i>	94
Figura 55	<i>Limnephilidae</i>	94
Figura 56	<i>Pseudothelphusidae</i>	95
Figura 57	Curva de importância de espécies representando a abundância relativa dos macroinvertebrados	97
Figura 58	Abundância das Ordens mais encontradas.....	98

Lista de Tabelas

Tabela 1	Inseticidas permitidos para uso em citrus.....	8
Tabela 2	Relação dos pontos de coleta de amostras.....	27
Tabela 3	Cronograma de amostragens.....	28
Tabela 4	Propriedades físicas e químicas dos agrotóxicos utilizados no modelamento matemático.....	32
Tabela 5	Estrutura química dos inseticidas monitorados.....	33
Tabela 6	Parâmetros utilizados para modelamento.....	36
Tabela 7	Qualidade da água segundo Score de Junqueira.....	44
Tabela 8	Pontuação das famílias de macroinvertebrados aquáticos para avaliação da qualidade da água.....	45
Tabela 9	Resultado da análise granulométrica do solo.....	47
Tabela 10	Resultado das análises químicas do solo.....	47
Tabela 11	Média e desvio padrão do pH das águas superficiais.....	49
Tabela 12	Média e desvio padrão do oxigênio dissolvido das águas superficiais.....	49
Tabela 13	Média e desvio padrão da condutividade elétrica das águas superficiais.....	50
Tabela 14	Média e desvio padrão dos sólidos totais dissolvidos das águas superficiais.....	51
Tabela 15	Média e desvio padrão do potencial de óxido-redução das águas superficiais.....	51
Tabela 16	Equações das curvas analíticas e faixa de trabalho solo.....	64
Tabela 17	Equações das curvas analíticas e faixa de trabalho água.....	65
Tabela 18	Recuperação Solo/Sedimento.....	67
Tabela 19	Recuperação Água.....	68

Tabela 20	Amostras de água contaminadas com cipermetrina.....	70
Tabela 21	Amostras de sedimento contaminadas com cipermetrina.....	70
Tabela 22	Amostras de solo contaminadas com cipermetrina.....	71
Tabela 23	Limites para água segundo o Ministério da Saúde e Ministério do Meio Ambiente.....	73
Tabela 24	Famílias dos macroinvertebrados bentônicos encontradas no rio de referência.....	75
Tabela 25	Famílias dos macroinvertebrados bentônicos encontradas no rio próximo ao Laranjal.....	76

Impacto Ambiental em área com aplicação de agrotóxicos no município de Brotas-SP. Botucatu, 2012.114f. Tese (Doutorado em Agronomia/Proteção de Plantas) – Faculdade de Ciências Agrônomicas, Universidade Estadual Paulista.

Autor: Eliane Vieira

RESUMO

A agricultura moderna faz uso de muitos insumos para produção de grandes safras. O controle de pragas, doenças e ervas daninhas é feito principalmente através da utilização de agrotóxicos. O estado de São Paulo é o maior produtor mundial de laranja e o maior exportador de suco concentrado. Em 2004 surgiu no Brasil uma doença popularmente conhecida como Greening cujo nome oficial é Huanglongbing (HLB). O HLB é causado por uma bactéria, a doença não tem cura e as práticas de manejo da doença são o controle químico do vetor, a eliminação de plantas doentes e a produção de mudas em viveiros protegidos. A disseminação da doença ocorreu rapidamente por todo estado de São Paulo e a pulverização de inseticidas foi intensificada para o controle da doença. O objetivo deste trabalho foi avaliar os impactos ambientais causados pela aplicação de inseticidas para controle do inseto vetor do Greening em área cítrica. Na cidade de Brotas (SP) foram escolhidos 12 pontos para coleta de água superficial, solo e sedimento, 2 pontos de coleta em poços de aproximadamente 7 m de altura e 1 poço de 100 m de profundidade. Durante os meses de agosto de 2010 a julho de 2012 foram realizadas 20 coletas. Durante os meses de julho de 2011 a julho de 2012 foram feitas 8 coletas de macroinvertebrados bentônicos para avaliar a influência do uso do solo sobre a comunidade macrobentônica. A água foi analisada através de duas metodologias extração em fase sólida e extração líquido líquido. O solo e sedimento foram analisados através do método Quéchers e os macroinvertebrados foram quantificados através do BMWP. O inseticida cipermetrina foi encontrado no verão de 2010/2011 em amostras de água superficiais, nos poços rasos, no solo e sedimento. Não existe Legislação para o inseticida cipermetrina no Brasil em água ou solo. Das amostras encontradas somente uma ultrapassou o limite estabelecido para Comunidade Econômica Europeia que é de $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$. Quanto a

avaliação através do BMWP não foi possível estabelecer uma correlação entre o uso de cipermetrina e a variação na riqueza das famílias, entretanto no ponto de referência onde a ação antropogênica é menor a riqueza foi maior.

Palavras chave: agrotóxicos, biomonitoramento, Greening, contaminação ambiental

Environmental Impact in area with pesticide application in Brotas-SP. Botucatu, 2012. 114f. Tese (Doutorado em Agronomia/Proteção de Plantas) – Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista.

Author: Eliane Vieira

Adviser: Prof. Dr. Luiz Carlos Luchini

ABSTRACT

Modern agriculture makes use of many inputs to produce high crop yields. The control of pests, diseases and weeds is done primarily through the use of pesticides. The state of São Paulo is the largest producer of oranges and exporter of concentrate orange juice in the world. In 2004, a disease, which is popularly known as Greening and officially called Huanglongbing (HLB), appeared in Brazil. The HLB is caused by a bacterium, the disease has no cure and the management practices to control the disease are the chemical control of the vector, the elimination of diseased plants and seedling production in protected nurseries. The spread of the disease occurred rapidly throughout the state of São Paulo and the application of insecticides was intensified to control the disease. The aim of this study was to evaluate the environmental impacts caused by the application of insecticides to control Greening in orange crops. In Brotas (SP), 12 points were chosen to collect fresh water, soil and sediment, and more two points in two wells of approximately seven meters deep and one well of 100 meters deep. During the months of August 2010 to July 2012, 20 samplings were made. During the months of July 2011 to July 2012, 8 collections of benthic macroinvertebrates were made to assess the influence of the land use in a macrobenthic community. The water was analyzed using two methodologies, solid phase extraction and liquid-liquid extraction. Soil and sediment samples were analyzed using the QuEChERS method and macroinvertebrates were quantified by BMWP. The insecticide cypermethrin was found in some samples in the summer of 2010/2011: in fresh water, in the wells of 7 meters deep, in soil and sediment. There is no law to insecticide cypermethrin in Brazil. Only one sample found exceeded the limit set by the European Economic Community, which is $0.1\mu\text{g.L}^{-1}$. The BMWP could not establish a correlation between the use of cypermethrin and the variation in macrobenthic

community, however in the reference river the abundance of macrobenthic community was larger than in the river near the crop.

Key words: pesticides, biomonitoring, Greening, Environmental contamination

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é hoje o terceiro exportador mundial de alimentos e o primeiro consumidor de agrotóxicos do mundo, este crescimento da produção agrícola, além do uso inadequado dos solos e recursos hídricos, vem contribuindo para a contaminação do ambiente. O Brasil possui uma superfície territorial de 851 milhões de hectares, e em torno de 29% desta superfície é explorada com agropecuária, ou seja, cerca de 249 milhões de hectares, dos quais 77 milhões com lavouras e 172 milhões com pastagens. Um percentual de aproximadamente 94% dos 77 milhões de hectares de lavouras é ocupado somente com 13 culturas: soja, milho, cana-de-açúcar, feijão, arroz, trigo, café, mandioca, algodão, sorgo, laranja, castanha de caju e cacau (MMA, 2006).

O estado de São Paulo é o segundo estado em ocupação e uso do solo com agricultura, 30,5% de seu território está ocupado com área plantada, o consumo médio de agrotóxicos é de $7,2 \text{ kg.hec}^{-1}$, mais que o dobro da média nacional que é de $3,2 \text{ kg.hec}^{-1}$, o estado de Goiás que ocupa a segunda colocação em utilização de agrotóxicos consumiu em 2005, $3,6 \text{ kg.hec}^{-1}$ (IBGE, 2010).

O uso indiscriminado de agrotóxicos leva ao aparecimento de resíduos destes compostos em água e outras matrizes ambientais, diante desse fato e da periculosidade que os

agrotóxicos apresentam a manutenção da biodiversidade, existe hoje a necessidade de se intensificarem os estudos que possibilitem um monitoramento eficiente de áreas próximas à agricultura.

O HLB (Huanglongbing), nome oficial da doença conhecida como Greening, é uma doença que ataca os citros e é causado por uma bactéria que vive e se desenvolve no floema das plantas. A doença surgiu pela primeira vez no Brasil, em São Paulo, em 2004 e se espalhou por todo estado. Não existe cura para a doença e o controle químico para reduzir a população do inseto vetor, a remoção das árvores infectadas e a produção de plantas livres da bactéria são as únicas formas de manejo para controlar a bactéria.

Em 2008 na cidade de Brotas, São Paulo, houve um acidente com uma mortalidade elevada de abelhas causada pela aplicação aérea do imidacloprido em lavoura de laranja para controle do psílideo vetor do HLB. A mortalidade aconteceu próxima à fonte de captação de água para abastecimento público da cidade. Este trabalho teve início a partir deste evento e visa avaliar os impactos ambientais causados pela aplicação de inseticidas para controle do vetor do HLB na cultura de laranja e verificar a possibilidade de se utilizar a comunidade macrobentônica aquática como indicadora da contaminação por inseticidas.

Segundo a Resolução CONAMA nº 1 de 23/01/1986 , considera-se impacto ambiental qualquer alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas do meio ambiente, causada por qualquer forma de matéria ou energia resultante das atividades humanas que, direta ou indiretamente afetam: I) a saúde, a segurança e o bem estar da população; II) as atividades sociais e econômicas; III) a biota; IV) as condições estéticas e sanitárias do meio ambiente; V) a qualidade dos recursos naturais.

Para avaliação dos impactos ambientais causados pela aplicação de agrotóxicos várias ferramentas podem ser utilizadas. A avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais e profundas através de modelos matemáticos é uma metodologia bastante usual nos dias de hoje e países como Canadá e Austrália utilizam esta ferramenta como mecanismo de avaliação de risco da contaminação ambiental. O monitoramento da contaminação da água, solo e sedimento, matrizes ambientais, em área agrícola deve ser realizado para verificar a condição do ambiente no momento atual; entretanto estas análises não são suficientes para

verificar a condição da biota, por isso a utilização de biomonitoramento através de organismos locais pode dizer o que se passa com a biota e verificar as alterações ambientais ao longo do tempo. Estas metodologias serão utilizadas para verificar a contaminação por agrotóxicos no ambiente.

2. OBJETIVOS

Objetivo Geral

Avaliar a água, solo e sedimento quanto à presença de resíduos de inseticidas aplicados para controle do HLB ou Greening e fazer o biomonitoramento da água utilizando a comunidade macrobentônica como indicadora da qualidade da água na cidade de Brotas/SP.

Objetivos Específicos

- Validar a metodologia analítica para água e solo.
- Avaliar o potencial de contaminação de águas superficiais e profundas através de simulação com o software PIRI.
- Avaliar a contaminação de solo, sedimento, águas superficiais e profundas por agrotóxicos.
- Fazer o biomonitoramento da água através de macroinvertebrados aquáticos e comparar a área de referência e área de agricultura.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Citricultura

O sistema agroindustrial citrícola é responsável pela venda de cerca de 140 milhões de dólares por ano em agrotóxicos, 80 milhões em fertilizantes, outros 70 milhões em tratores, máquinas e irrigação e gera cerca de 7 mil empregos diretos (AMARO et.al., 2007). Além disso, a citricultura é responsável por muitos empregos no setor de insumos, movimentando anualmente mais de nove bilhões de reais e mais de 400 mil empregos diretos e indiretos (BELASQUE JUNIOR et. al. 2009).

As primeiras plantas cítricas chegaram ao Brasil em 1501 e se adaptaram perfeitamente bem ao clima. Em 1800 a laranja Bahia, variedade que surgiu no Brasil, já era cultivada nos arredores de Salvador. Em 1932 a área citrícola do Rio de Janeiro era mais importante que a de São Paulo, entretanto a falta de resistência da fruta carioca levou a transferência das firmas exportadoras para São Paulo. Em 1963 foi instalada a primeira fábrica de sucos no país e a partir da década de 70 a existência de fábricas proporcionou a expansão da produção de laranja pelo estado. Em 1997 a produção brasileira atingiu o recorde de 428 milhões de caixas (AMARO et.al., 2007).

O Huanglongbing (HLB) é causado por uma bactéria gram negativa pertencente ao gênero *Candidatus* que vive e se desenvolve no floema das plantas. No Brasil o Greening é transmitido através do inseto vetor *Diaphorina citri* (Figura 1). Os sintomas são os mesmos para todas as espécies de citros: no início a presença de ramos de cor amarela com a evolução da doença as folhas caem dos ramos doentes e a copa pode ficar toda amarela, os frutos também são afetados pela doença podendo haver deformidade na maturação, bem como desenvolvimento inadequado. O uso do controle químico para reduzir a população do vetor, a remoção das árvores infectadas e a produção de plantas livres da bactéria são formas de manejo para controlar a bactéria (ABBRECHT; BOWMAN, 2008).

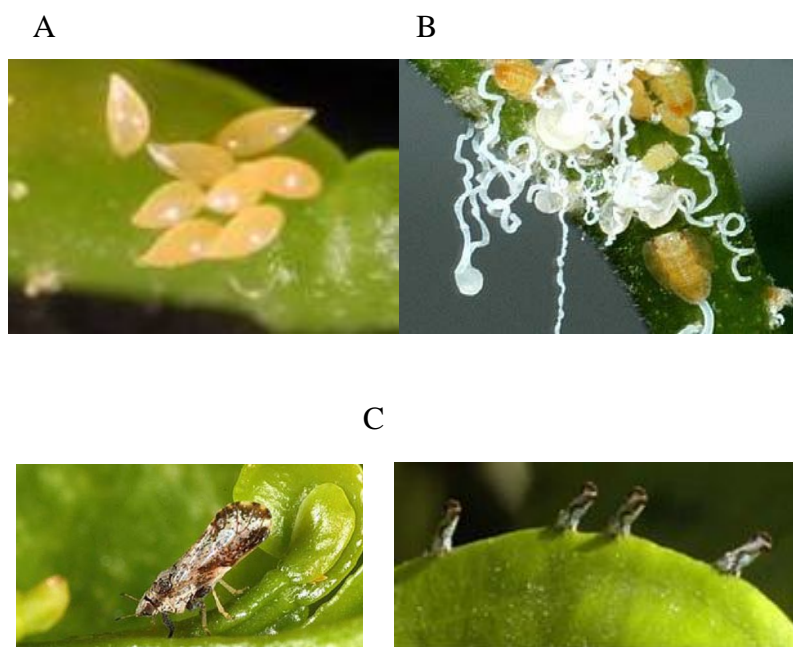


Figura 1. *Diaphorina citri* (a) Ovos (b) Pupa (c) Insetos Adulto. Disponível em: www.ars.usda.gov/.../HallDiaphorinabiologyhistoryworldstatus2008.pdf.

Todas as espécies do gênero *Citrus* podem ser infectadas pelo HLB. A *Murraya paniculata* (Murta) é o hospedeiro preferido de *D. citri*. No começo da infecção os sintomas aparecem em um só ramo, a folha apresenta manchas cloróticas difusas características, logo amarelam e caem, os brotos apresentam necrose progressiva desde o extremo apical. As folhas menores apresentam sintomas de carência de minerais (zinco e magnésio). A floração ocorre

fora de estação, os frutos afetados são pequenos, assimétricos e às vezes apresentam inversão de coloração, as árvores morrem em alguns anos (Sociedad Española de Fitopatología, 2000).

No estado de São Paulo, em setembro de 2004, 46 municípios registravam ao menos um pomar cítrico afetado com HLB e poucos desses pomares, todos presentes na região de Araraquara, tinham mais que 50% de plantas sintomáticas. Em outubro deste mesmo ano foi realizado o primeiro levantamento de amostras da doença em São Paulo e detectados 3,4% de talhões com presença de HLB, todos na região centro e sul do estado (BELASQUE JUNIOR et. al. 2009). Em 2005 ocorreu a primeira detecção da doença em Minas Gerais e em 2007 no Paraná.

Tem-se observado a presença de adultos de *D. citri* (Figura 1) durante praticamente todo o ano, mesmo em períodos secos e frios. Como a coloração amarelada das folhas sintomáticas atrai o *D.citri*, estes podem migrar para estas folhas para se alimentar, crescendo a chance de adquirir a bactéria e a dissiminação da doença (YAMAMOTO, 2008).

A doença está associada com três subespécies: *Candidatus liberibacter asiaticus* (LAS), *Candidatus liberibacter africanus* (LAF) e *Candidatus liberibacter americanus* (LAM). A classificação da *Candidatus* é feita pelo Comitê Internacional de Bacteriologia porque as três subespécies de bactérias não podem ser mantidas em cultura. Estas bactérias estão associadas com três patossistemas dos citros, as que estão associadas com HLB asiática são as bactérias predominantes e são encontradas em todo o mundo. Até recentemente, a LAM era encontrada somente no Brasil, mas foi relatada em Hunan, China. No Brasil, havia inicialmente uma maior proporção da LAM do total da população bacteriana, mas essa proporção inverteu-se, e a LAS é agora a espécie predominante, a LAF é encontrada somente na África (GOTTWALD, 2010).

Não há medidas de controle efetivas e de baixo custo, nem mesmo métodos curativos, para o HLB, desta forma, prevenir a infecção das plantas é fundamental no controle da doença (BELASQUE JUNIOR et. al. 2009; GOTTWALD, 2010). Os produtores de citros têm adotado três medidas para um programa de gestão contra a HLB: 1) controle químico intensivo do psilídeo, 2) remoção de árvores sintomáticas para a doença, e 3) viveiros livres da doença.

Os estados da Flórida e São Paulo, maiores produtores mundiais de laranja, impuseram regras estritas para produção das mudas em viveiros protegidos para assim reduzir o número de fontes da doença. Apesar deste programa de gestão tanto na Flórida como em São Paulo, centenas de milhares de árvores já foram removidas. Até que ponto o programa está sendo eficiente para anular a incidência e propagação da doença no futuro é incerto. Convencer os produtores a eliminar regularmente plantas sintomáticas é atualmente o maior desafio para o controle efetivo do HLB no estado de São Paulo (BELASQUEZ JUNIOR, 2009).

Enquanto isso, pesquisadores em entomologia, fitopatologia, horticultura e melhoramento de plantas estão buscando inovações na forma de reduzir a doença. Entomologistas estão em fase de descoberta para o detalhamento de informações na pesquisa sobre a biologia, comportamento, ecologia e controle biológico de *D.citri* na esperança de encontrar pontos fracos nas populações deste psílídeo (HAL, 2008).

No Brasil existem 46 ingredientes ativos registrados como inseticida de um total de 107 agrotóxicos permitidos para uso em citrus (Tabela 1). A cultura de citrus está entre as dez culturas que mais consomem agrotóxicos no país (IBAMA, 2010).

Tabela 1. Inseticidas permitidos para uso em citros

Nome Comum	Grupo Químico	Classe(s)
1 abamectina	avermectina	Acar/Inset
2 acefato	organofosforado	Acar/Inset
3 acetamiprido	neonicotinóide	Inset
4 acrinatrina	Piretróide	Acar/Inset
5 aldicarbe	metilcarbamato de oxima	Acar/Inset/Nemat
6 amitraz	bis(arilformamidina)	Acar/Inset
7 <i>Bacillus thuringiensis</i>	Biológico	Inset Microbiológico
8 beta-ciflutrina	Piretróide	Inset
9 beta-Cipermetrina	Piretróide	Inset
10 bifentrina	Piretróide	Acar/Formic/Inset
11 brometo de metila	alifático halogenado	Formic/Fung/Herb/ Inset/Nemat
12 buprofezina	tiadiazinona	Acar/Inset
13 carbosulfano	metilcarbamato de benzofuranila	Acar/Inset/Nemat
15 cipermetrina	piretróide	Formic/Inset

16	clorantraniliprole	antranilamida	Inset
17	clorfenapir	análogo de pirazol	Acar/Inset
18	cloridrato de formetanato	metilcarbamato de fenila	Acar/Inset
19	clorpirifós	organofosforado	Acar/Form/Inset
20	cromafenzida	diacilhidrazina	Inset
21	deltametrina	piretróide	Form/Inset
22	diafentiurum	feniltiouréia	Acar/Inset
23	diazinona	organofosforado	Acar/Inset
24	diflubenzurom	benzoiluréia	Acar/Inset
25	dimetoato	organofosforado	Acar/Inset
26	esfenvalerato	piretróide	Inset
27	espinosade	espinosinas	Inset
28	etiona	organofosforado	Acar/Inset
29	etofenproxi	éter difenílico	Inset
30	fenpropatrina	piretróide	Acar/Inset
31	fentiona	organofosforado	Acar/Cup/Form/Inset
32	flufenoxurom	benzoiluréia	Acar/Inset
33	fosmete	organofosforado	Acar/Inset
34	gama-cialotrina	piretróide	Inset
35	imidacloprido	neonicotinóide	Inset
36	lambda-cialotrina	piretróide	Inset
37	lufenurom	benzoiluréia	Acar/Inset
38	malationa	organofosforado	Acar/Inset
39	metidationa	organofosforado	Acar/Inset
40	milbemectina	milbemicinas	Acar/Inset
41	novalurom	benzoiluréia	Inset
42	óleo mineral	hidrocarbonetos alifáticos	Acar/Fung/Inset
43	óleo vegetal	ésteres de ácidos graxos	Inset
44	piridabem	piridazinona	Acar/Inset
45	piridafentiona	organofosforado	Acar/Inset
46	pirimifós-metílico	organofosforado	Acar/Inset
47	piriproxifem	éter piridiloxipropílico	Inset
48	protiofós	quinoxalina	Acar/Inset
49	tebufenzida	clorodifenilsulfona	Inset
50	tiacloprido	neonicotinóide	Inset
51	tiametoxam	neonicotinóide	Inset
52	triazofós	organofosforado	Acar/Inset/Nemat
53	triclorfom	benzoiluréia	Acar/Inset
54	triflumurom	benzofeniluréia	Inset

Fonte: Agrofit 2012 (Acar:acaricida, Cup: cupinicida, Formic:formicida, Fung: fungicida
Inset:inseticida, Nemat: nematicida)

O controle da população de insetos vetores pode ser feito através da aplicação de inseticidas ou em alguns casos através de controle biológico com himenópteros parasitas dos psilídeos: *Tamarixia radiata* para *D. citri* (Sociedad Española de Fitopatologia, 2000). Yamamoto et. al. (2009) avaliaram em pulverizações os inseticidas tiametoxam, acetamiprido, imidacloprido, lambda cialotrina, deltametrina, fempropatrina, metidationa, dimetoato, etiona, tiametoxam + lambda cialotrina, abamectina e etofenproxi e observaram que estes foram eficientes no controle de adultos e ninfas de *D.citri*. Na aplicação via solo “drench” ou injetado os inseticidas, tiametoxam e imidacloprido propiciaram controle em plantas de 2 anos de idade de 45 a 60 dias tanto para adultos quanto para ninfas, já o inseticida acetamiprido não foi eficiente para controle das ninfas.

A Instrução Normativa 53 (BRASIL, 2008) divulgada no Diário Oficial da União em 17 de outubro de 2008 determina: 1) que as plantas sintomáticas sejam eliminadas, 2) a eliminação de plantas sintomáticas e assintomáticas do mesmo talhão quando a incidência da doença é superior a 28% e 3) proíbe a produção de material propagativo de citros, nas áreas de ocorrência de HLB, quando não realizada em ambiente protegido.

3.2 Destino dos agrotóxicos no ambiente

O destino do agrotóxico no ecossistema é governado pelas características físicas e químicas dos agrotóxicos; do solo; da tecnologia empregada na aplicação e condições ambientais. Os agrotóxicos e seus metabólitos podem permanecer quimicamente ativos no solo por muitos anos e ter efeitos negativos sobre o ambiente, podem se locomover para outros locais ou podem desaparecer após a aplicação. Segundo Spadotto et al. (2004), o destino dos agrotóxicos no ambiente é governado por processos de transformação (degradação química e biológica) de retenção (adsorção, desorção), de transporte (deriva, volatilização, lixiviação e carreamento superficial) e por interações destes processos; as diferenças nas estruturas e propriedades das substâncias químicas e nas características e condições ambientais podem alterar estes processos.

3.2.1 Degradação química

Alguns agrotóxicos sofrem degradação química em contato com o solo, existem compostos que se decompõe devido à presença da luz solar. A complexidade da molécula permite diferentes mecanismos de quebra. O tipo de solo tem uma grande influência na persistência dos agrotóxicos e seus produtos de degradação, o pH do solo, por exemplo, é um importante parâmetro que afeta a persistência dos agrotóxicos, especialmente para alguns grupos, como os organofosforados e carbamatos que, em geral, são instáveis em meio básico.

3.2.2 Degradação biológica

A degradação biológica pelos organismos do solo é o método mais importante de remoção dos agrotóxicos do ambiente. Os micro-organismos são importantes para auxiliar na formação do solo e para sua fertilidade, atividades que levam à contaminação com agrotóxicos podem prejudicar a microbiota do solo. Os micro-organismos ou seus processos podem ser inibidos em até 100% por diversos fatores estressantes como, por exemplo, a utilização excessiva de agrotóxicos (SILVA; VIEIRA, 2008).

Os agrotóxicos podem também estimular o crescimento de muitos micro-organismos e este mecanismo pode ser utilizado inclusive para descontaminar o meio. Diversas aplicações do mesmo ingrediente ativo no mesmo local pode aumentar a taxa de degradação do princípio ativo. Aparentemente, quando se tem uma fonte de alimento constante a população cresce e a quantidade de enzimas necessárias para quebrar o composto também levando a degradação dos agrotóxicos mais rapidamente (BRADY; WEIL, 2008).

A maioria das bactérias presentes no solo não é com frequência afetada pela aplicação de agrotóxicos, entretanto bactérias responsáveis pela nitrificação e fixação de nitrogênio são; os inseticidas e fungicidas afetam ambos os processos ao contrário da maioria dos herbicidas. Alguns agrotóxicos inclusive podem aumentar a fixação do nitrogênio porque reduzem a atividade de protozoários e outros organismos que são competidores ou predadores de bactérias fixadoras de nitrogênio (BRADY; WEIL, 2008).

3.2.3 Adsorção

A adsorção dos agrotóxicos ao solo depende das características físicas e químicas dos agrotóxicos e do solo. A matéria orgânica e a argila são os principais compostos que favorecem a adsorção dos agrotóxicos. A enorme área superficial e sítios ativos da argila e do húmus nos solos exercem um mecanismo de atração e adsorção em muitas moléculas orgânicas. A ligação entre o agrotóxico e a parte coloidal do solo é reversível, entretanto esta ligação é muito forte e um simples processo de lavagem não pode separar as duas frações. Desta maneira este tipo de ligação tem implicações ambientais importantes por dois motivos: 1) Esta ligação usualmente protege o agrotóxico das enzimas produzidas pelos micro-organismos, o que significa que a molécula irá persistir nos solos durante um tempo muito maior do que as moléculas não adsorvidas; aparentemente a interação com a superfície do colóide muda o tamanho tridimensional da biomolécula e a distribuição dos elétrons, logo as enzimas produzidas pelos micro-organismos não são capazes de reconhecer e atacar o sítio ativo; 2) Muitas biomoléculas permanecem com sua atividade biológica no estado ligado, então os agrotóxicos permanecem tóxicos para os organismos suscetíveis (BRADY; WEIL, 2008).

A adsorção controla a concentração do ingrediente ativo na fase líquida do solo. Sob o ponto de vista ambiental a ligação dos agrotóxicos com os colóides do solo leva ao decréscimo do material disponível para interagir com a biota e a imobilização do composto, o que reduz a possibilidade de lixiviação e contaminação de águas subterrâneas. Moléculas orgânicas grandes com muitos sítios ativos são fortemente adsorvidas. A presença de certos grupos funcionais como $-OH-$, $-NH_2-$, $-NHR$, $-CONH_2-$, $-COOR$, e $-^+NR_3$, na estrutura química favorece a adsorção, especialmente em solos com grande quantidade de húmus (BRADY; WEIL, 2008).

Alguns grupos químicos com cargas positivas como os herbicidas diquate e paraquate são fortemente adsorvidos nas argilas com cargas negativas do solo. Para solos negativamente carregados, os compostos aniônicos tem potencial de lixiviar enquanto que os catiônicos ficarão fortemente retidos. A adsorção dos agrotóxicos pelas argilas tende a ser dependente do pH do solo com a máxima adsorção ocorrendo em meio ácido.

Segundo Chaim et. al. (1999), mais de um terço dos agrotóxicos podem atingir o solo durante a aplicação. Muitos agrotóxicos são aplicados diretamente no solo ou irão chegar até este por outros mecanismos, além disso, quantidades significativas dos agrotóxicos podem poluir águas superficiais ou profundas através do solo.

Vieira et al (2009a) avaliaram a presença do carbofurano no perfil no solo do distrito de irrigação do Gorutuba (DIG) em Janaúba, MG e concluíram que o carbofurano pode ser encontrado em profundidades de até 60 cm. Os autores observaram ainda que o tempo de aplicação do produto, a quantidade do ingrediente ativo aplicado e a lâmina de irrigação percolada influenciaram na lixiviação deste. Monquero et al. (2008) estudaram a translocação vertical dos herbicidas: ametrina, clomazone, diuron, hexazinone e isoxaflutole em 2 tipos de solo e concluíram que todos estes herbicidas tem uma tendência em lixiviar através do solo podendo alcançar o lençol freático. A grande maioria dos estudos de movimentação vertical feitos em solo é com herbicidas pelo fato de muitos destes compostos serem aplicados diretamente no solo.

Apesar de o solo ser o primeiro compartimento a ser exposto com agrotóxicos por exposição indireta existem poucos estudos em território nacional mostrando sua contaminação, existem sim muitos estudos conduzidos em laboratório sobre lixiviação. Observa-se claramente a necessidade de maiores estudos nesta área.

3.24 Volatilização, deriva e aplicação

Segundo Rocha (2002) existem casos de perdas de 80 a 100% de produtividade oriunda da influência da competição entre plantas daninhas e culturas quando não é utilizada nenhuma forma de controle. A forma mais eficaz de controlar pragas, doenças e plantas invasoras ainda é o controle químico, apesar de toda problemática ambiental que esta prática acarreta.

Deriva pode ser definida como o desvio da trajetória que impede as gotas de atingirem seu alvo (CUNHA, 2008), durante ou depois da aplicação as gotas são transportadas para locais não alvo e este é um dos principais problemas na aplicação de agrotóxicos. A maior

fonte de poluição do ar com agrotóxicos advém das aplicações terrestres e aéreas. A quantidade de agrotóxicos que entra na atmosfera é determinada pelo vento, temperatura, tipo de formulação, pressão do equipamento de aplicação, tamanho de gota e tipo de composto aplicado.

Na volatilização agrotóxicos que tem pressão de vapor elevada se evaporam rapidamente e se perdem na atmosfera na forma de vapor que pode alcançar locais não alvo. As frações mais leves do óleo cru (ex. gasolina e diesel) e muitos solventes vaporizam em grandes quantidades quando aplicados.

Em março de 2006 ocorreu um acidente de caráter ambiental e ocupacional na cidade de Lucas do Rio Verde-MT. Pignatti et. al. (2007) abordaram o acidente ambiental causado pela deriva de pulverizações aéreas do agrotóxico paraquate que atingiram o espaço urbano da cidade. O acidente ultrapassou a unidade produtiva rural, causando impactos sanitários, sociais e ambientais. Apesar de acidentes tão graves como este não ocorrerem normalmente, a deriva de agrotóxicos é considerada um dos maiores problemas da agricultura (CUNHA et. al., 2003).

França et. al. (2009) monitoraram a deposição da calda na aplicação dos fungicidas tebuconazol e azoxistrobina através do pulverizador motorizado costal em Registro/SP, área de cultivo de banana. Foram distribuídas placas de Petri em alturas diferentes: ao nível do solo, 1,75 m e 3,00 m. A deposição da calda de aplicação de tebuconazole nas placas de petri correspondeu a 33,95% nas placas suspensas; 37,41% nas placas de solo e 28,63% nas placas as margens do rio, já na aplicação de azoxistrobina observou-se deposição de 50,12% nas placas suspensas, 48,87% nas placas de solo e 0% nas placas as margens do rio. Os resultados indicaram que o tebuconazole está atingindo as águas superficiais e os dois ingredientes ativos atingem o solo.

3.2.5 Lixiviação e escoamento superficial

A água proveniente das chuvas pode seguir dois caminhos, o escoamento de base e o escoamento superficial. Escoamento de base corresponde àquela parte da água das chuvas

infiltrada nos solos, percolada em profundidade, tornando-se principalmente água subterrânea. (ARCOVA, 2006). Os agrotóxicos podem ser levados juntos com esta água que percola através do perfil do solo e este processo é chamado de lixiviação. O escoamento superficial consiste na água que não se infiltra no solo, deixa a área e escorre até os rios ainda durante a chuva e logo após o encerramento desta (ARCOVA, 2006), os agrotóxicos podem contaminar as águas superficiais através deste mecanismo de locomoção, entretanto fatores ambientais como tipo de solo e a presença ou não de cobertura vegetal irão influenciar nos dois processos.

A tendência de um agrotóxico lixiviar através do perfil do solo depende da sua capacidade de adsorção, da solubilidade em água e do tipo de solo. Solubilidade elevada em água favorece a lixiviação, moléculas que se adsorvem fortemente não têm a tendência de lixiviar. A lixiviação é favorecida pela percolação da água; solos arenosos que tem baixa capacidade de retenção de água favorecem a lixiviação, períodos de chuva prolongados favorecem tanto o escoamento superficial quanto a lixiviação. Com algumas exceções os herbicidas tendem a ser mais móveis do que a maioria dos fungicidas e inseticidas e são mais facilmente encontrados em águas superficiais e subterrâneas (BRADY; WEIL, 2008).

A lixiviação dos agrotóxicos através do escoamento de base tende a resultar em contaminação das águas subterrâneas e neste caso, as substâncias químicas são lixiviadas juntamente com a água que alimenta os aquíferos (SPADOTTO et.al., 2004). O carreamento superficial favorece a contaminação dos rios, lagos e represas, com os agrotóxicos sendo levados adsorvidos às partículas do solo erodido ou em solução na água de escoamento. A permanência dos agrotóxicos no solo agrícola é inversamente dependente da taxa de ocorrência dos processos de transporte (SPADOTTO et.al., 2004). Depois de contaminadas as águas subterrâneas são difíceis ou impossíveis de limpar, porque estas águas se movem lentamente, os contaminantes não se espalham ou misturam rapidamente mantendo-se concentrados em uma massa de movimento lento que ficam presentes no geral por muitos anos (BOHMONT, 2007).

A Agência Nacional de Águas (ANA, 2009) monitora em todo o país a qualidade da água utilizando o IQA (índice de qualidade de águas), sendo nove os parâmetros medidos: coliformes fecais, pH, DBO, nitrogênio total, fósforo total, temperatura, turbidez, resíduo total e oxigênio dissolvido. Apesar de o Brasil ser um grande produtor de alimentos e ser o maior

consumidor de agrotóxicos do mundo (ANVISA, 2009), estes não são avaliados no sistema de monitoramento da ANA.

Segundo Luchini (2005), os programas de monitoramento de agrotóxicos em água são elaborados para descrever a presente condição da qualidade de corpos hídricos superficiais e subterrâneos, entender como essa condição pode se alterar ao longo do tempo e fornecer informações sobre o uso de agrotóxicos e os fatores ambientais que afetam as condições de qualidade dos corpos hídricos.

Os programas de monitoramento de agrotóxicos em água, de modo geral, objetivam proteger a saúde pública e ou garantir a qualidade das águas para os diferentes usos a que se destina determinar a razão de dissipação dos agrotóxicos nos corpos hídricos, reduzir ou prevenir a contaminação das águas por agroquímicos, bem como avaliar o grau, a extensão e a rota ambiental de contaminação dos corpos hídricos (LUCHINI, 2005).

Marchesan et. al., (2007) estudaram o cultivo de arroz irrigado durante três anos em dois rios localizados no Rio Grande do Sul e encontraram 38, 20 e 40% de amostras contaminadas no primeiro, segundo e terceiro ano respectivamente com herbicidas. Dores et. al., (2006) estudaram a presença de herbicidas e seus metabólitos em água superficial e subterrânea na região de Primavera do Leste (MT), em 73% das amostras foram detectados resíduos. Ferreira et. al. (2009) monitoraram resíduos de agrotóxicos em águas superficiais no Vale do Ribeira/SP em área com cultivo de banana em 2009, das amostras analisadas, 90,2% apresentaram resíduos de algum dos agrotóxicos analisados. O alto grau de contaminação indica que as práticas agrícolas precisam ser modificadas para evitar um dano maior.

Observa-se que o uso incorreto de agrotóxicos leva ao aparecimento de resíduos destes compostos em água. Diante desse fato e da periculosidade que os agrotóxicos apresentam à manutenção da biodiversidade, existe hoje a necessidade de se intensificarem os estudos que possibilitem um monitoramento eficiente de áreas próximas à agricultura.

3.3 Análise de resíduos de agrotóxicos

A análise de resíduos de agrotóxicos é cara e dispendiosa, principalmente quando o número de analitos é elevado. Os métodos não são universais e muitas vezes uma única metodologia multirresíduos não é suficiente para determinação de todos os compostos, além disso, a maioria absoluta das análises é feita através da utilização de cromatografia, uma técnica efetiva, sensível, reprodutível, porém cara, muitas vezes mais de um sistema cromatográfico é necessário para identificar e quantificar todos os compostos.

A ANVISA (2009) vem realizando desde 2001 um importante estudo de monitoramento de resíduos de agrotóxicos em alimentos. Em 2005 4,70% das amostras de laranja estavam irregulares, em 2006 não foram encontradas irregularidades. Em 2007, 6,04% das amostras estavam irregulares sendo que os produtos não permitidos encontrados foram: fenitrotiona, procloraz e profenofos e acima do limite máximo permitido somente o triazofos. Em 2008, 14,85% das amostras estavam irregulares e os produtos não permitidos foram: cipermetrina, endossulfam, esfenvalerato, parationa metílica, profenofós e procloraz, o triazofós novamente foi encontrado acima do limite máximo permitido. Em 2009 a quantidade de amostras insatisfatórias diminuiu para 10,3%, sendo que 0,7% continham triazofós acima da LMR e 9,6% eram produtos não permitidos para a cultura: cipermetrina, carbaril, endossulfam, permetrina e procloraz. Nota-se que o grande problema de contaminação da laranja é devido ao emprego de inseticidas.

3.4 Uso de modelos matemáticos para avaliar o potencial de contaminação ambiental dos agrotóxicos

O interesse em modelos matemáticos de simulação de movimentação dos agrotóxicos tem crescido nos últimos anos. A possibilidade de contaminação dos lençóis freáticos levou a busca de mecanismos mais simples de controle ambiental e existem vários trabalhos relatando este tipo de simulação (LIMA et al., 2007; RENAUD; BROWN, 2008).

Os modeladores matemáticos podem ser uma importante ferramenta de trabalho quando se utiliza uma quantidade grande de ingredientes ativos em diferentes áreas. Eles avaliam o risco de contaminação de organismos vivos, dos solos, águas superficiais e

subterrâneas. A partir de dados como: características do solo, nível de pluviosidade, temperatura, tipo de agrotóxicos e quantidade de aplicações, entre outros é possível prever o potencial de contaminação do agrotóxico para o meio ambiente bem como a toxicidade para diferentes organismos.

Um dos primeiros índices utilizados para calcular o potencial de contaminação de águas subterrâneas foi o de GUS que é calculado por meio de valores de meia vida do composto no solo (DT_{50}) e do coeficiente de partição octanol/água (K_{ow}) (BARCELÓ; HENNION, 1997).

Armas et al. (2005) realizaram a caracterização temporal de agrotóxicos através do índice GUS utilizados em cana de açúcar na região do rio Corumbataí em Piracicaba/SP. Os resultados mostraram que os herbicidas glifosato e acetocloro apesar de não terem potencial de lixiviação devem ser monitorados devido a quantidade utilizada ser muito grande. Os herbicidas atrazina, ametrina, 2,4-D, metribuzim e diurom devem ser monitorados devido a possibilidade de lixiviarem bem como pelo alto uso. Estes ingredientes ativos somados representaram aproximadamente 85% do volume total de produtos consumidos de janeiro de 2000 a dezembro de 2003 na região.

Vieira et. al. (2009b) avaliaram a exposição de águas superficiais e subterrâneas a agrotóxicos utilizados em culturas de hortaliças e frutas na Bacia Hidrográfica Alto Tietê Cabeceiras nos municípios de Mogi das Cruzes e Salesópolis/SP. Os resultados foram gerados através do software PIRI e mostraram que os ingredientes ativos: glufusinato sal de amônio, glifosato, metolaclor, clorotalonil e azoxistrobina, podem contaminar as águas superficiais na produção de hortaliças e para produção de frutas os ingredientes ativos que oferecem risco foram metamidofós, tiofanato metílico e captana.

3.5 Biomonitoramento ambiental através dos macroinvertebrados bentônicos como indicadores da qualidade da água

A introdução de agrotóxicos no ambiente agrícola pode provocar perturbações ou impactos por poder exercer uma pressão de seleção nos organismos e alterar a dinâmica

bioquímica natural, tendo como consequência mudanças na função do ecossistema (SPADOTTO et.al., 2004), além disto, estes compostos podem bioacumular nos organismos. Devido a estes problemas buscar mecanismos de avaliação dos impactos causados aos organismos é um fator determinante para a saúde ambiental.

Diversos grupos de organismos podem servir para monitorar impactos das práticas agrícolas. Lins et. al. (2007) compararam a influência dos herbicidas glifosato, atrazina, 2,4-D e nicosulfurona na flutuação populacional de *Collembola*, em solo sob o sistema de plantio direto com cobertura de milho, tanto os herbicidas testados quanto as épocas de coleta influenciaram a população de *Collembola* aumentando ou diminuindo sua população.

Andrea et. al. (2004) estudaram a atuação de minhocas *Eisenia foetida* sobre a dissipação de glifosato aplicado em amostras de terra e a ocorrência de bioacumulação em condições de laboratório. Os resultados mostraram que a presença de minhocas não alterou a dissipação de glifosato na terra independentemente do período de contato, entretanto elas bioacumularam resíduos do herbicida em quantidades maiores quanto maior o tempo de permanência na terra tratada.

As abelhas são um dos organismos mais afetados pela aplicação de agrotóxicos. Os estudos para resolver o problema de morte de abelhas devido à aplicação de agrotóxicos vêm sendo feito desde o século dezenove, quando danos às abelhas pela aplicação de arseniato de chumbo foram reportados pela primeira vez (BOHMONT, 2007).

Os organismos aquáticos também sofrem os impactos causados pela aplicação de agrotóxicos por isso deve-se monitorar este importante recurso natural. O monitoramento da qualidade da água é a medida ou observação de um corpo d'água através do tempo. Biomonitoramento é o uso sistemático de respostas biológicas para avaliar mudanças no ambiente ao longo do tempo com o objetivo de aplicar estes dados em um programa de controle de qualidade (SPRINGER, 2010).

Dados de monitoramento podem ser usados para identificar problemas de contaminação. O uso de monitoramento biológico fornece um método eficaz de fácil entendimento para determinar se um corpo d'água foi afetado por eventos poluidores. Esta técnica baseia-se no fato de que diferentes grupos têm diferentes tolerâncias à poluição e estes

organismos podem ser utilizados como indicadores da qualidade da água (WATSON-FERGUSON, 2006).

O termo bioindicador tem sido usado para identificar respostas biológicas que indicam a exposição ou os efeitos de poluentes em organismos, populações, comunidades e ecossistema. Essas respostas biológicas referem-se, portanto, a respostas expressas desde os níveis biomoleculares-bioquímicos até o nível de comunidade. Pode-se apontar como bioindicadores, por exemplo, mudanças na riqueza e abundância de espécies de populações de diferentes comunidades, no tamanho dos espécimes, na integridade reprodutiva, etc (ANDREA, 2008).

Muitas espécies são utilizadas como bioindicadores como peixes e algas, porém o biomonitoramento de corpos hídricos superficiais através de uso de macroinvertebrados bentônicos é bastante comum e aceito como uma importante ferramenta na avaliação da qualidade da água. Embora seja uma ferramenta utilizada desde o início do século XX na Europa e na América do Norte, no Brasil esta técnica tem apenas algumas décadas e não existem protocolos específicos para utilização de macroinvertebrados (SILVEIRA et al., 2004).

Segundo Hanson (2010) os invertebrados são o grupo mais abundante e diverso nos ambientes de água doce. Os macroinvertebrados aquáticos podem ser caracterizados por viverem na água por toda a vida ou parte dela, por poderem ser vistos sem a necessidade de um microscópio ou serem retidos por uma rede de malha de 125 μm (WATSON-FERGUSON, 2006; HANSON et. al., 2010).

Os macroinvertebrados aquáticos vivem nos substratos, fundo dos rios e coluna d'água, incluem larvas de insetos, insetos adultos, anelídeos aquáticos, crustáceos e moluscos. Se a qualidade da água é ruim ou um evento de poluição ocorreu nos últimos meses isto é refletido através de um declínio na população. A técnica baseia-se no fato de que diferentes organismos têm níveis de tolerância diferentes à poluição e estes organismos podem ser usados como indicadores da qualidade da água. Os macroinvertebrados podem viver de semanas a anos no mesmo local e dependem diretamente do habitat para viverem (WATSON-FERGUSON, 2006).

Os macroinvertebrados aquáticos apresentam vantagens em relação a outros organismos para serem utilizados como bioindicadores como: 1) ampla distribuição tanto a nível geográfico como em relação à variedade de ambientes que habitam; 2) grande diversidade taxonômica, a qual resulta em um amplo número de respostas a eventos de contaminação; 3) caráter relativamente sedentário o qual facilita a análise de eventos de contaminação; 4) ciclo de vida relativamente grande, o que permite observar os eventos de contaminação ao longo do tempo; 5) métodos de amostragem fáceis e de baixo custo (SPRINGER, 2010).

Os ambientes de água doce podem ser distinguidos entre as águas com corrente (ambientes lóticos) e as águas sem correntes (ambientes lênticos). Em termos gerais, os ambientes lóticos, especialmente os rios de águas limpas e bem oxigenadas, são os ecossistemas de águas doces com maior diversidade de macroinvertebrados, já que a turbulência da água fornece um mecanismo de aeração (MACCAFFERTY, 1998).

Os macroinvertebrados de água doce tem um papel importante dentro de basicamente todos os processos ecológicos dos sistemas aquáticos. Em termos da cadeia de energia, as cadeias alimentares aquáticas se baseiam em material autóctono produzido pelas algas ou pelo material alóctono que entra no sistema aquático. Os macroinvertebrados são um elo importante para mover a energia a diversos níveis tróficos das cadeias alimentares aquáticas, pois eles controlam a produtividade primária dos ecossistemas aquáticos consumindo grande quantidade de algas e micro-organismos (HANSON et. al., 2010). É difícil estimar a importância dos insetos aquáticos como fonte de alimentos para outros animais, muitos peixes, anfíbios, pássaros e outros animais se alimentam dos insetos aquáticos ou terrestres na sua fase adulta (MACCAFFERTY, 1998).

O biomonitoramento, como ferramenta de avaliação da qualidade da água, tem algumas vantagens já que, diferentemente das análises físicas e químicas que representam a água no momento de amostragem, os indicadores biológicos mostram tendências através do tempo e assim podem-se comparar condições passadas e presentes. Da mesma maneira através do uso de indicadores biológicos é possível detectar eventos pontuais de toxicidade, os quais podem não ser detectados através das análises físicas e químicas (SPRINGER, 2010).

O uso de bioindicadores também tem limitações, especialmente para detectar a qualidade da água para consumo humano, porque necessariamente não detecta a presença de patógenos ou condições químicas potencialmente perigosas para a saúde humana (SPRINGER, 2010), o que torna importante a utilização dos métodos físicos, químicos e biológicos para avaliação da qualidade da água, como esta descrito na legislação de muitos países.

Existem vários índices descritos na literatura para utilização de macroinvertebrados. Os índices bióticos são amplamente utilizados na avaliação da qualidade biológica das águas em especial dos rios. Estes índices associam os táxons presentes (espécie, gênero, família, etc) com um valor numérico segundo seu nível de tolerância. Este valor por sua vez é utilizado com a riqueza taxonômica (índice qualitativo) ou em combinação com as abundancias relativas (índices quantitativos). Um índice que foi adaptado nos últimos anos em vários países da América latina é o “BMWP” (Biological Monitoring Working Party), o qual foi desenvolvido inicialmente na Inglaterra e logo adaptado para muitos países da América Latina (SPRINGER, 2010). Este índice se baseia unicamente na presença de famílias e seus valores de tolerância.

No Brasil a Legislação não contempla o monitoramento biológico para avaliação dos corpos d’água. A Resolução Conama nº 357/2005 do Ministério do Meio Ambiente diz que podem ser utilizados métodos biológicos para avaliação da qualidade da água, porém não existem parâmetros estabelecidos para este tipo de avaliação. A única legislação que faz uso de organismos é a de registro de agrotóxicos, já que são necessários testes de toxicidade com micro-organismos do solo, peixes, micro-crustáceos e algas para o registro de um produto.

O estudo da população de organismos não alvo é um importante fator de avaliação do ecossistema e existem estudos no Brasil mostrando esta prática (ANDREA et. al., 2004; LINS et.al.,2007). Muitos países têm importantes programas de biomonitoramento em sua política de controle ambiental que podem auxiliar nos estudos de impactos ambientais e caracterizar áreas poluídas, entretanto no Brasil não existe este tipo de programa institucionalizado. A criação de protocolos adaptados para a biodiversidade brasileira, caracterizando organismos que vivem em áreas poluídas, bem como os que vivem em áreas preservadas é uma importante linha de pesquisa.

4 MATERIAL E MÉTODOS

As áreas selecionadas para monitoramento se encontram na cidade de Brotas/SP. A cidade se encontra nas coordenadas 22° 17'12'' latitude Sul e 48°07'35'' longitude Oeste (centro da cidade), tem uma extensão territorial de 1101km² ou 110.100 hectares e altitude é de 636,30 metros (área urbana). A província geológica é a Bacia Sedimentar do Paraná e sua geomorfologia é formada por cuevas basálticas. O clima é caracterizado como subtropical úmido, a temperatura média anual está entre 23° e 28°C e a precipitação anual varia de 1100 a 1600 mililitros (PREFEITURA MUNICIPAL DE BROTAS, 2011). No Mapa de zoneamento ambiental (Figura 2) pode-se ver como estava a ocupação e uso do solo no início do projeto.

A unidade de gerenciamento de recursos hídricos de Brotas é Tietê/Jacaré UGRHI 13, a principal Bacia Hidrográfica é a bacia do Jacaré Pepira Mirim. Os principais afluentes do rio Jacaré Pepira no município são margem direita: Ribeirão Tamanduá, Córrego do Gouveia, Ribeirão Rasteira; margem esquerda: Rio Pinheirinho, Rio do Peixe e Rio Monjolo. A vegetação nativa é remanescente da Mata Atlântica e existem corredores ciliares e grande biodiversidade do Cerrado. O Sistema Aquífero é o Guarani (Informações cedidas pela Secretaria do Meio Ambiente de Brotas).

A caracterização do solo foi realizada pelo Departamento de Ciências do Solo, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” da Universidade de São Paulo (ESALQ/USP).

As coletas de água solo e sedimento contaram com o apoio da Secretaria do Meio Ambiente de Brotas. As amostras de água foram coletadas com auxílio de uma garrafa de Van dorn que foi acondicionada em garrafas de vidro (Figura 3 a e b). Foi feita uma amostragem simples de solo com trado na profundidade de 10 cm na área do laranjal mais próxima ao ponto de coleta de água, nos pontos onde não havia laranjal próximo a área coletou-se próximo ao rio. O sedimento foi coletado no mesmo ponto de coleta de água com ajuda de um coletor tipo draga Van Veen (Figura 3 c). As amostras de solo e sedimento foram acondicionadas em sacos plásticos. Todas as amostras foram acondicionadas em caixas de isopor com gelo e encaminhadas ao Laboratório de Ecologia dos Agroquímicos do Instituto Biológico para análise.

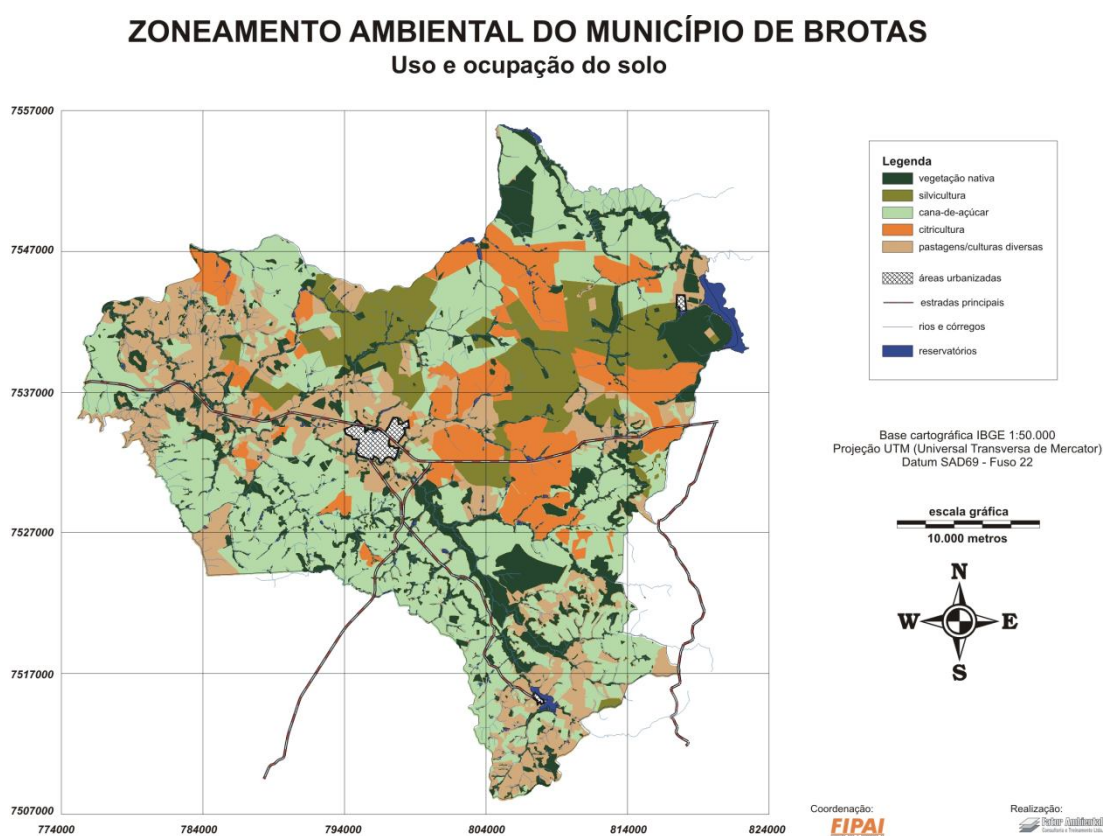
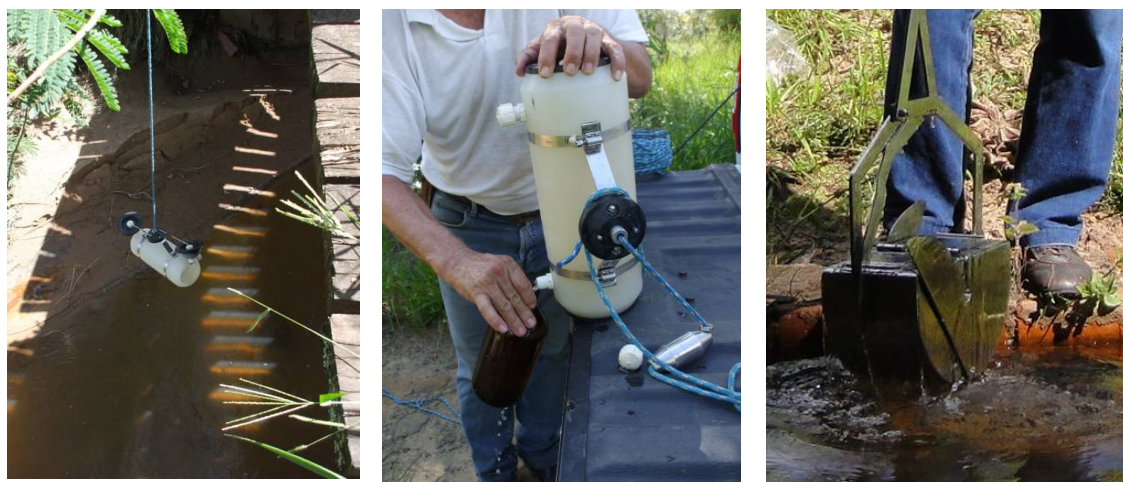


Figura 2. Ocupação e uso do solo em Brotas



(a)

(b)

(c)

Figura 3. Coleta de amostras

Pontos de coleta de amostras

Foram selecionadas três áreas para monitoramento, a primeira com cinco pontos de amostragem incluindo o córrego do Gouveia (P1 a P5) e a segunda com seis pontos de amostragem incluindo o rio Ribeirão Tamanduá (P7 a P12) também foi selecionado um ponto no Rio Jacaré Pepira (P6). Os pontos amostrados para monitoramento foram georeferenciados (Figura 4 e Tabela 2). Foram selecionados 2 pontos de coleta de água de poços de aproximadamente 7 metros de profundidade em P11 e P10 e um ponto de poço de 100 metros de profundidade na estação de tratamento de água da cidade (coordenadas $22^{\circ}16'56''$ $48^{\circ}06'31''$). Os pontos P2, P4 e o poço de 100 m são utilizados para captação de água para abastecimento da cidade. As amostras foram coletadas de agosto de 2010 a julho de 2012 conforme mostra a Tabela 3. Alguns pontos de amostragem são mostrados na Figura 5.

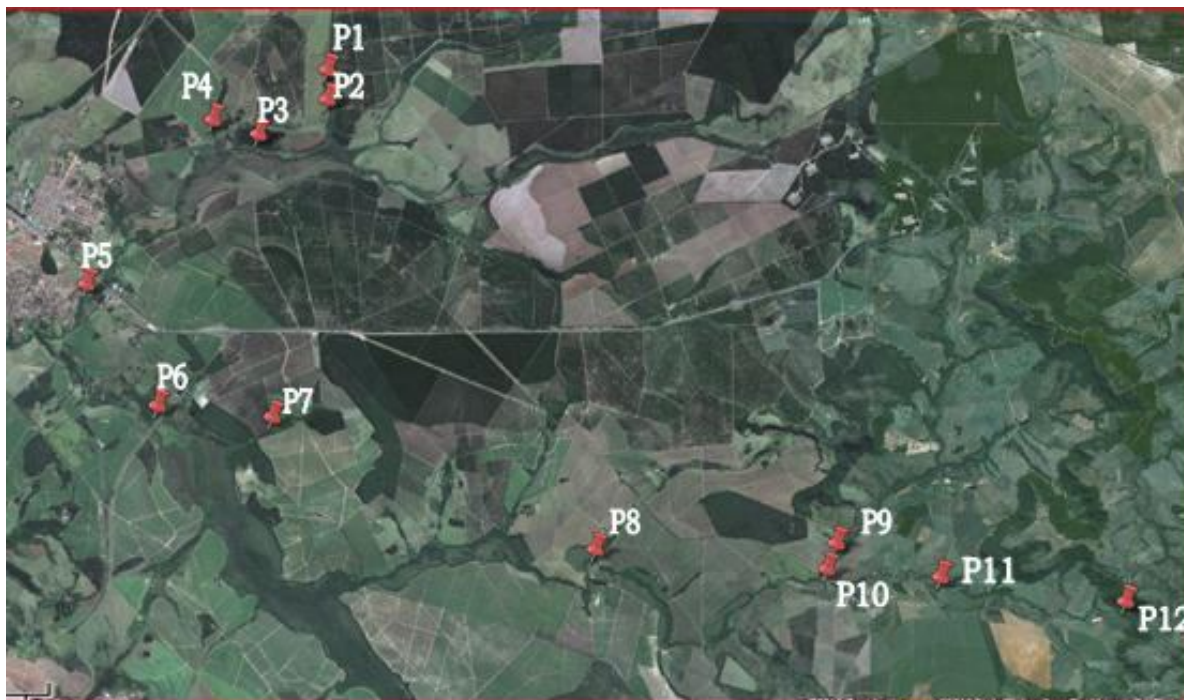


Figura 4. Visualização por satélite dos pontos de amostragem de águas superficiais, sedimento e solo localizados em Brotas/SP.

Tabela 2. Relação dos pontos de coleta de amostras na região de Brotas/SP.

	Ponto de Coleta	S	W
P1	Nascente Minhoca	22°15.206'	48°04.266'
P2	Captação Minhoca	22°15.469'	48°04.250'
P3	Laranjal Minhoca	22°15.792'	48°04.923'
P4	Captação Águas Claras	22°15.654'	48°05.365'
P5	Ponte Gouveia	22°17.193'	48°06.592'
P6	Ponte do Jacaré Pepira	22°18.324'	48°05.895'
P7	Canivete	22° 18.433'	48°04.787'
P8	Ribeirão Tamanduá	22°19.666'	48°01.655'
P9	Goibal	22°19.601'	47°59.316'
P10	2° Ponte Barreiro	22°19.850'	47°59.412'
P11	1° Ponte Barreiro	22°19.926'	47°58.309'
P12	Nascente Barreiro	22°20.160'	47°56.511'

DEZ/11 12 e 13	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
JAN/12 16 e 17	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
FEV/12 13 e 14	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
MAR/12	NA**	NA**	NA**	NA**	NA**	NA**	NA**	NA**	NA**	NA**	NA**	NA**	NA**	NA**	NA**
ABR/12 16 e 17	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
MAI/12 08 e 09	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
JUN/12 13 e 14	NA	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	NA**	x	x	x
JUL/12 30 e 31	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x

*P1 a P15 - pontos de amostragem

** NA - não analisado



(a) Vista externa da Nascente Minhoca (P1)



(b) Nascente Minhoca (P1)



(c) Captação Minhoca (P2)



(d) Rio Jacaré Pepira Mirim (P6)



(e) Ribeirão Tamandua (P8)



(f) Primeira Ponte Barreiro (P11)

Figura 5. Visualização de alguns rios onde ocorreram as amostragens de água e sedimento na região de Brotas/SP

4.1 Caracterização da água: condições e parâmetros inorgânicos de qualidade da água

Foram avaliados parâmetros físicos e químicos da qualidade da água, estes valores foram comparados aos valores determinados pela Resolução CONAMA 357/2005 que classifica os corpos de água. Foi utilizada uma sonda multiparametros marca Horiba modelo U 22XD e os parâmetros; potencial de oxido redução, sólidos totais dissolvidos, condutividade elétrica, pH e oxigênio dissolvido foram medidos de agosto de 2010 a fevereiro de 2012, com exceção do pH que foi medido durante todos os meses de amostragem.

4.2 Seleção dos agrotóxicos

Os agrotóxicos foram selecionados para monitoramento a partir de conversa realizada com agricultores da região. Na Tabela 4 encontram-se as principais características físicas e químicas dos agrotóxicos utilizados para modelamento matemático e na Tabela 5 a fórmula estrutural.

Os ingredientes ativos utilizados para comparação no monitoramento foram: permetrina (93% de pureza) marca EPA, deltametrina (98%) e clorpirifós (97,6%) foram fornecidos pela Agripec , lambda-cialotrina (98%) e imidacloprido (99,6%) foram fornecidos pela Bayer , metidationa (99,6%) e tiametoxam (99%) foram fornecidos pela Chem Service (Pureza= 99,6%) ; parationa metílico, parationa etílico , alfa endossulfam (99%), beta endossulfam (99%), sulfato endossulfam (99,1%) e fenitrothion (98.2%) foram fornecidos por Dr. Ehrenstorfe.

Os ingredientes ativos imidacloprido e tiametoxam foram preparados em metanol. Os demais agrotóxicos foram preparados em isooctano na concentração de aproximadamente 1000 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

Tabela 4. Propriedades físicas e químicas dos agrotóxicos

	Grupo Quím	Solubilidade em água	Pressão de vapor	Koc	½ vida água (dias)	½ vida solo (dias)	Invertebrados aquáticos	Abelhas
acefato	OF	650* (g.L ⁻¹)	0,226* mPa(24°C)	0,48**	--	3-6**	--	Tóxico**
metamidofós	OF	>200* (g.L ⁻¹) ¹	2,3* mPa(20°C)	1,7**	309 (pH 5) 0,27 (pH7)**	2-12**	tóxico**	Tóxico**
dimetoato	OF	25* (g.L ⁻¹)	0,29* mPa(20°C)	20**	8**	20**	tóxico**	altamente tóxico**
clorpirifós	OF	2* (mg.L ⁻¹)	2,5* mPa(25°C)	6070**	35-78**	60-120**	altamente tóxico**	Tóxico**
metidationa	OF	250* (mg.L ⁻¹)	0,186* mPa(20°C)	400**	--	5-23**	altamente tóxico**	levemente tóxico**
fenitroton	OF	21*(mg.L ⁻¹)	0,15 mPa(20°C)	--	2 (pH 7)	7 **		altamente tóxico**
Paration metílico	OF	55*(mg.L ⁻¹)	0,2 mPa(20°C)	5100**	8 – 38**	--	altamente tóxico**	tóxico**
endossulfam	OC	alfa 0,32 *(mg.L ⁻¹) beta 0,33 *(mg.L ⁻¹)	1,2* Pa(80°C)	12400**	14**	alfa 35 beta 150 (pH 7) **	altamente tóxico**	moderadamente tóxico**
imidacloprido	Neon	0,51** (mg.L ⁻¹)	0,2 µPa (20°C) **	132**	> 31 ** pH 5,7 e 9,0	48-190**	muito tóxico**	altamente tóxico**
permetrina	Pir	0,2* (mg.L ⁻¹) ¹	0,0013* mPa(20°C)	100.000**	4,6**	30-38**	--	altamente tóxico**
cipermetrina	Pir	0,01** (mg.L ⁻¹)**	5,1. 10 ⁷ ** (nPa 20°C)	100.000**	> 50 ** (pH neutro)	4 a 56**	altamente tóxico	altamente tóxico
lambda cialotrina	Pir	0,005 (mg.L ⁻¹)**	--	180.000**	não se mantém	30**	altamente tóxico**	altamente tóxico**
deltametrina	Pir	0,002* (mg.L ⁻¹)	0,002* mPa(25°C)	--	não se mantém**	7-14**	--	Tóxico**

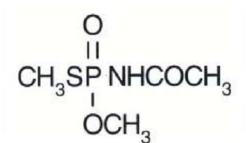
OF=organofosforado;OC=organoclorado; Neon= neonicotinoide; Pir= piretróide; Clor=clorado

*The Pesticide Manual (WORTHING, 1991)

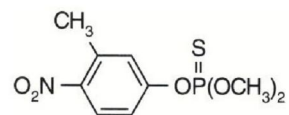
** EXTOXNET (2012)

Tabela 5. Estrutura Química dos inseticidas monitorados

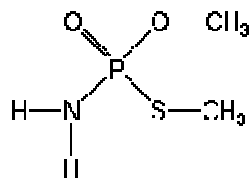
acefato



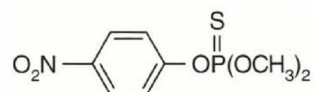
fenitrotiona



metamidofós



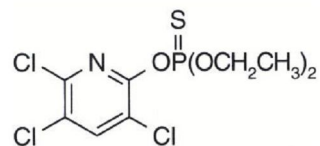
parationa metílica



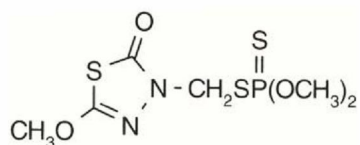
dimetoato



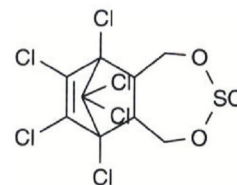
clorpirifós



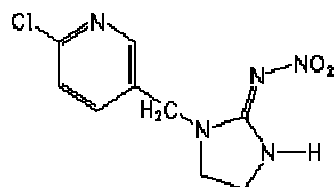
metidationa



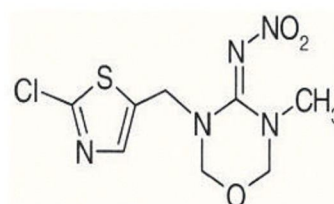
endossulfam



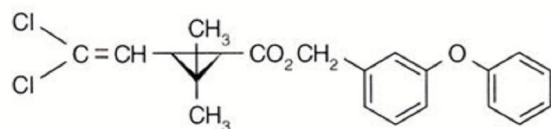
imidacloprido



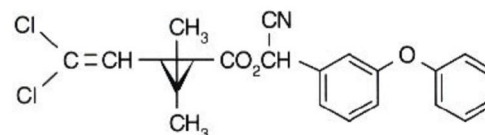
tiametoxam



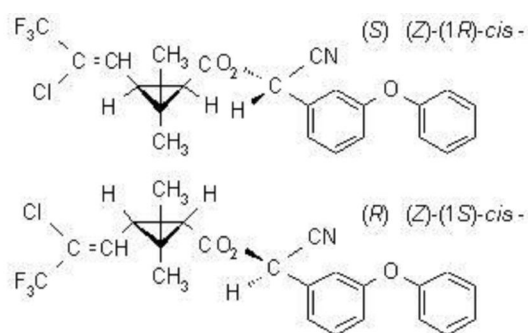
permetrina



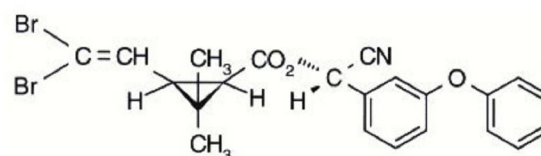
cipermetrina



lambda cialotrina



deltametrina



4.3 Potencial de contaminação ambiental dos agrotóxico

O sistema computacional PIRI (Pesticide Impact Rating Index) foi utilizado para avaliar o potencial de contaminação ambiental. O PIRI, desenvolvido por Kookama, Correl e Muller (2005) é um programa de computador elaborado para prever o comportamento ambiental de agrotóxicos. Ele simula a contaminação de águas superficiais e subterrâneas através da mobilidade dos agrotóxicos bem como a toxicidade de agrotóxicos aos organismos não alvo como a *Daphnia* spp. O PIRI está disponível gratuitamente no endereço: <http://www.clw.csiro.au/research/biogeochemistry/organics/projects/piri.html>.

Através de parâmetros edafoclimáticos do local de aplicação é possível fazer a avaliação do comportamento dos agrotóxicos no meio ambiente. Os fatores necessários são: tipo de solo, cobertura vegetal, período de estudo, quantidade de matéria orgânica presente no solo, total de chuva, total de irrigação, temperatura mínima e máxima, profundidade do lençol

freático, largura do corpo hídrico, distância do corpo hídrico em relação a cultura, declividade, perda por erosão e dias após aplicação.

Para utilização do PIRI como modelo matemático de predição de contaminação algumas informações foram levantadas (Tabela 6).

- 1) Levantamento com os produtores para selecionar os agrotóxicos mais utilizados na região. Com esta informação utilizou-se o Agrofyt para verificação de quantidades aplicadas. Somente os agrotóxicos registrados para cultura foram avaliados no modelo;
- 2) O volume de chuvas de 2011 foi medido pela Estação de Tratamento de água de Brotas que nos cedeu a informação (Figura 6);
- 3) O tipo de solo foi obtido através de laudo da ESALQ;
- 4) O potencial de erodibilidade foi obtido através de Silva e Alvares (2005);
- 5) Outras informações foram obtidas através de visualização nos pontos amostrados.

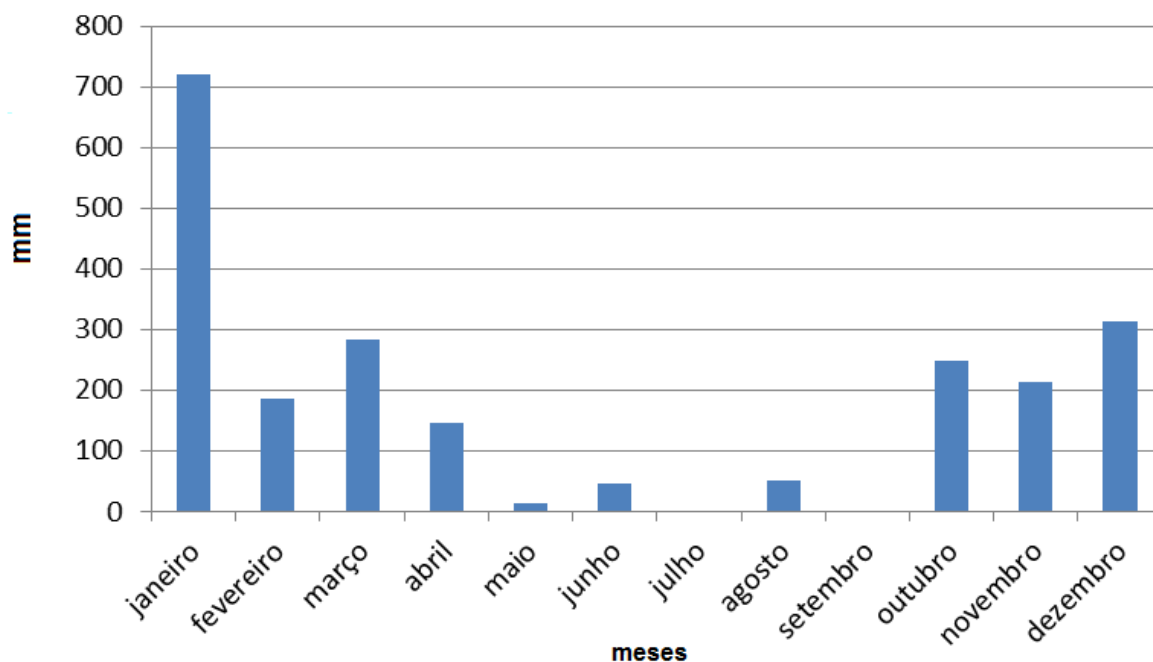


Figura 6. Pluviosidade da cidade de Brotas no ano de 2011 (Dados cedidos pela Prefeitura Municipal de Brotas).

Tabela 6. Parâmetros utilizados para modelamento do potencial de contaminação por agrotóxicos

Parâmetro	Valor
Classe de solo	Arenoso e médio argiloso ⁽¹⁾
Cobertura vegetal	Sim ⁽⁴⁾
Avaliação da toxicidade (espécie)	CL ₅₀ <i>Daphnia sp.</i> ⁽³⁾
Período de estudo	Outubro a março ⁽²⁾
Condição do solo	Úmido ⁽⁴⁾
Matéria orgânica	0,5 e 8,6% ⁽¹⁾
Total de Chuva	1900 mm ⁽⁴⁾
Total de irrigação	0 ⁽⁴⁾
Temperatura mínima e máxima	20 e 32 °C
Profundidade do Lençol Freático	100 m ⁽⁵⁾
Largura do Corpo Hídrico	2 m ⁽⁴⁾
Distância do corpo hídrico	50 m ⁽⁴⁾
Declividade	2,061% ⁽⁴⁾
Perda de solo por erosão	0.0212 ⁽⁶⁾
Dias após aplicação	0

⁽¹⁾Laudo da ESALQ/USP; ⁽²⁾Dados cedidos pela Prefeitura de Brotas ⁽³⁾Organismo disponível no modelo computacional;; ⁽⁴⁾Observações nas áreas de estudo; ⁽⁵⁾ Profundidade poço de maior profundidade; ⁽⁶⁾Silva;Alvares (2005)

4.4 Metodologia para extração dos agrotóxicos

O método QuEChERS (do inglês Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, and Safe) significa rápido, fácil, barato, efetivo, robusto e seguro foi desenvolvido por Anastassiades et. al. (2003) com a finalidade de facilitar a análise de resíduos de agrotóxicos em relação aos métodos existentes foi utilizado.

4.4.1 Análise de solo/sedimento

Aparelhos/equipamentos: centrífuga Fanem modelo 204-NR e Labofurge II, balança Analítica Mettler Toledo, modelo AE 240, balança semi-analítica Micronal, modelo B 4000

Reagentes: acetonitrila, grau HPLC (Tedia); tolueno grau GC (Tédia); metanol grau HPLC (Mallinckrodt); Acido Acético glacial (Merck), cloreto de sódio (Synth), sulfato de magnésio anidro (Merck) PSA (amina primária secundária), acetato de sódio (Merck), nitrogênio comum.

O solo foi seco a temperatura ambiente e peneirado em peneira de malha de 2 mm. Foram pesadas dez gramas de solo em tubo de centrífuga de 50 mL. Em seguida 2,0 mL de água foram adicionadas ao solo e 1,5 mL ao sedimento. A amostra foi agitada até incorporação da água. Foi adicionado 2 g de acetato de sódio, 20 mL de 1% de acido acético em acetonitrila, 4 g de cloreto de sódio e 8 g de sulfato de magnésio ao frasco. A amostra foi agitada manualmente por 1 minuto e logo depois centrifugada a 3000 rpm por 15 minutos. Foi coletada 10 mL da solução sobrenadante e adicionada sobre 0,3 g de PSA; adicionou-se então 0,9 g de sulfato de magnésio e a amostra foi agitada manualmente por 1 minuto. A suspensão foi centrifugada por 5 minutos a 2000 rpm. Foram separadas 2 alíquotas de 3 mL do sobrenadante que foram concentradas a secura sob fluxo suave de nitrogênio a temperatura de 40°C. O resíduo foi solubilizado em 1 mL de tolueno para análise por cromatografia a gás e em 1mL de metanol para análise por cromatografia líquida.

4.4.2 Análise de água

Duas metodologias foram utilizadas para análise de água. O método de extração em fase sólida foi utilizado para analise de tiametoxam e imidacloprido e os demais ingredientes ativos foram extraídos por extração líquido líquido.

4.4.2.1 Extração em fase sólida

Aparelhos/equipamentos: manifold marca Phenomenex de 12 posições e marca Varian de 20 posições; evaporador rotatório Bücher modelo R-114; banho com aquecimento Bücher modelo B-480; bomba de pressão a vácuo Dia-Pump modelo A, Fanem Ltda

Reagentes: cartucho C18 de 1 mg/6 mL (SamplingQ C18 Agilent Technologies) , acetato de etila grau HPLC (Mallinckrodt); metanol grau HPLC (Mallinckrodt); nitrogênio comum.

A amostra de água foi filtrada em funil de Büquer sobre papel filtro. Um litro de amostra foi eluído em cartucho C18 previamente condicionado com 6 mL de acetato de etila e 6 mL de água destilada, a aproximadamente 2 mL por minuto (Figura 7). Após a passagem da água o cartucho ficou sob vácuo por aproximadamente 15 minutos para retirada total da água. O cartucho foi então eluído com 20 mL de acetato de etila. O eluato foi concentrado em rotaevaporador a 40 ° C e os 2 mL finais foram concentrados sob fluxo suave de nitrogênio até secura. O resíduo foi ressuspensão em 1 mL de metanol e filtrado em membrana de 0,45 µm para análise por cromatografia líquida.



Figura 7. Extração em fase sólida

4.4.2.1 Extração líquido-líquido

Aparelhos/equipamentos: funil de separação de 1 ou 2L; evaporador rotatório Bücher modelo R-114; banho com aquecimento Bücher modelo B-480; bomba de pressão a vácuo Dia-Pump modelo A, Fanem Ltda

Reagentes: Diclorometano grau GC (Tédia); sulfato de sódio anidro (Merck); cloreto de sódio (Synt); nitrogênio comum.

Um litro da amostra foi colocado em funil de separação. Foram adicionados 100 g de cloreto de sódio e a amostra foi misturada para dissolução do sal. Foi adicionado 30 mL de diclorometano. O funil foi agitado vigorosamente durante 2 minutos com abertura periódica da torneira para eliminação da pressão (Figura 8). O diclorometano foi coletado em balão de fundo redondo sobre sulfato de sódio anidro. A extração com diclorometano foi repetida mais duas vezes. Após a última extração o sulfato de sódio anidro foi lavado com 10 mL de diclorometano. O diclorometano foi concentrado em rotaevaporador a 40 ° C até mais ou menos 2 mL . Os dois mL restantes foram concentrados sob fluxo suave de nitrogênio. O resíduo foi resuspendido em 1 mL de tolueno. Quando ocorreu a formação de emulsão, o emulsificado foi centrifugado a 2000 rpm por 10 minutos para separação das fases.



Figura 8. Extração Líquido-Líquido.

4.4.3 Quantificação dos agrotóxicos presentes na amostra

Os agrotóxicos alfa endossulfam, beta endossulfam, sulfato endossulfam, fenitrotiona, permetrina, lambda cialotrina, cipermetrina e deltametrina foram analisados no cromatógrafo a gás através do detector de captura de elétrons. Os agrotóxicos dimetoato, metidationa,

clorpirifós, paration metílico e etílico foram analisados no cromatógrafo a gás com detector de captura de elétrons e no detector de nitrogênio-fósforo. Os agrotóxicos acefato e metamidofós foram analisados no cromatógrafo a gás com detector de nitrogênio fósforo. Os agrotóxicos imidacloprido e tiametoxam foram analisados por cromatografia líquida

Condições do cromatógrafo á gás Agilent modelo 7890 com detector de captura de elétrons (μ ECD) e nitrogênio-fósforo (NPD): coluna HP-5 30 metros de comprimento, diâmetro interno de 0,32 mm, 0,25 μ m de espessura de filme; gás de arraste hélio; temperatura do Injetor 230°C (modo splitless); fluxo do gás de arraste 1mL.min⁻¹.

Condições para análise com μ ECD : Forno 90C por 2 minutos, 20°C por minuto até 210°C , manter por 5 minutos; 5°C por minuto até 280°C, manter por 5 minutos; make up 30 mL.min⁻¹; tempo de corrida 37 minutos.

Condições para análise com NPD: Forno 40C por 2 minutos, 20°C por minuto até 220°C , manter por 10 minutos; 10°C por minuto até 280°C, manter por 5 minutos; make up 10 mL.min⁻¹; tempo de corrida 27 minutos.

Condições do Cromatógrafo Líquido (CLAE) com detector ultravioleta (UV) marca Shimadzu, bomba DAD 10, Detector SPD 10 AV, Forno CTO 10A : coluna Phenomenex Luna C18 (25 cm x 0,45mm x 5 μ m); fluxo da coluna 1 mL.min⁻¹; fase móvel acetonitrila + água (25+75); comprimento de onda 285nm; tempo de corrida 10 minutos

4.4.4 Parâmetros de validação determinados

Os parâmetros de validação determinados foram: especificidade, linearidade, faixa de trabalho, limite de detecção (LD) , limite de quantificação (LQ) exatidão e precisão.

4.4.4.1 Linearidade e Faixa de trabalho

Construiu-se uma curva de calibração para cada agrotóxico analisado preparado com tolueno para os ingredientes ativos analisados por cromatografia a gás e com metanol para os

ingredientes ativos analisados por cromatografia líquida de alta eficiência. A linearidade da curva foi avaliada pela análise da regressão linear e pelo coeficiente de correlação (r).

4.4.4.2 Limite de Detecção(LD) e Limite de Quantificação (LQ)

O limite de detecção e limite de quantificação foram obtidos estatisticamente através do Programa Meier e Zünd.

4.4.4.3 Precisão e Exatidão

A precisão e exatidão do método foram obtidas através dos estudos de recuperação. A percentagem de recuperação desses ativos foi calculada individualmente, em dois níveis de fortificação e cinco repetições para cada nível conforme a fórmula:

$$\% \text{Rec} = \frac{R}{V} \times 100$$

Onde: %Rec= percentagem de recuperação;

R= concentração do ingrediente ativo encontrada na amostra;

V= valor esperado de cada ingrediente ativo;

A precisão foi avaliada através das percentagens de recuperação de 70 a 130%. A exatidão foi avaliada através de coeficiente de variação que não deve ultrapassar 20%.

4.5 Biomonitoramento

Equipamentos: câmera digital Dino; computador.

Material: peneira com malha de 0,5 mm e 2mm; placas de Petri, pinças de metal, tubo falcon.

Reagentes: álcool 70%.

Os macroinvertebrados foram coletados em 2 pontos. O primeiro no Rio Águas Claras (P4), fica próximo a Nascente com área vegetal nativa no entorno foi considerado área preservada. O segundo ponto de coleta foi próximo a cultura de laranja no Rio Canivete (P7).

A coleta foi realizada por um período de 1 hora com auxílio de peneiras e pinças de metal (Figura 9) com o esforço de uma pessoa. Os organismos foram coletados do substrato arenoso e da coluna de água com auxílio de peneiras e imediatamente depositados em tubos falcon contendo álcool 70% para sua preservação. Ao término da coleta os organismos foram conduzidos ao laboratório para identificação.



Figura 9. Coleta de macroinvertebrados

A identificação foi feita com chave de identificação de MacCafferty (1998) e com a ajuda do pesquisador Pablo Macchi da Universidade Nacional del Comahue Argentina. A adaptação de metodologia do BMWP adaptada por Junqueira et. al. (2000) para a Bacia do Rio das Velhas em Minas Gerais foi utilizada para pontuação dos organismos e classificação da água (Tabelas 7 e 8). Os grupos *Cordullidae*, *Dryopidae*, *Caenadae* e *Pseudothelphusidae* foram pontuados conforme Springer (2007). Os grupos *Scirtidae* e *Helophoridae* foram pontuados conforme Alba-Tercedor (1996).

Para verificar diferenças entre os parâmetros químicos e biológicos dos locais onde foram coletados os macroinvertebrados foi aplicada uma análise de variância ($p < 0,05$) e teste t. Foi feito o teste (não-paramétrico) Mann-Whitney através do software PRIMER® para verificar se houveram diferenças significativas entre as duas áreas e o teste de correlação para verificar se existiu correlação entre a riqueza e abundância em cada ponto.

Tabela 7. Qualidade da água segundo score de Junqueira et. al. (2000)

Somatória dos pontos de cada família	Nível de qualidade da água
>81	Excelente
80-61	Boa
60-41	Regular
40-26	Ruim
<25	Péssima

Tabela 8. Pontuação das famílias de macroinvertebrados aquáticos para avaliação da qualidade da água

Ordem	Família	Pontuação
	<i>Aeschnidae</i>	8
	<i>Gomphidae</i>	5
Odonata	<i>Coenagrionidae</i>	7
	<i>Libellulidae</i>	8
	<i>Cordullidae</i>	8*
	<i>Calopterygidae</i>	8
	<i>Nepidae</i>	6
	<i>Belostomatidae</i>	5
Hemiptera	<i>Naucoridae</i>	5
	<i>Gerridae</i>	5
	<i>Vellidae</i>	7
	<i>Hydrometridae</i>	3**
	<i>Hebridae</i>	8
	<i>Dysticidae</i>	4
Coleoptera	<i>Hydrophilidae</i>	5
	<i>Helophoridae</i>	5**
	<i>Scirtidae</i>	4*
	<i>Dryopidae</i>	5*
	<i>Chironomidae</i>	2
Diptera	<i>Tipulidae</i>	5
Lepidoptera	<i>Crambidae</i>	8
	<i>Leptophlebiidae</i>	10
Ephemeroptera	<i>Caenidae</i>	4*
Plecoptera	<i>Perlidae</i>	8
Tricoptera	<i>Limnephilidae</i>	7**
Decapoda	<i>Pseudothelphusidae</i>	5*

*Score Springer; 2007 ** Score Alba-Tercedor, J.;1996

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do solo

A análise do solo mostrou que a areia total variou de 66 a 91%, sendo a fração predominante nos solos amostrados, a argila variou de 8 a 33%, sendo que metade dos solos foram caracterizados como arenosos e metade como médio argilosos (Tabela 9); o pH variou de 4,6 a 7,4, sendo que somente um solo ficou com o pH acima de 7 e dois solos ficaram bem próximos a este valor (6,7) o que demonstra o caráter ácido dos solos da região (Tabela 10). Quanto a matéria orgânica o valor ficou entre 0,5 a 8,6% (Tabela10).

O tipo de solo, a presença de argila e matéria orgânica influencia o modo de ação dos agrotóxicos no ambiente, pois alteram a adsorção destes compostos e favorecem ou não a lixiviação para águas profundas, os resultados destas análises são utilizados para fazer a modelagem matemática e predição de potencial de contaminação dos agrotóxicos.

Tabela 9. Resultados da análise granulométrica do solo

	Ponto de Amostragem	Areia total	%		Classe de textura
			Silte	Argila total	
P1	Nascente Minhoca	90	2	8,	Arenoso
P2	Captção Minhoca	91	1	8	Arenoso
P4	Captção Águas Claras	70	2	28	md arg
P5	Ponte Gouveia	79	1	20	md arg
P6	Ponte do Jacaré Pepira	86	1	13	Arenoso
P7	Canivete	66	1	33	md-arg
P8	Ribeirão Tamanduá	91	1	8	Arenoso
P9	Goiabal	89	1	10	Arenoso
P10	2° Ponte Barreiro	85	2	13	Arenoso
P11	1° Ponte Barreiro	76	1	23	md-arg
P12	Nascente Barreiro	81	1	18	md-arg

md-arg= médio argiloso

Tabela 10. Resultados das análises químicas do solo

	Ponto de Amostragem	pH	MO	P
		água	(g.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)
P1	Nascente Minhoca	4,6	33	5
P2	Captção Minhoca	5,8	5	2
P4	Captção Águas Claras	5,2	86	16
P5	Ponte Gouveia	7,4	47	23
P6	Ponte do Jacaré Pepira	5,2	14	5
P7	Canivete	6,5	20	18
P8	Ribeirão Tamanduá	5,7	11	3
P9	Goiabal	5,2	10	4
P10	2° Ponte Barreiro	6,1	14	11
P11	1° Ponte Barreiro	6,7	16	23
P12	Nascente Barreiro	6,7	34	16

5.2 Condições e parâmetros inorgânicos de qualidade da água

Segundo dados da Secretaria do meio Ambiente de Brotas o Rio Jacaré Pepira Mirim, principal rio da região, é classificado como rio Classe 2 como as amostragens de água foram realizadas nesta Bacia Hidrográfica os resultados foram comparados com os valores de rio classe 2. Segundo a Resolução CONAMA 357 (2005), as águas classe 2 podem ser destinadas: a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional; b) a proteção das comunidades aquáticas; c) a recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho; d) a irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto; e) a aquicultura e a atividade de pesca.

Os valores de pH e oxigênio dissolvido são apresentados nas Figuras 10 e 11. Os valores de condutividade, sólidos totais dissolvidos e potencial de oxido redução, que são parâmetros que dizem respeito ao balanço de minerais na água e se encontram nas Figuras 12 a 14.

O pH variou de 4,65 a 8,37 (Figura 10) , o pH é um importante parâmetro, pois influencia muitos processos químicos, inclusive a degradação ou estabilidade dos agrotóxicos. O pH da maioria dos corpos d'água superficiais está entre 6,0 e 8,5, apesar de que valores menores a este podem ocorrer em águas com muita matéria orgânica e valores elevados podem ocorrer em águas eutrofizadas (CHAPMAM e KIMSTACH,1996). A Resolução CONAMA 357 estabelece para rios classe 2 o pH de 6,0 a 9,0 como ideal. Um total de 37% das amostras apresentaram pH inferior a 6, uma justificativa para valores menores que 6,0 pode ser o caráter ácido dos solos da região (Tabela 10). A média e desvio padrão (DP) dos valores de pH dos meses de agosto de 2010 a julho de 2012 de cada ponto estão na Tabela 11, observando-se somente a média das medições, três pontos apresentaram pH inferior a 6,0. O caráter ácido das águas pode favorecer a estabilidade da maioria dos agrotóxicos , e muitos são instáveis em meio alcalino e tem uma meia vida maior em águas neutras ou ácidas.

Tabela 11. Média e desvio padrão do pH das águas superficiais (ago/2010 a jul/2012)

Local	Média	DP
P1	6,16	0,73
P2	6,17	0,40
P3	6,18	0,54
P4	5,81	0,39
P5	5,72	0,49
P6	6,05	0,56
P7	6,23	0,57
P8	6,04	0,77
P9	6,35	0,80
P10	6,12	0,65
P11	6,11	0,42
P12	5,79	0,33

A Resolução Conama 357 estabelece o valor mínimo de 5 mg.L⁻¹ para oxigênio dissolvido para rios de classe 2, todas as amostras apresentaram valores acima deste, a grande maioria apresentou valores superiores a 7,0, o valor máximo encontrado foi de 11,86 mg.L⁻¹ (Figura 11) . Todos os pontos amostrados se encontram em ambiente lótico o que favorece a incorporação de oxigênio da atmosfera. A Tabela 12 mostra a média e desvio padrão (DP) dos valores de oxigênio dissolvido dos meses de agosto de 2010 a fevereiro de 2012 de cada ponto.

Tabela12. Média e desvio padrão do oxigênio dissolvido das águas superficiais (ago/2010 a fev/2011)

Local	Média	DP
P1	8,02	1,01
P2	8,36	0,71
P3	8,56	0,90
P4	8,35	1,03
P5	8,83	1,30
P6	8,49	1,52
P7	8,85	0,84
P8	9,00	1,34
P9	8,75	1,22
P10	8,17	1,15
P11	8,21	1,00
P12	8,88	1,63

A respiração biológica, incluindo aquela relacionada a processos de decomposição reduz a concentração de oxigênio dissolvido (CHAPMAM; KIMSTACH, 1996). O oxigênio dissolvido é essencial a quase totalidade da vida aquática e sua concentração varia com a

temperatura, salinidade, fluxo, atividade fotossintética das algas e plantas, e pressão atmosférica.

A condutividade elétrica é a habilidade de uma substância em conduzir a corrente elétrica. Os valores encontrados variaram de 1 a 10 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (Figura 12). Em águas poluídas estes valores podem alcançar mais de 1000 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (CHAPMAM e KIMSTACH, 1996). A Tabela 13 mostra a média e desvio padrão (DP) dos valores de condutividade elétrica dos meses de agosto de 2010 a fevereiro de 2012 de cada ponto.

Tabela 13. Média e desvio padrão da condutividade das águas superficiais (ago/2010 a fev/2011)

Local	Média	DP
P1	3	1,06
P2	2	0,79
P3	2	0,93
P4	1	0,58
P5	3	1,27
P6	5	1,35
P7	2	0,83
P8	4	1,21
P9	4	1,44
P10	5	1,50
P11	6	1,89
P12	5	1,65

Sólidos totais dissolvidos são as substâncias que permanecem após evaporação da água. É um parâmetro importante que pode mostrar o carregamento de substâncias para os rios. O valor de referência é de $5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (CONAMA, 2005), nenhuma das amostras apresentou valor próximo a este, as amostras apresentaram médias inferiores a $0,04\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Tabela 14) com valores individuais abaixo de $0,07\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Figura 13). Estes níveis baixos indicam que não está ocorrendo carregamento das partículas para a água o que poderia acarretar em contaminação da água já que os agrotóxicos poderiam estar sendo carregados aderidos a estas partículas.

Os valores de potencial redox encontrados variaram de +25 a + 312 mV (Figura 14). Os íons presentes na água geram um potencial de oxidação/redução; oxigênio, ferro, enxofre e alguns compostos orgânicos são os elementos que mais contribuem para o potencial redox em águas superficiais. O potencial redox pode variar de -500 a +700 mV em águas superficiais

(CHAPMAM e KIMSTACH, 1996). O potencial redox aumenta e pode chegar a 700 mV quando a concentração do oxigênio dissolvido aumenta. A Tabela15 mostra a média e desvio padrão do potencial de oxido-redução das águas superficiais.

Tabela14. Média e desvio padrão do sólidos totais dissolvidos das águas superficiais (ago/2010 a fev/2011)

	Média	DP
P1	0,014	0,006
P2	0,013	0,005
P3	0,017	0,005
P4	0,008	0,004
P5	0,020	0,007
P6	0,028	0,010
P7	0,014	0,005
P8	0,028	0,010
P9	0,023	0,007
P10	0,033	0,012
P11	0,039	0,014
P12	0,034	0,011

Tabela15. Média e desvio padrão do potencial de oxido-redução das águas superficiais (ago/2010 a fev/2011)

Local	Média	DP
P1	208,38	45,6
P2	200,94	60,5
P3	204,14	31,4
P4	204,94	41,8
P5	126,62	40,4
P6	194,71	55,9
P7	131,00	39,9
P8	226,31	36,1
P9	212,44	49,9
P10	175,75	48,5
P11	106,81	42,0
P12	227,69	49,2

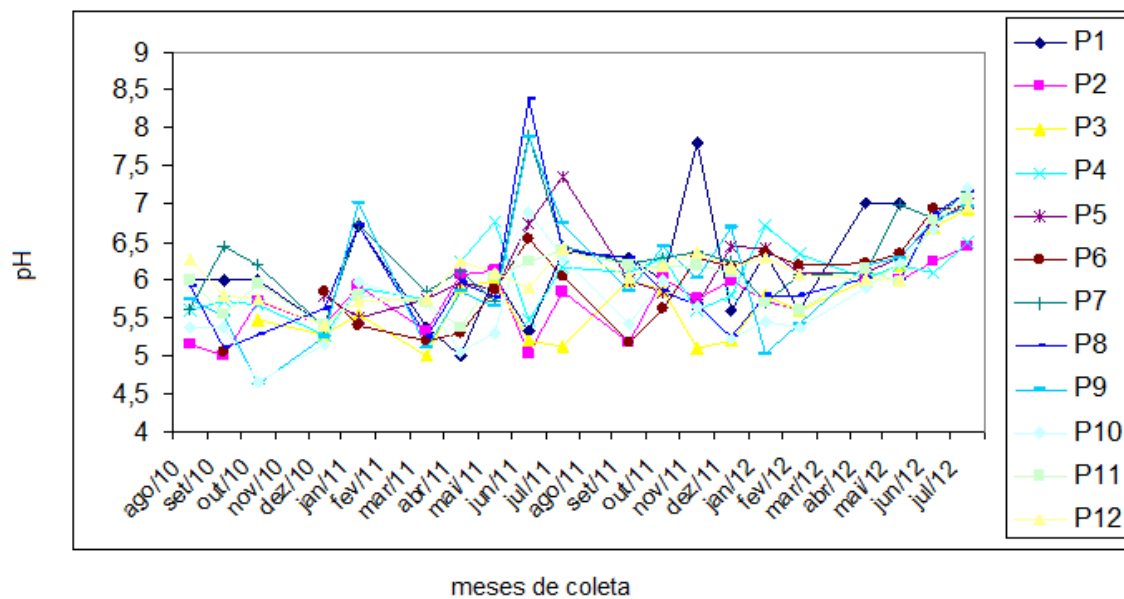


Figura 10. Valor de pH da água nos pontos de amostragem de águas superficiais, nos meses de agosto de 2010 a julho de 2012

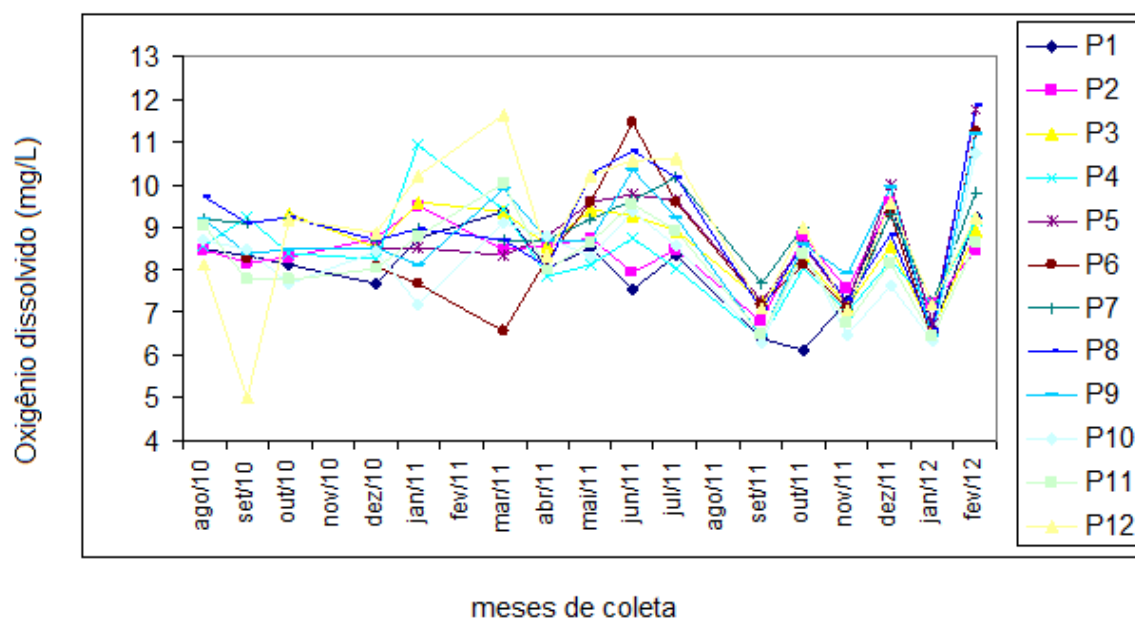


Figura 11. Valor de oxigênio dissolvido da água nos pontos de amostragem de águas superficiais, nos meses de agosto de 2010 a fevereiro de 2012

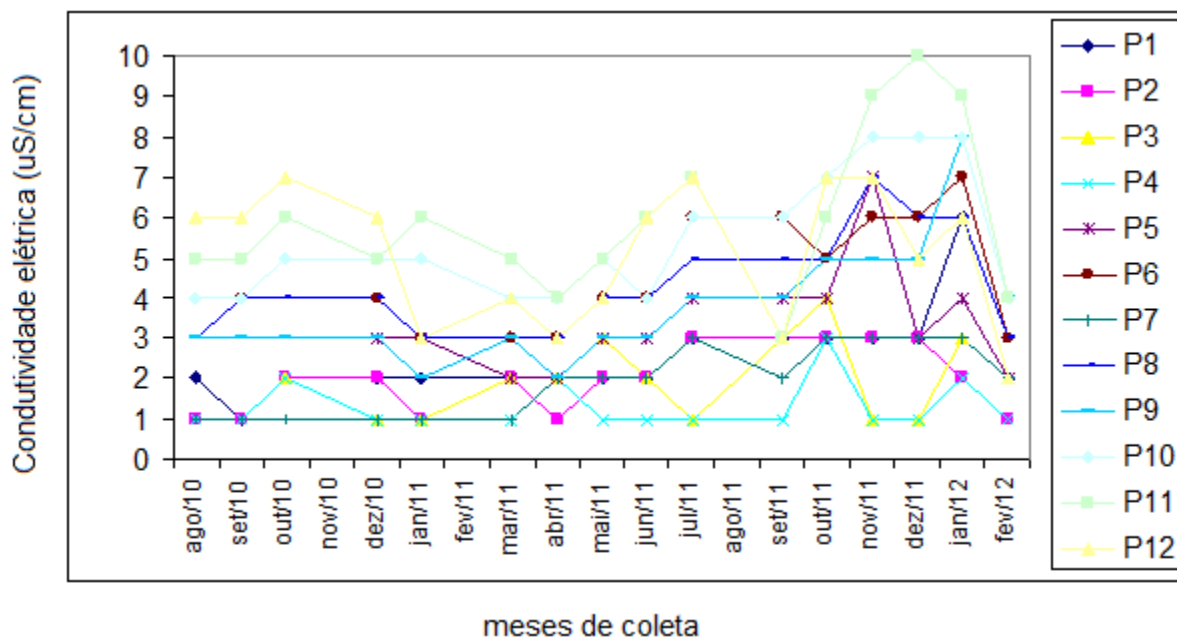


Figura 12. Valor da condutividade elétrica da água nos pontos de amostragem de águas superficiais, os meses de agosto de 2010 a fevereiro de 2012

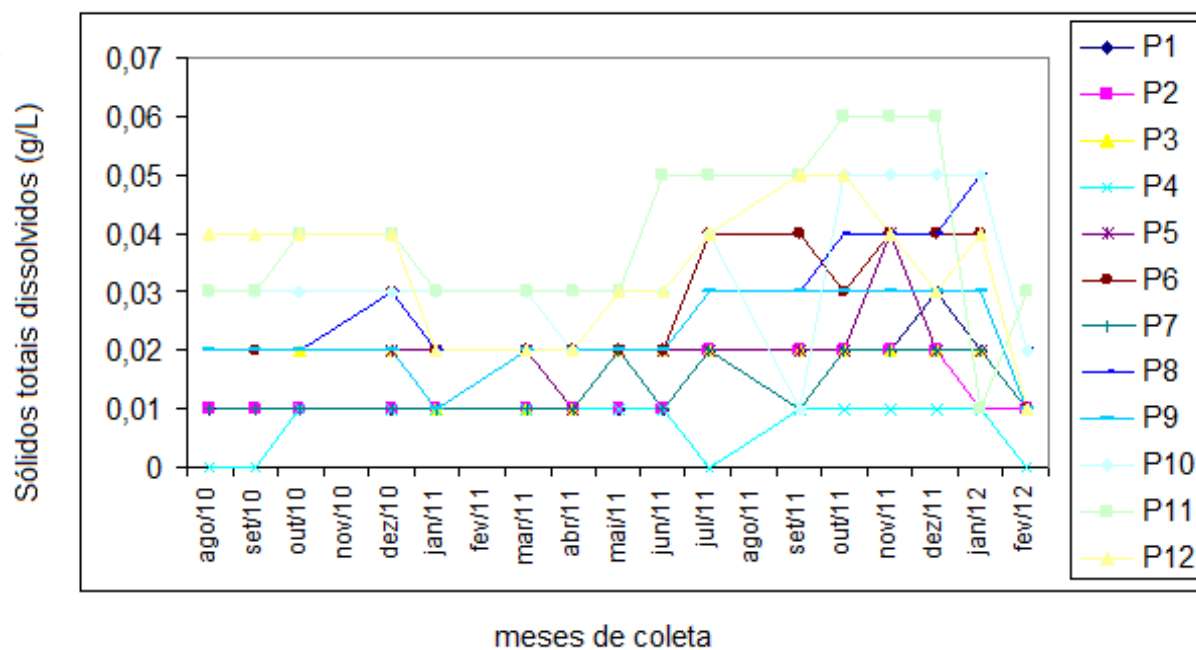


Figura 13. Valor dos sólidos totais dissolvidos da água nos pontos de amostragem de águas superficiais, nos meses de agosto de 2010 a fevereiro de 2012.

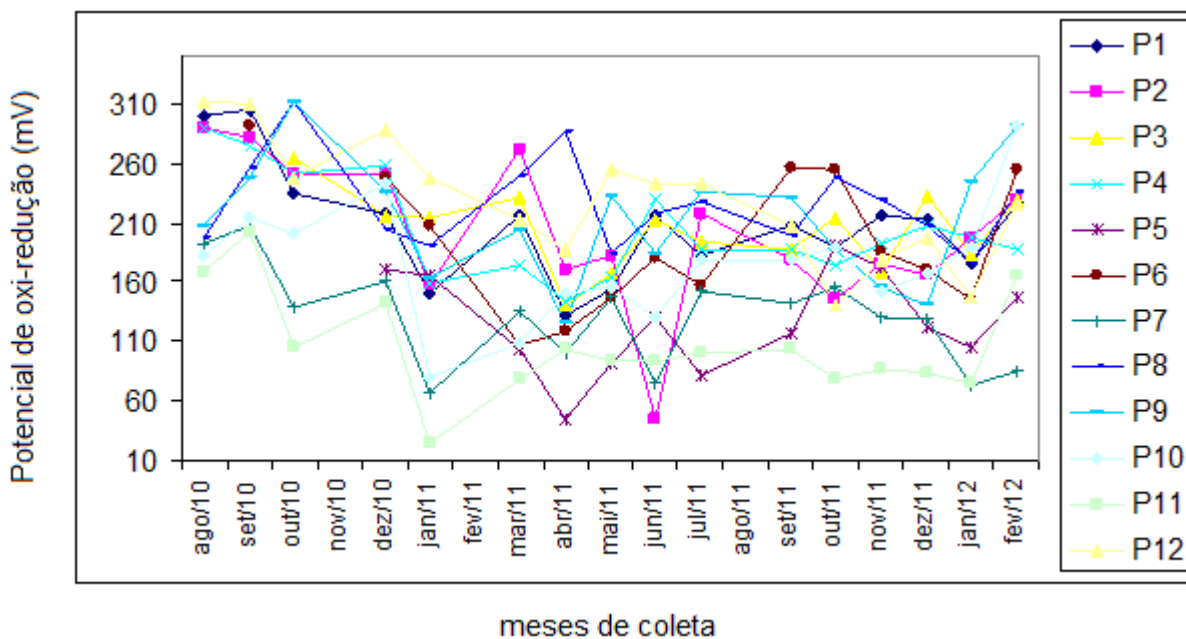


Figura 14. Valor do potencial de oxidação-redução da água nos pontos de amostragem de águas superficiais, nos meses de agosto de 2010 a fevereiro de 2012

5.3 Potencial de contaminação através de modelamento matemático

Segundo dados da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” (ESALQ/USP) os solos predominantes nos locais de coleta são o arenoso e o médio argiloso (Tabela 9), a simulação foi feita para solo arenoso e arenoso-argiloso que são os modelos disponíveis no software para este tipo de solo. Foi escolhido para o modelagem a menor e maior quantidade de matéria orgânica obtidos na análise (Tabela 10) com porcentagens de matéria orgânica (MO) de 0,5% e 8,6%.

5.3.1 Solo arenoso

A diferença de matéria orgânica no solo influencia o movimento do agrotóxico. Os colóides orgânicos do solo tendem a se comportar como um solvente para os pesticidas, que se adsorvem ao solo. Na simulação em solo arenoso, para águas superficiais, aumentando-se a porcentagem de matéria orgânica o dimetoato e metidationa apresentaram-se com menor probabilidade de alcançar os águas superficiais (Figura 15). Quanto maior a sorção do agrotóxicos no solo menor a probabilidade de lixiviação ou de escoamento superficial. Pode

–se ver na Tabela 4 que os piretróides possuem K_{OC} bastante elevado (≥ 10000) enquanto acefato e dimetoato possuem K_{OC} abaixo de 100, por isso o potencial de contaminação destes em águas superficiais foi maior, já que eles tem uma baixa afinidade pela matéria orgânica do solo eles podem escorrer superficialmente junto com a água e com o solo erodido.

Nenhum agrotóxico teve potencial para contaminar águas subterrâneas tanto em solos com teores de matéria orgânica de 0,5 ou 8,6% (Figuras 16). A tendência de um agrotóxico lixiviar através do perfil do solo é determinada pela solubilidade deste em água e pela quantidade que passa pelo processo de sorção no solo, apesar da quantidade de chuva em mm ter sido bastante alta na simulação e o solo ser arenoso, e por isso tem pouca capacidade de reter água, na simulação a matéria orgânica do solo teve potencial de reter o agrotóxico.

A figura 18 mostra um exemplo com os mesmos parâmetros utilizados para verificar o potencial de contaminação para citrus em solo arenoso porém com 0,01% de matéria orgânica. O metidationa, clorpirifós e cipermetrina passam a ter alguma probabilidade de alcançar águas subterrâneas. Urzedo et al. (2006) estudaram a sorção do inseticida tiametoxam em amostras de solo da região de Lavras/MG e encontraram que o tiametoxam possui potencial de lixiviação com risco de contaminação da água do subsolo. Lima et al. (2007) estimaram através de modelos matemáticos a movimentação do dimetoato em 3 tipos de solos: argissolo amarelo distrófico, textura arenosa média; latossolo amarelo distrófico típico, textura média e argissolo amarelo distrófico, textura média/argilosa. Na simulação, o dimetoato percorreu verticalmente mais de 4 metros em todos os solos em 90 dias, chegando a mais de 14 metros em um ano. No presente trabalho o dimetoato não apresentou tendência a lixiviação. Através do uso de simuladores podem-se prever quais agrotóxicos tem maior potencial de contaminação e monitorarmos o meio ambiente de um modo mais dirigido, além disso pode-se optar por um ingrediente ativo que tem menor potencial de contaminação ambiental desde que este seja registrado para cultura e seja eficiente no controle.

A *Daphnia* sp. foi escolhida para o teste de toxicidade, porque o programa só apresenta potencial de toxicidade para alga, *Daphnia*, peixe (truta) e rato e como a *Daphnia* sp é um macroinvertebrado aquático optou-se por este organismo. O perfil de toxicidade dos agrotóxicos é bastante diferente do perfil de contaminação de água. A cipermetrina foi o inseticida com maior periculosidade alcançando o valor extremamente alto em seguida vem

clorpirifós e lambda cialotrina. Metidationa e dimetoato foram os ingredientes ativos que apresentaram variação na toxicidade com a variação da matéria orgânica do solo, com o aumento de matéria orgânica o potencial de toxicidade diminuiu (Figura 17), os demais ingredientes ativos apresentaram o mesmo potencial de toxicidade indiferente da quantidade de matéria orgânica.

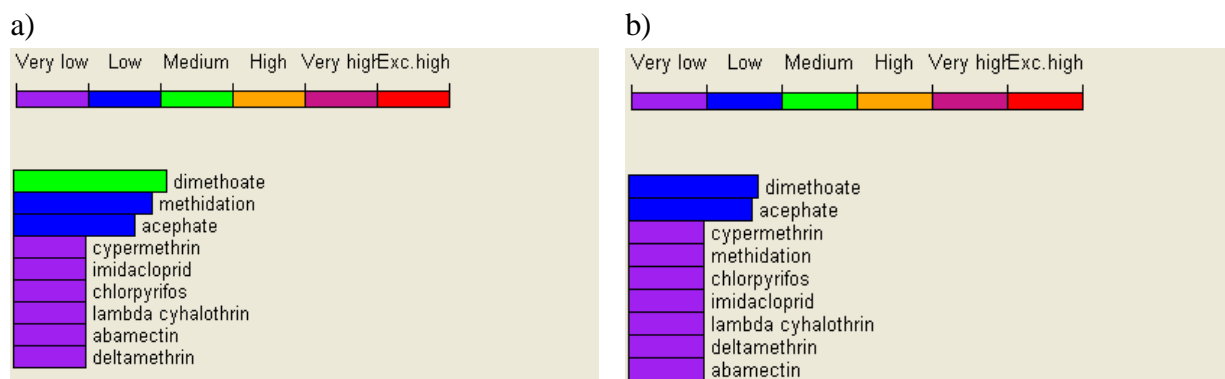


Figura 15. Potencial de contaminação de águas superficiais em solo arenoso com matéria orgânica de 0,5% (a) e 8,6% (b)

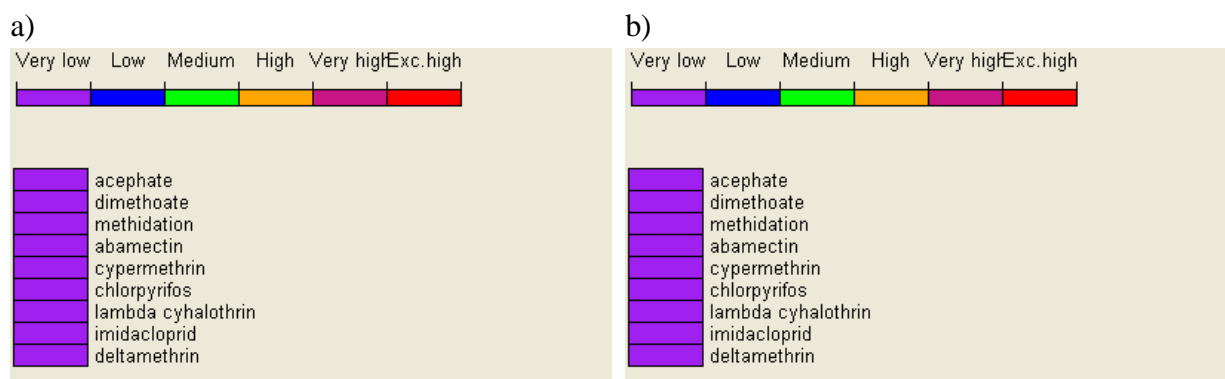


Figura 16. Potencial de contaminação de águas profundas em solo arenoso com matéria orgânica de 0,5% (a) e 8,6% (b)

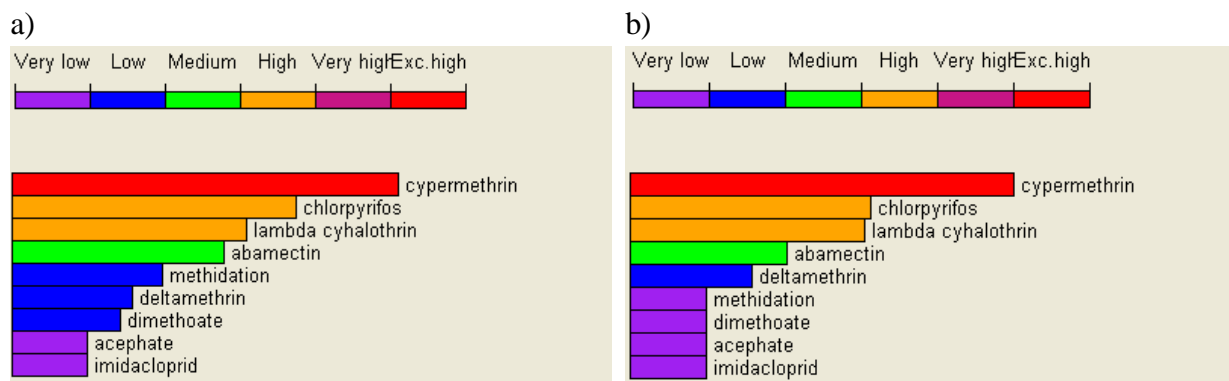


Figura 17. Potencial de toxicidade para *Daphnia magna* em solo arenoso com matéria orgânica de 0,5% (a) e 8,6%(b)

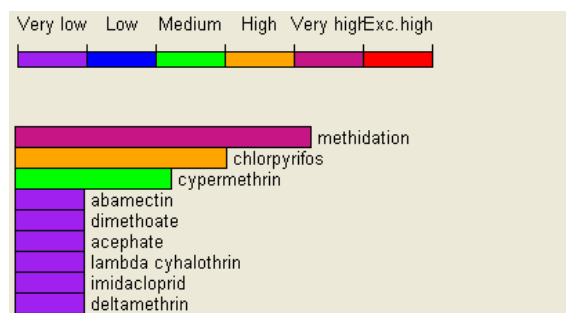


Figura 18. Exemplo solo arenoso sem matéria orgânica

5.3.2 Solo Arenoso-argiloso

Relacionando a matéria orgânica com o solo médio argiloso, o comportamento do agrotóxico é semelhante ao solo arenoso, já que a quanto maior a quantidade de matéria orgânica menor o potencial de contaminação das águas superficiais (Figura 19). Entretanto neste tipo de solo o potencial de alcançar águas superficiais aumenta em relação ao solo arenoso, dimetoato e meditationa alcançam o valor “alto”, que não havia sido determinado para nenhum agrotóxico em solo arenoso. Uma possível explicação para este fato é que a argila tem capacidade de reter água em contraposição ao solo arenoso, logo os agrotóxicos que não tem tendência a se adsorverem a matéria orgânica ficam na fase líquida do solo que pode ser levada com a água da chuva. Nenhum dos agrotóxicos avaliados no modelo teve potencial

para contaminar águas profundas no solo arenoso-argiloso (Figura 20), mesmo comportamento do solo arenoso.

Já o potencial de toxicidade para *Daphnia* (Figura 21) foi maior do que o solo arenoso e o aumento da matéria orgânica diminuiu o potencial de toxicidade. O metidation neste solo apresentou potencial alto de contaminar águas superficiais e potencial alto de apresentar toxicidade a *Daphnia* no solo com 0,5% de matéria orgânica. A cipermetrina tem potencial médio e baixo em solos com 0,5% e 8,6% respectivamente de contaminar águas superficiais (Figura 19) e potencial extremamente alto de apresentar toxicidade a *Daphnia* (Figura 21).

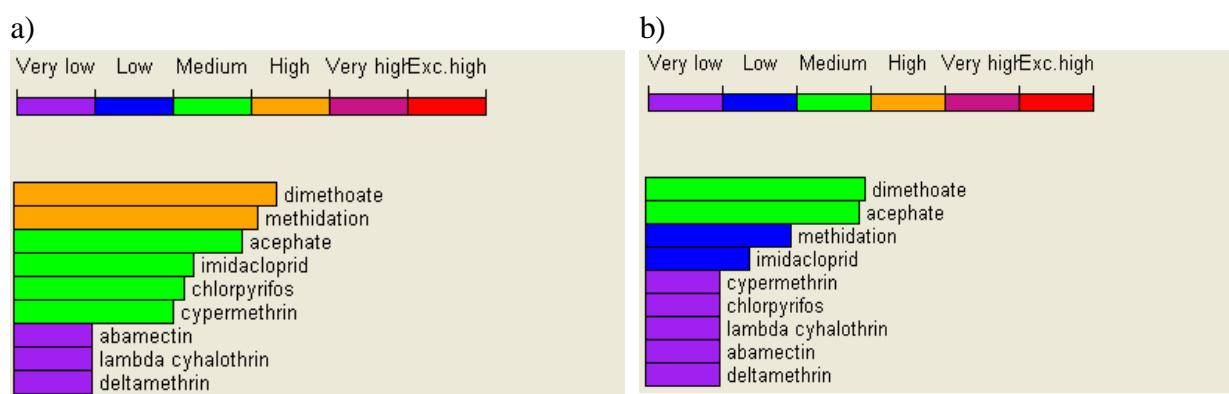


Figura 19. Potencial de contaminação de águas superficiais em solo arenoso-argiloso com matéria orgânica de 0,5% (a) e 8,6% (b)

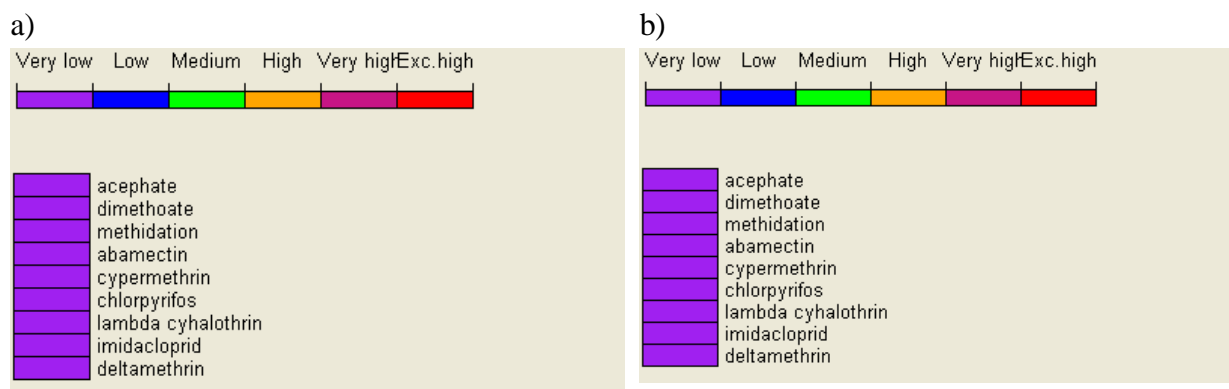


Figura 20. Potencial de contaminação de águas profundas em solo arenoso-argiloso com matéria orgânica de 0,5% (a) e 8,6% (b)

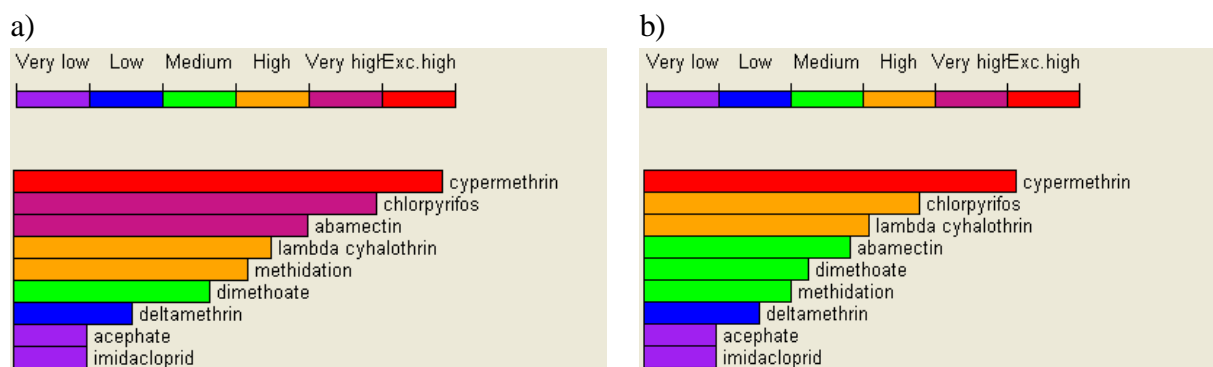


Figura 21. Potencial de toxicidade dos agrotóxicos para *Daphnia magna* em solo arenoso-argiloso com matéria orgânica de 0,5% (a) e 8,6% (b)

5.4 Parâmetros orgânicos de qualidade do solo, água e sedimento

Para avaliação química foram escolhidos os ingredientes ativos utilizados no modelamento matemático com excessão da abamectina, devido a necessidade de utilizar um terceiro método para extração da água e alguns agrotóxicos que foram encontrados no Programa de monitoramento da ANVISA. Os ingredientes ativos: imidacloprido, tiametoxam, dimetoato, acefato, metamidofós, paration metílico, paration etílico clorpirifos, permetrina, lambda cialotrina, cipermetrina, fenitrotona, alfa endossulfam, beta endossulfam e sulfato endossulfam foram utilizados para desenvolvimento do método.

As Figuras 22 a 28 mostram exemplos de cromatogramas. A separação entre os picos do cromatograma (Figuras 22, 24 e 26) indica seletividade na identificação dos ingredientes ativos monitorados. A ausência de picos interferentes nas amostras testemunhas (Figuras 23, 25, 27 e 28) na mesma região dos picos dos ingredientes ativos dos agrotóxicos (Figuras 22, 24 e 26) mostra que o método é seletivo e pode ser utilizado para analisar estes agrotóxicos.

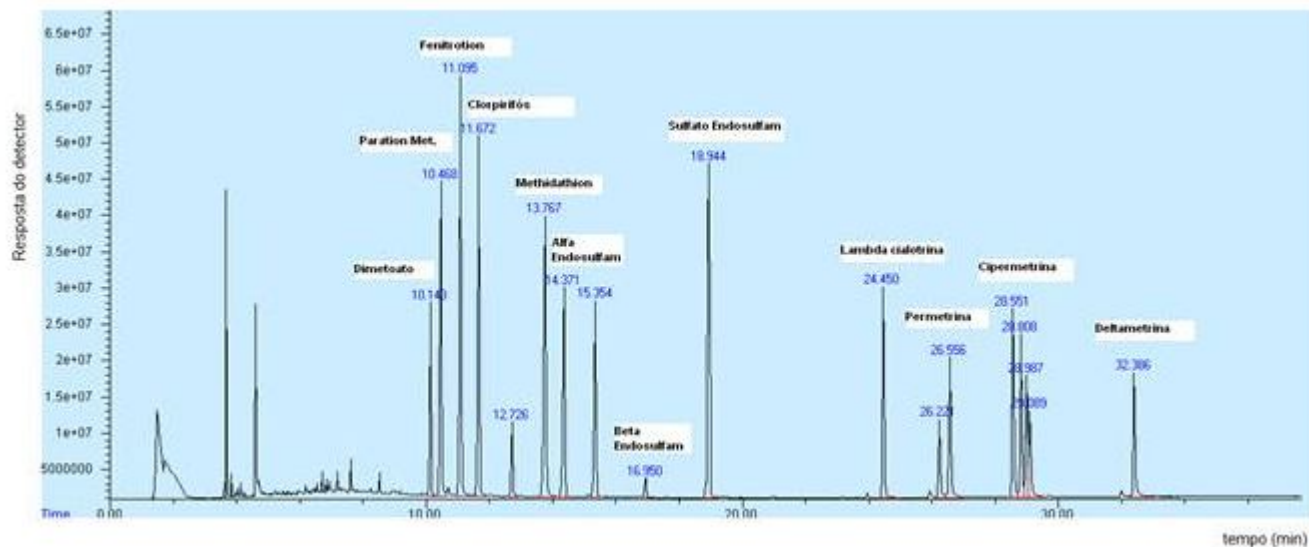


Figura 22. Cromatograma dos ingredientes ativos analisados pelo detector de captura de eletrons

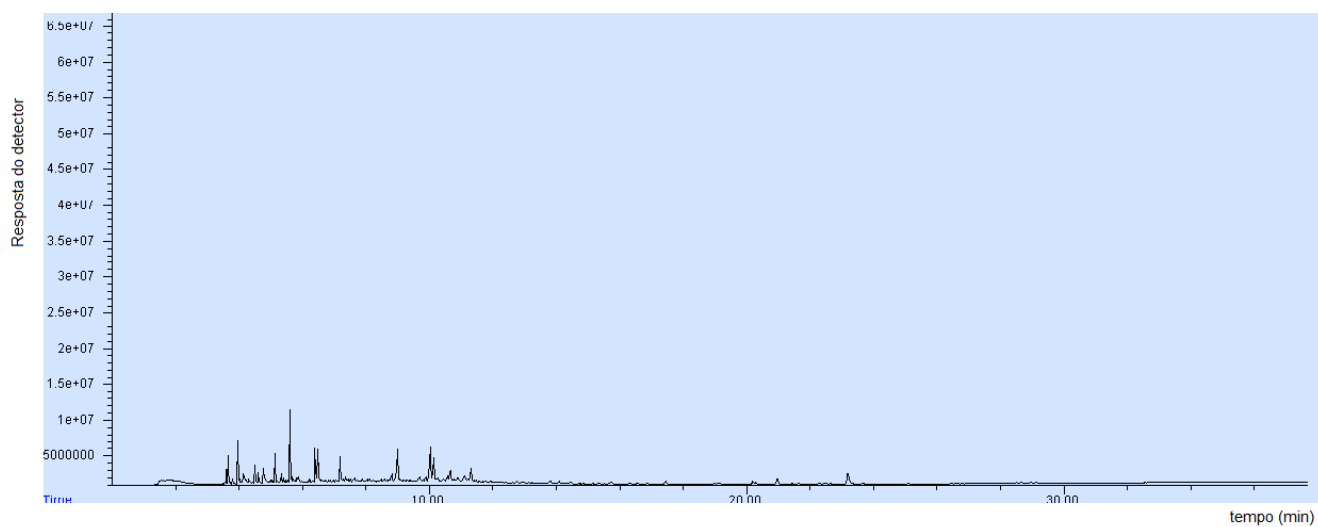


Figura 23. Cromatograma de uma amostra de sedimento analisada pelo detector de captura de elétrons

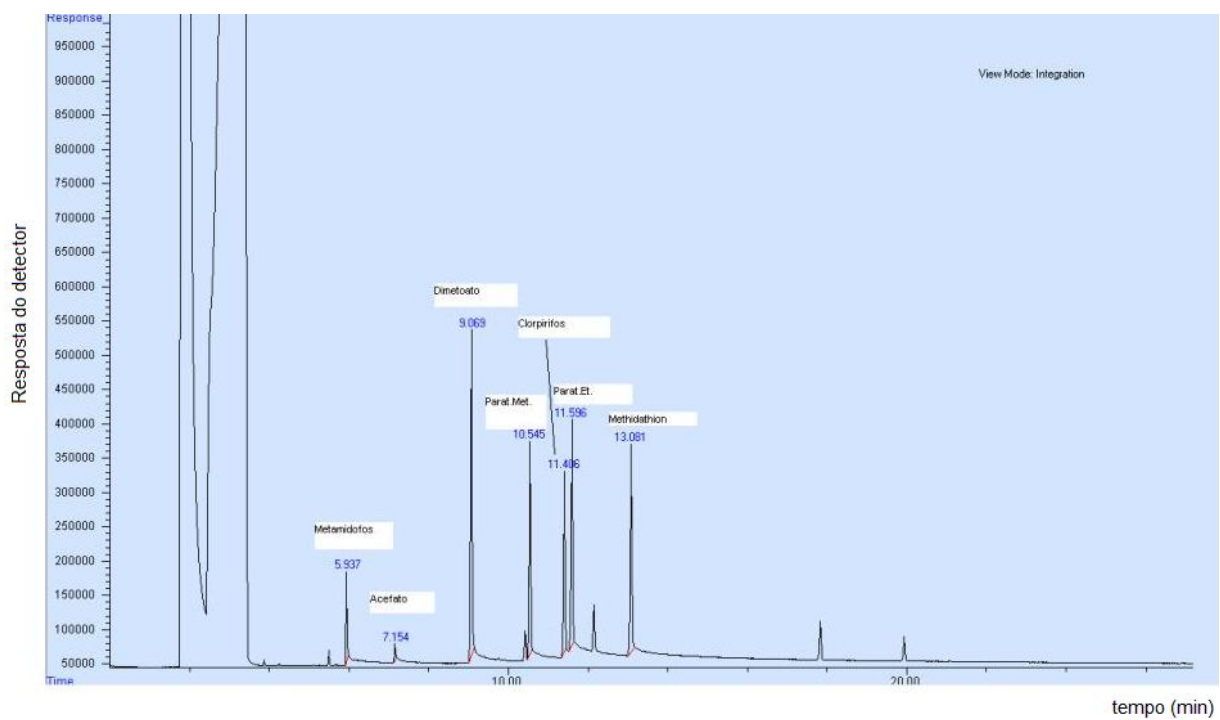


Figura 24. Cromatograma dos princípios ativos analisados pelo detector de nitrogênio-fósforo

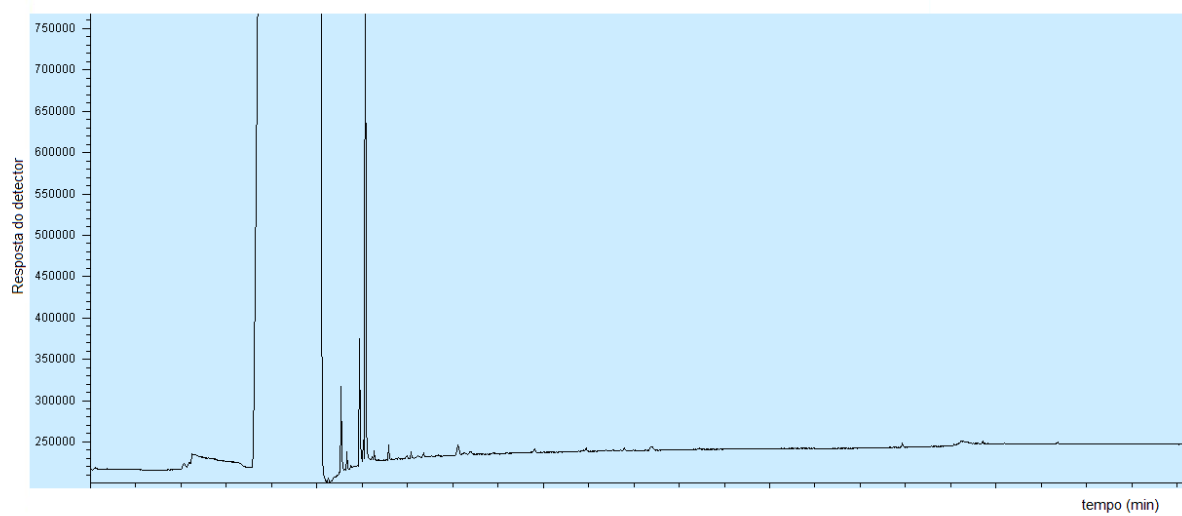


Figura 25. Cromatograma de uma amostra de sedimento analisada pelo detector de nitrogênio-fósforo

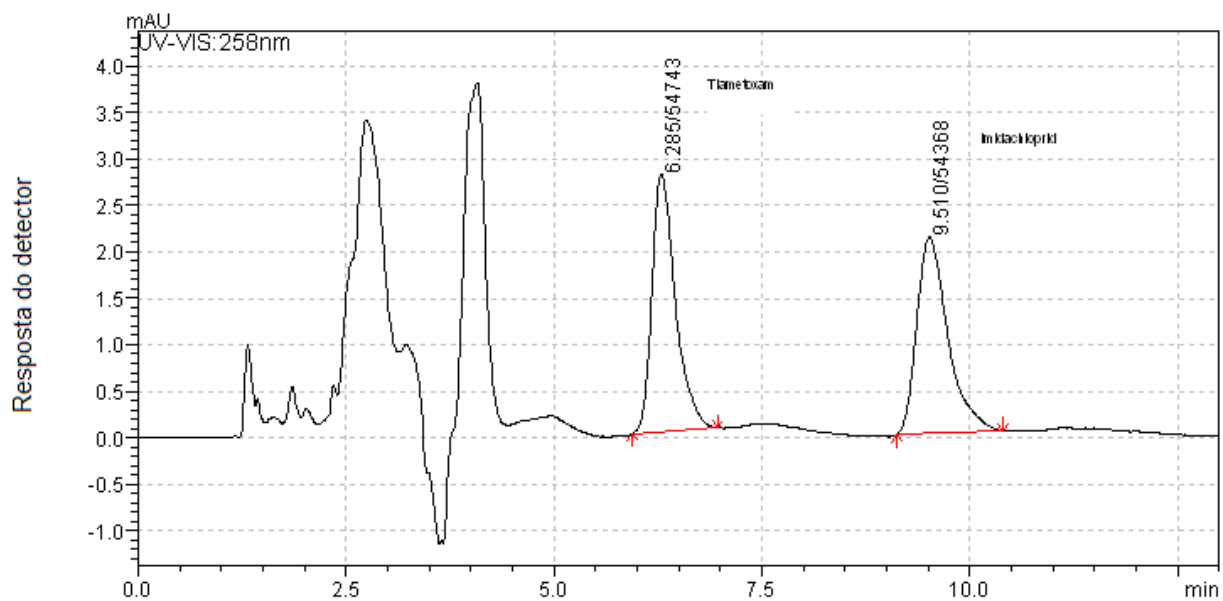


Figura 26. Cromatograma dos princípios ativos analisados por HPLC UV

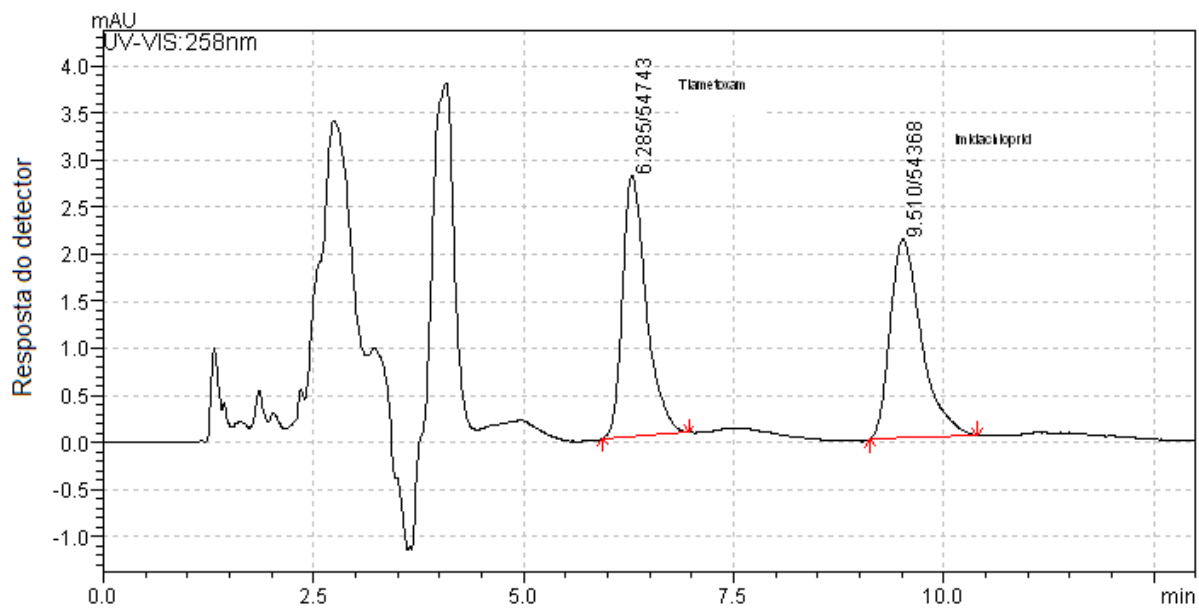


Figura 27. Cromatograma de uma amostra de água analisada pelo HPLC/UV

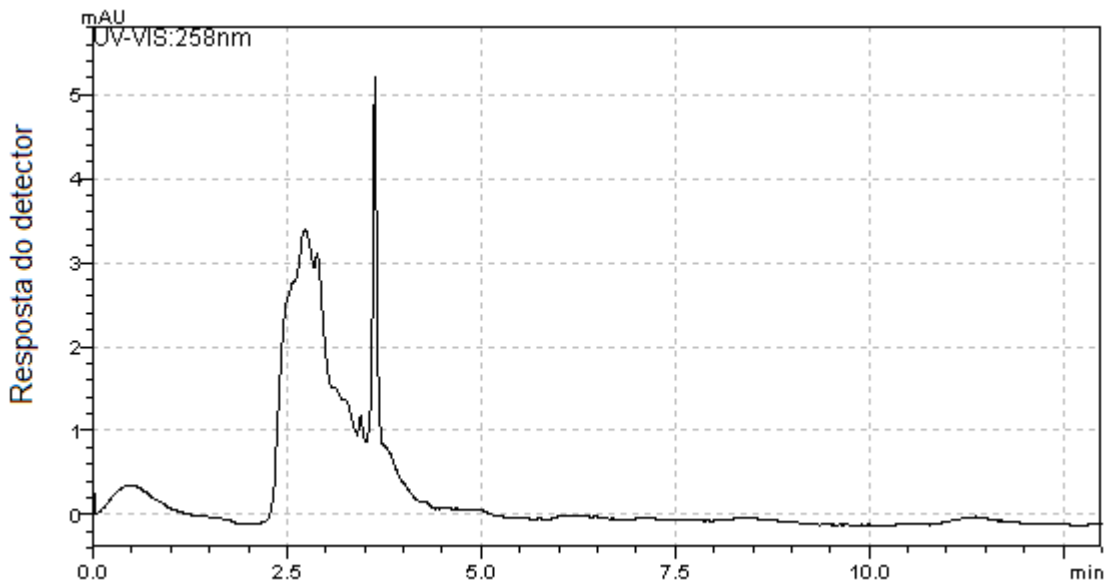


Figura 28. Cromatograma de uma amostra de solo analisada pelo HPLC/UV

5.5 Parâmetros de Validação Analisados

Os parâmetros linearidade, limite de detecção, limite de quantificação, exatidão e precisão foram avaliados.

5.5.1 Linearidade, limite de detecção (LD) , limite de quantificação (LQ)

A linearidade foi obtida através das curvas analíticas onde o coeficiente de correlação foi igual ou superior a 0,98. O INMETRO (2007) recomenda um valor acima de 0,90, portanto conforme a Tabela 16 e 17, o coeficiente de correlação de todos os compostos está dentro do que preconiza a instituição acima citada, na faixa de trabalho especificada. As curvas analíticas foram preparadas em 5 concentrações com a injeção de 3 vezes cada ponto. A faixa de linearidade de solo e água se encontra nas Tabelas 16 e 17 respectivamente.

Tabela 16. LD, LQ , coeficiente de correlação, equações das curvas analíticas e faixa de trabalho solo

	LD mg.kg ⁻¹	LQ mg.kg ⁻¹	r	Equação da reta	Faixa de trabalho mg.kg ⁻¹
acefato	0,13	0,26	0,90	$2,3 \cdot 10^6 x - 2,13 \cdot 10^5$	0,13 – 0,66
metamidofós	0,12	0,20	0,98	$1,13 \cdot 10^6 x - 1,34 \cdot 10^5$	0,12 – 0,71
dimetoato	0,17	0,34	0,98	$3,90 \cdot 10^6 x - 5,61 \cdot 10^5$	0,17 – 0,94
clorpirifós	0,04	0,07	0,99	$6,47 \cdot 10^6 x - 2,05 \cdot 10^5$	0,04 – 0,66
metidationa	0,12	0,26	0,98	$2,17 \cdot 10^7 x - 2,09 \cdot 10^6$	0,12 – 0,66
paration met	0,03	0,07	0,99	$4,04 \cdot 10^6 x - 1,35 \cdot 10^4$	0,03 – 0,68
paration et	0,06	0,11	0,99	$1,28 \cdot 10^6 x - 6,24 \cdot 10^4$	0,06 – 0,82
imidacloprido	0,03	0,06	0,99	$7,41 \cdot 10^4 x - 1605$	0,03 – 0,66
tiametoxam	0,03	0,06	0,99	$6,77 \cdot 10^4 x - 1245$	0,03 – 0,66
permetrina	0,01	0,02	0,99	$7,46 \cdot 10^6 x - 4,60 \cdot 10^4$	0,01 – 0,66
cipermetrina	0,01	0,02	0,99	$2,35 \cdot 10^6 x - 4,03 \cdot 10^4$	0,01 – 0,66
lambda cialotrina	0,03	0,04	0,99	$3,29 \cdot 10^6 x - 5,64 \cdot 10^4$	0,03 – 0,66
deltametrina	0,05	0,10	0,99	$2,68 \cdot 10^6 x - 5,01 \cdot 10^4$	0,05 – 0,66
fenitrotiona	0,01	0,03	0,99	$8,28 \cdot 10^6 x - 3,95 \cdot 10^6$	0,01 – 0,66
alfa endossulfam	0,03	0,06	0,99	$3,47 \cdot 10^6 x + 1,87 \cdot 10^4$	0,03 – 0,66
beta endossulfam	0,04	0,1	0,99	$6,90 \cdot 10^5 x - 1,19 \cdot 10^5$	0,04 – 0,66
sulfato endossulfam	0,04	0,09	0,99	$3,04 \cdot 10^5 x - 9,71 \cdot 10^4$	0,04 – 0,66

Tabela 17. LD, LQ , coeficiente de correlação, equações das curvas analíticas e faixa de trabalho água

	LD	LQ	r	Equação da reta	Faixa de trabalho
	$\mu\text{g. L}^{-1}$	$\mu\text{g. L}^{-1}$			$\mu\text{g. L}^{-1}$
acefato	0,2	0,4	0,94	$1,95.10^6 x - 1,86. 10^5$	0,2 – 1,0
metamidofós	0,2	0,3	0,99	$2,17.10^6 x - 2,14. 10^5$	0,2 – 1,08
dimetoato	0,10	0,24	0,98	$3,99.10^6 x - 1,95.10^5$	0,14 - 1,43
clorpirifós	0,04	0,09	0,99	$1,93.10^{10} x - 1,04.10^6$	0,05 - 1,01
metidationa	0,17	0,33	0,98	$4,69.10^9 x - 5,91.10^7$	0,17 - 1,01
Paration metil	0,05	0,10	0,99	$7,55.10^9 x - 1,56.10^7$	0,05 - 1,03
Paration Etílico	0,09	0,17	0,99	$4,25.10^6 x + 3,34.10^3$	0,09 - 1,24
imidacloprido	0,05	0,10	0,99	$7,73.10^4 x - 1605$	0,05 - 1,0
tiametoxam	0,05	0,10	0,99	$7,75.10^4 x - 1275$	0,05 - 1,0
permetrina	0,01	0,02	0,99	$1,47.10^9 x - 2,52.10^6$	0,01 - 1,0
cipermetrina	0,03	0,07	0,99	$7,46.10^6 x + 4,68.10^4$	0,03 – 1,0
lambda cialotrina	0,04	0,07	0,99	$1,49.10^{10} x - 2,60.10^8$	0,04 - 1,0
deltametrina	0,05	0,10	0,99	$1,65.10^9 x - 4,82.10^7$	0,05 - 1,0
fenitrotiona	0,02	0,04	0,99	$2,38.10^{10} x + 1,24.10^8$	0,02 - 1,0
alfa endossulfam	0,05	0,10	0,99	$1,0.10^4 x - 9,48.10^5$	0,05 -1,0
Beta endossulfam	0,07	0,15	0,99	$1,88.10^8 x + 2,09.10^7$	0,07 -1,0
Sulfato endosulfam	0,07	0,14	0,99	$3,20.10^9 x + 7,21.10^6$	0,07 -1,0

5.5.2 Estudos de Recuperação

A exatidão do método foi testada através da colocação de uma concentração conhecida de agrotóxico em cinco amostras (fortificação) testemunha em dois níveis diferentes totalizando 10 análises de recuperação para cada ingrediente ativo, com exceção dos princípios ativos alfa endossulfam, beta endossulfam e sulfato endossulfam onde foi feito um só nível de recuperação (Tabelas 18 e 19). As recuperações variaram de 70-130% e o coeficiente de variação não ultrapassou os 20%, para a maioria dos ingredientes ativos, o que satisfaz as exigências do EPA (1996) para análise de resíduos de pesticidas.

Segundo Lanças (2004), nos procedimentos de validação, recuperações na faixa de 70%-120% são aceitáveis, a menos que a faixa desejada seja especificada com outros valores. Barceló e Hennion (1997) dizem que a recuperação para o método de extração é aceitável em uma faixa de 70 a 130%, com um desvio padrão relativo de 30%. Uma recuperação dentro da faixa de 60 a 140% é aceitável, segundo a European Commission (2000) para recuperações realizadas junto com as amostras de rotina. Excepcionalmente, para analitos problemáticos quando a recuperação é baixa, mas a precisão é boa e a metodologia é bem estabelecida, uma recuperação média abaixo de 60% pode ser aceitável.

A maioria dos ingredientes ativos apresentaram uma recuperação aceitável para água, entretanto acefato e metamidofós apresentaram recuperações muito baixas, ou não apresentaram recuperações em algumas amostras de água, demonstrando que o método não foi eficaz para remove-los da água por isso eles foram desconsiderados na Tabela 19. Na matriz solo, os ingredientes ativos acefato e metamidofós também foram problemáticos, valores elevados de recuperação no menor nível de fortificação foram encontrados entretanto no segundo nível de fortificação os resultados foram aceitáveis.

Tabela 18. Recuperação Solo/Sedimento

	Nível de fortificação mg.kg ⁻¹	Solo ± DP	Nível de fortificação mg.kg ⁻¹	Solo ± DP
acefato	0,5	137 ± 7	1,0	108 ± 7
metamidofós	0,5	168 ± 25	1,0	113 ± 13
dimetoato	0,5	93 ± 4	1,0	91 ± 7
clorpirifós	0,1	90 ± 15	1,0	90 ± 7
imidacloprido	0,2	83 ± 10	0,75	94 ± 14
tiametoxam	0,2	92 ± 7	1,0	102 ± 12
Permetrina	0,1	90 ± 7	0,75	93 ± 3
Cipermetrina	0,1	77 ± 8	0,75	85 ± 10
Lambda cialotrina	0,1	88 ± 8	0,75	92 ± 2
deltametrina	0,2	74 ± 2	0,75	103 ± 22
metidationa	0,5	98 ± 4	1,0	95 ± 4
Paration Etílico	0,1	98 ± 15	0,75	98 ± 12,4
Fenitrotona	0,1	87 ± 13	0,75	77 ± 8
Alfa Endossulfam	0,5	96 ± 4	--	--
Beta Endossulfam	0,5	109 ± 14	--	--
Sulfato Endossulfam	0,5	106 ± 7	--	--

Tabela 19. Recuperação Água

	Nível de fortificação	Água ± DP	Nível de fortificação	Água ± DP
dimetoato	0,5	114 ± 10	1,0	127 ± 3
clorpirifós	0,1	111 ± 12	1,0	94 ± 12
imidacloprido	0,3	98 ± 6	1,0	87 ± 7
tiametoxam	0,3	101 ± 12	1,0	92 ± 8
Permetrina	0,1	104 ± 12	1,0	90 ± 8
Cipermetrina	0,1	86 ± 13	1,0	77 ± 8
Lambda cialotrina	0,1	100 ± 14	1,0	88 ± 8
deltametrina	0,1	121 ± 6	1,0	74 ± 2
metidationa	0,5	127 ± 3	1,0	113 ± 15
Paration Metílico	0,1	105 ± 15	1,0	98 ± 15
Fenitrotona	0,1	99 ± 11	1,0	105 ± 9
Alfa Endossulfam	0,2	96 ± 4	--	--
Beta Endossulfam	0,2	109 ± 14	--	--
Sulfato Endossulfam	0,2	106 ± 7	--	--

5.5.3 Detecção agrotóxicos em amostras coletadas em Brotas

Dos agrotóxicos analisados a cipermetrina foi o único ingrediente ativo encontrado em água, solo e sedimento (Tabelas 20 a 22). Houve uma prevalência de amostras com água contaminadas em relação a solo e sedimento.

No Brasil a Resolução Conama 357 de 17/03/2005 dispõe sobre a classificação dos corpos de água superficiais e estabelece limites para alguns agrotóxicos (Tabela 23). O Rio Jacaré Pepira Mirim, rio em que as águas superficiais analisadas no presente trabalho desembocam foi classificado como Classe II por isso os resultados foram comparados com estes parâmetros. Dentro desta classificação apenas o endossulfam possui limite estabelecido, mas este composto não foi detectado.

A cipermetrina, clorpirifós, metamidofós, parationa metílica e endossulfam possuem limite de concentração em água estabelecido pela Portaria MS 2914 de 12/12/2011 do Ministério da Saúde (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2011) que estabelecem os valores de potabilidade (Tabela 23). Como dos pontos amostrados três são utilizados como pontos de captação de água para abastecimento público os resultados também foram comparados com esta portaria, porém nenhum destes ingredientes ativos foi detectado nas amostras.

Deve-se ressaltar que os dois poços rasos monitorados apresentaram resíduos de cipermetrina. A questão de poços contaminados é que se faz uso desta água para consumo, no geral sem qualquer tratamento prévio. A Portaria MS 2914 de 12/12/2011 que estabelece limites de agrotóxicos para potabilidade (Tabela 23) não define limites para cipermetrina. A alta pluviosidade nos meses de verão (Figura 6) pode ter favorecido a lixiviação da cipermetrina, como Brotas é área de recarga do Aquífero Guarani o monitoramento destas áreas é de grande importância para evitar a contaminação do aquífero apesar de nenhum ingrediente ativo ter sido encontrado no poço de 100 metros.

Os pontos P8, P9, P10 e P12 fazem parte do mesmo rio, sendo que P12 é a Nascente. P9 e P12 foram os locais com maior número de detecções (3), P9 é um ponto que se encontra numa região de declive bastante acentuada, com matéria orgânica no valor de 1,0% e uma extensa produção de laranja acima do rio, já P12 que teve o mesmo número de detecções não

se encontra em área de declive acentuado e tampouco apresenta plantação de laranja em área próxima, este ponto foi escolhido inicialmente como ponto de referência, o cultivo mais próximo é de pasto para gado e cana-de-açúcar, entretanto a aplicação de agrotóxicos está alcançando este local. Os pontos P13 e P14 (poço) se encontram nas mesmas coordenadas de P10 e P11, não foi encontrado cipermetrina em P11, porém esta região foi a que teve o maior número de contaminações (P8 a P12).

Tabela 20. Amostras de água contaminadas com cipermetrina ($\mu\text{g.L}^{-1}$)

	Out/2011	Nov/2011	Dez/2011
P4	ND	0,13	2,45
P7	0,10	ND	ND
P8	ND	ND	0,11
P9	0,08	0,10	0,12
P10	0,15	0,10	ND
P12	0,10	0,12	0,11
P13 (poço)	ND	ND	0,11
P14 (poço)	ND	ND	0,11

Tabela 21. Amostras de sedimento contaminadas com cipermetrina

Sedimento	Quantidade (mg.kg^{-1})
P12_ nov/2011	0,02
P4_ fev/2012	0,04
P2_ fev/2012	0,03

Tabela 22. Amostras de solo contaminadas com cipermetrina

Solo	Quantidade (mg.kg ⁻¹)
P11_jan/2012	0,03
P4_fev/2012	0,02
P3_fev/2012	0,02

Os pontos em que foi possível correlacionar a presença de cipermetrina entre água e sedimento foi em P4 e P12. Na Captação de Águas Claras (P4) houve detecções de cipermetrina na água, solo e sedimento; na Nascente do Barreiro (P12) foi encontrada cipermetrina na água e sedimento. Em P4 foi encontrado cipermetrina na água nos meses de novembro e dezembro de 2011 e no sedimento em fevereiro de 2012, entretanto a partir de abril a cipermetrina não foi mais encontrada. Em P12 foi encontrada cipermetrina na água em outubro, novembro e dezembro e no sedimento em novembro.

Segundo Jones (2012), a cipermetrina hidrolisa levemente em água a pH abaixo de 7; em pH 9 a hidrólise é relativamente rápida, em meio neutro a cipermetrina é estável com meia vida maior que 50 dias, entretanto devido a sua baixa solubilidade ela tende a se aderir a matéria suspensa. Neste caso pode-se dizer que a cipermetrina saiu da coluna de água e se aderiu ao sedimento, no mês de março não houve coleta de amostras e em abril de 2012 não foi possível encontrada cipermetrina no sedimento demonstrando que ou ela foi levada para outro lugar ou ela sofreu hidrólise, como este ingrediente ativo não foi mais encontrado em nenhum dos pontos de amostragem em abril de 2012 é bem possível que esta tenha se hidrolisado, deve-se ressaltar que P4 apresentou pH de $5,81 \pm 0,39$ e P12 de $5,79 \pm 0,33$ (Tabela 11), água ligeiramente ácida.

Não existe legislação quanto à presença de agrotóxicos em solo e sedimento no Brasil. Os resultados mostraram que a cipermetrina foi encontrada em quantidades pequenas e em apenas 3 pontos, nenhum dos outros ingredientes ativos foram encontrados.

Todas as amostras contaminadas com cipermetrina foram encontradas no final da primavera de 2011 e início do verão de 2012, nestes meses a quantidade de chuva é maior e o número de aplicações de agrotóxicos também aumenta, entretanto na mesma época em 2010/2011 não foi encontrada cipermetrina, isto mostra que os programas de monitoramento

não podem ser realizados em um intervalo curto de tempo, pois se o estudo tivesse sido finalizado em um ano não se detectaria nenhum agrotóxico.

A Comunidade Econômica Européia define que a concentração máxima individual dos ingredientes ativos de agrotóxico deve ter o limite máximo de $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ e a soma de todos os ingredientes ativos deve ter como valor máximo $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ (CEE, 1980), somente uma amostra ultrapassou o limite de $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ em P4. A falta de uma Legislação que contemple todos os agrotóxicos registrados no país dificulta este tipo de trabalho, já que se não existe Legislação não é possível considerar um resultado aceitável ou não, é claro que o ideal seria não encontrar qualquer traço de resíduo de agrotóxico no ambiente, entretanto em áreas de intensa produção agrícola isto é bastante difícil de acontecer.

Apesar de não ter características de se manter no corpo d'água Legrand et. al. (1991) encontraram cipermetrina em valores que variaram de $0,05$ a $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ em águas superficiais e profundas em um estudo feito próximo a áreas de agricultura na França, valores semelhantes aos encontrados neste trabalho. Delgado-Moreno et. al. (2011) encontraram piretróides em 74% das amostras de água e 100% das amostras de sedimento em um estudo realizado no sul da Califórnia.

Rocha (2011) monitorou 18 ingredientes ativos no município de Morrinhos/GO próximo a áreas de cultivo de milho, soja e tomate. Dentre os ingredientes ativos se encontravam o acefato, clorpirifós, imidacloprido, malationa, metamidofós e tiametoxam, os quais foram analisados neste trabalho, porém ele também não encontrou nenhum destes em águas superficiais. Filizola et al. (2002) monitoraram águas superficiais e profundas em Guairá/SP, os ingredientes ativos foram escolhidos para monitoramento de acordo com a prática de uso na região. A água subterrânea não apresentou contaminação por nenhum dos princípios ativos analisados, foram encontradas amostras com dicofol, captana, sulfato endossulfam e lambda cialotrina. Lambda cialotrina é um piretróide que como a cipermetrina não tem tendência a ficar na coluna d'água.

Barreto (2006) analisou a presença dos princípios ativos atrazina, simazina e parationa metílica em amostras de águas subterrâneas obtidas de poços artesianos no município de Tianguá/CE, 39% das amostras continham parationa metílica. A água subterrânea é

considerada uma fonte importante de provisão de água devido a sua baixa suscetibilidade à poluição quando comparada à água superficial, além de ser a única fonte de água potável em muitas regiões agrícolas, porém quando existe atividade agrícola intensa na região o risco de contaminação pode ser alto.

Tabela 23. Limites para água ($\mu\text{g.L}^{-1}$) segundo o Ministério da Saúde e Ministério do Meio Ambiente

Agrotóxico	Portaria MS 2914 de 12/12/2011	Resolução 357 de 17/03/2005 (Água Classe II $\mu\text{g.L}^{-1}$)
2,4D + 2,4,5 T	30	4,0(2,4D) e 2,0 (2,4,5T)
alacoloro	20	20
aldicarbe + aldicarbe sulfona + aldicarbe sulfóxido	10	NC
aldrin + dieldrin	0,03	0,005
atrazina	2	2
carbaril	NC	0,02
carbendazim + benomil	120	NC
carbofurano	7	NC
clordano	0,2	0,04
clorpirifós + clorpirifos-oxon	30	NC
demeton (Demeton O + Demeton S)	NC	0,1
DDT + DDD + DDE	1	0,002
diuron	90	NC
endosulfan (Alfa + beta + sulfato)	20	0,056
endrin	0,6	0,004
glifosato + ampa	500	65 (somente glifosato)
heptacloro epóxido + heptacloro	NC	0,01
hexaclorobenzeno	NC	0,0065
lindano (gama HCH)	2	0,02
malation	NC	0,1
mancozebe	180	NC
metamidofós	12	NC
metolacoloro	10	10
metoxicoloro	NC	0,03
molinato	6	NC
paration	NC	0,04
parationa metílica	6	NC
pendimentalina	20	NC
permetrina	20	NC
profenofós	60	NC
simazina	2	2,0
tebuconazol	180	NC
terbufós	1,2	NC
trifluralina	20	0,2

NC = não citado

A vulnerabilidade das águas subterrâneas à contaminação por agrotóxicos varia muito de uma área para outra. A vulnerabilidade é maior em regiões com um grande volume de chuva, solos arenosos e agricultura intensiva com a utilização de uma grande quantidade de agrotóxicos. A região de monitoramento apresenta todas estas características, porém muitos dos agrotóxicos utilizados na região têm coeficiente de adsorção bastante alto como a cipermetrina, o que não favorece sua lixiviação. O programa matemático utilizado para verificar a potencialidade de lixiviação dos agrotóxicos pesquisados não considerou a cipermetrina como potencialmente perigosa para águas subterrâneas. No presente trabalho foi encontrado cipermetrina em pequenas concentrações em dois poços rasos, deve-se ressaltar que poços rasos não são considerados águas subterrâneas. Um fator que pode ter contribuído para a lixiviação até a altura dos poços rasos é o volume excessivo de chuva no verão e o fato do solo ser arenoso, o programa faz uma distribuição da quantidade de chuva entre os meses de interesse, porém muitas vezes um volume grande de chuva pode cair em um único dia favorecendo a lixiviação da cipermetrina.

Segundo o IBAMA (2009), a cipermetrina é o segundo ingrediente ativo mais vendido no Brasil só perdendo para o glifosato e seus sais. Enquanto as vendas de glifosato chegam a aproximadamente 90.000 toneladas, a cipermetrina alcança o valor de 51.909 toneladas. É importante salientar que o estado de São Paulo é o segundo maior consumidor de cipermetrina e que o consumo pode chegar a 11.700 toneladas no estado contra 15.000 de glifosato. Dentre as cinco culturas mais importantes no Brasil, São Paulo se destaca como grande produtor de cana-de-açúcar e laranja, entretanto a cipermetrina não é registrada para cana-de-açúcar.

5.6 Biomonitoramento

No período de condução do experimento foram encontrados 730 macroinvertebrados das ordens: Odonata, Hemiptera, Ephemeroptera, Coleóptera, Diptera, Tricoptera, Plecoptera, Lepdoptera e Decapoda. Os resultados podem ser vistos na Tabela 25 para o rio de referência e Tabela 26 para o rio próximo ao laranjal.

Tabela 24. Famílias dos macroinvertebrados bentônicos encontrados em Rio Referência

Ordem	Família	jul 2011	set 2011	nov 2011	dez 2011	fev 2012	abr 2012	mai 2012	jul 2012	total
Odonata	<i>Aeschnidae</i>	-	-	-	-	1	2	17	8	28
	<i>Gomphidae</i>	11	4	1	8	9	11	8	29	81
	<i>Coenagrionidae</i>	7	2	1	-	-	4	1	8	23
	<i>Libellulidae</i>	1	1	-	-	4	6	10	36	58
	<i>Cordullidae</i>	2	-	-	4	-	-	-	4	10
Hemiptera	<i>Nepidae</i>	3	-	-	-	-	-	-	-	3
	<i>Belostomatidae</i>	1	-	-	1	-	1	-	-	3
	<i>Naucoridae</i>	3	5	-	1	7	11	15	10	52
	<i>Gerridae</i>	1	1	-	2	-	1	2	1	8
	<i>Vellidae</i>	47	31	2	12	4	10	1	15	122
	<i>Hydrometridae</i>	-	-	-	1	-	-	-	-	1
Coleoptera	<i>Dysticidae</i>	10	6	1	8	-	3	14	14	56
	<i>Hydrophilidae</i>	9	-	2	-	4	12	10	2	39
	<i>Helophoridae</i>	-	-	-	-	-	-	1	-	1
	<i>Scirtidae</i>	4	1	-	-	-	-	-	-	5
Diptera	<i>Chironomidae</i>	1	1	1	-	-	-	7	8	18
	<i>Tipulidae</i>	-	-	2	-	-	1	1	1	5
Lepidoptera	<i>Crambidae</i>	-	-	-	1	-	-	-	-	1
Ephemeroptera	<i>Leptophlebiidae</i>	7	1	2	6	-	11	4	30	61
	<i>Caenidae</i>	-	-	-	-	-	-	-	1	1
Plecoptera	<i>Perlidae</i>	-	-	-	1	3	2	-	-	6
Tricoptera	<i>Limnephilidae</i>	-	2	-	2	4	5	1	4	18
Abundância		107	57	12	47	36	80	92	173	604
Riqueza		14	12	8	12	8	14	14	16	--

Tabela 25. Famílias dos macroinvertebrados bentônicos encontrados em Rio Referência

Ordem	Família	jul 2011	set 2011	nov 2011	dez 2011	fev 2012	abr 2012	mai 2012	jul 2012	Total
Odonata	<i>Gomphidae</i>	2	1	-	5	2	4	2	27	43
	<i>Coenagrionidae</i>	4	2	1	3	-	4	-	4	18
	<i>Libellulidae</i>	2	4	-	-	-	-	4	1	11
	<i>Cordullidae</i>	-	-	-	-	-	-	-	3	3
	<i>Calopterygidae</i>	-	-	-	2	1	1	-	-	4
Hemiptera	<i>Belostomatidae</i>	1	-	-	-	-	-	-	-	1
	<i>Naucoridae</i>	-	-	-	2	-	-	1	-	3
	<i>Gerridae</i>	1	-	-	-	-	-	-	-	1
	<i>Vellidae</i>	2	4	1	4	5	2	-	9	27
	<i>Hebridae</i>	1	-	-	-	-	-	-	-	1
Coleoptera	<i>Dysticidae</i>	-	-	1	-	-	-	-	-	1
	<i>Hydrophilidae</i>	-	2	1	1	-	-	-	-	4
	<i>Helophoridae</i>	-	-	-	-	-	-	-	1	1
	<i>Scirtidae</i>	1	-	-	-	-	-	-	-	1
	<i>Dryopidae</i>	-	-	1	-	-	-	-	-	1
Diptera	<i>Chironomidae</i>	1	1	-	-	-	-	-	2	4
Ephemeroptera	<i>Leptophlebiidae</i>	-	-	1	-	-	-	-	-	1
Plecoptera	<i>Perlidae</i>	-	-	1	-	-	-	-	-	1
Tricoptera	<i>Limnephilidae</i>	3	1	-	6	3	9	1	14	37
Decapoda	<i>Pseudothelphusidae</i>	-	-	-	1	-	-	-	-	1
Abundância		18	16	6	27	15	22	9	62	175
Riqueza		10	8	6	9	5	6	5	9	--

Na Figura 29 encontram-se os resultados de avaliação da qualidade da água através do biomonitoramento. No eixo x têm-se os meses de coleta e no eixo y o número de famílias coletadas. Segundo o BMWP para chegar ao resultado final deve-se somar os pontos referente a cada família encontrada (Tabela 8), não importando quantos indivíduos foram coletados por família, então se forem pegos um ou dez *Gomphidae* o valor a ser somado é 5.

O rio de Referência foi avaliado como de excelente qualidade em 4 amostragens, boa qualidade em 2 amostragens e regular em 2 amostragens. Vale ressaltar que foi encontrada cipermetrina na água deste rio nos meses de novembro e dezembro de 2011 e no sedimento em

fevereiro de 2012, em novembro a água ficou classificada como regular, em dezembro a água ficou classificada como “boa” e este foi o único mês que o valor da cipermetrina alcançou o valor de $2,45 \mu\text{g.L}^{-1}$, valor superior ao permitido pela Comunidade Econômica Europeia, em fevereiro o resultado “regular” (Figura 29).

O rio próximo ao Laranjal foi classificado como de qualidade regular em cinco amostragens e com qualidade ruim em três amostragens (Figura 29). Os piores meses foram fevereiro, abril e maio, em maio este local havia sido capinado, logo resultados ruins eram esperados, já que a sobrevivência destes organismos depende da vegetação ciliar. Em outubro de 2011 foi encontrada cipermetrina na água deste rio.

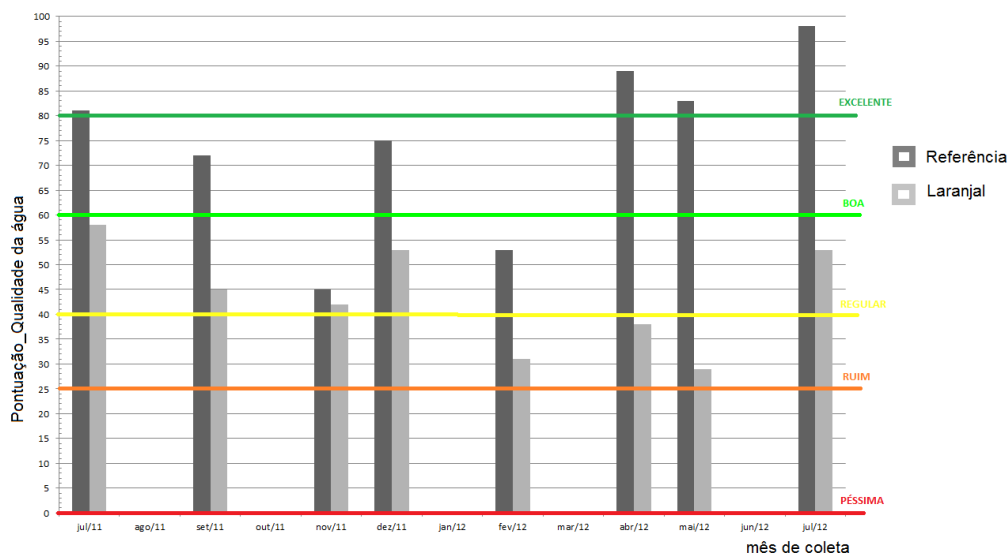


Figura 29. Classificação da qualidade da água segundo o Score de Junqueira (2000)

Foi aplicado o teste (não-paramétrico) de Mann-Whitney através do software PRIMER® avaliando a riqueza e abundância entre os dois rios. Tanto para riqueza como para abundância (Rio Referência x Rio Laranjal) existe diferença significativa $p < 0,05$.

Para os parâmetros químicos foi detectada diferença significativa ($p < 0,05$) para o pH, já para potencial de oxido redução e oxigênio dissolvido na água não houve diferença significativa ($p > 0,05$) entre os rios amostrados. Os rios monitorados apresentaram uma quantidade de oxigênio dissolvido bastante elevada, logo este não seria um fator limitante para

a vida dos macroinvertebrados. Quanto ao pH, apesar do teste ter dado diferença, a variação não foi grande o suficiente para não sustentar a vida aquática estando sempre próximo a 6,0.

Avaliando se existe correlação entre riqueza e abundância em cada rio individualmente, no rio de referência existe uma correlação média com $R= 0,88$ (Figura 30) e no rio do Laranjal não existe correlação entre estes dois parâmetros $R=0,53$ (Figura 31).

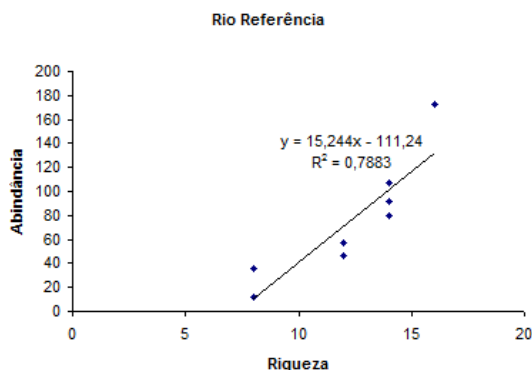


Figura 30. Correlação entre abundância e riqueza no rio de Referência

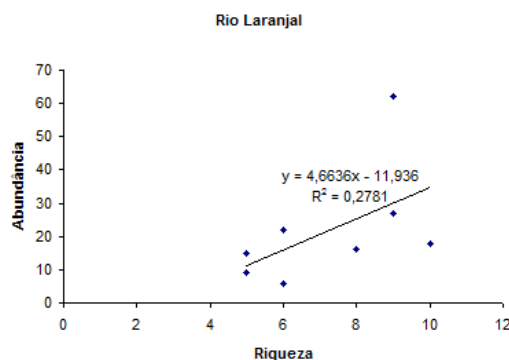


Figura 31. Correlação entre abundância e riqueza no rio próximo ao Laranjal

Foram escolhidos dois pontos para biomonitoramento, um próximo a cultura de laranja e outro em uma área menos impactada para que funcionasse como “referência”. Segundo Baptista (2008), a área de referência é aquela área onde a pressão antropogênica, não altera significativamente os processos estruturais e funcionais mais importantes para a organização das comunidades. Assim, uma das características que se espera desses ecossistemas de referência e que deve ser um ambiente com alta resiliência, capaz de resistir às pressões

exercidas por perturbações e distúrbios naturais ou de pequenas disfunções de origem antropogênica, ou seja, ser eficiente para reconduzir o ambiente a um estado mais estruturado.

Apesar de ter sido encontrado cipermetrina em P4, duas vezes na água e uma vez no sedimento, em abril, maio e julho de 2012, meses posteriores a detecção de cipermetrina, a água foi classificada como excelente, entretanto nos meses de inverno ocorre uma menor quantidade de precipitação pluviométrica o que favorece a estabilidade do ambiente, então a água pode ter sido classificada como excelente por este motivo.

5.6.1 Ordem Odonata

Seis famílias da ordem Odonata foram encontradas: *Aeschnidae*, *Calopterygidae*, *Coenagrionidae*, *Cordullidae*, *Gomphidae*, e *Libellulidae*, totalizando o maior número de indivíduos. O nome Odonata deriva do grego “odon” que significa dentes, referindo-se a suas mandíbulas fortes (RAMÍREZ, 2010). O hábito das ninfas tem pouca variação, mas todas são aquáticas e são predadoras, inclusive são canibais, se alimentam de pequenos organismos aquáticos. Em geral se locomovem pouco, ficam sobre uma planta ou mais ou menos enterradas aguardando a presa, a presa é pequena, mas, algumas ninfas maiores (em particular as *Aeschnidae*) atacam girinos e pequenos peixes em determinadas situações. A maioria das espécies possui uma única geração por ano, com ovo ou ninfa passando pelo período de inverno. Sabe-se que alguns aeshnideos e gonfídeos maiores passam dois anos ou mais no estágio ninfal (TRIPLEHORN, JOHNSON, 2011).

A família *Aeshnidae* (Figura 32) vive em lugares com muita vegetação aquática, as ninfas se escondem debaixo do substrato durante o dia e caminham durante a noite. A família *Calopterygidae* (Figura 33) vive em lugares com vegetação nas margens dos rios. Algumas espécies da família *Coenagrionidae* (Figura 34) são tolerantes a contaminação enquanto outras são sensíveis, as ninfas vivem nas rochas e vegetação das margens. As ninfas da família *Cordullidae* (Figura 35) e da família *Gomphidae* (Figura 36) vivem no fundo, se enterrando no substrato. As ninfas da família *Libellulidae* (Figura 37), habitam todo tipo de corpos d'água, em geral são os primeiros a colonizar lagoas de águas paradas (RAMÍREZ, 2010).



Figura 32. *Aeshnidae*



Figura 33. *Calopterygidae*



Figura 34. *Coenagrionidae*



Figura 35. *Cordullidae*



Figura 36. *Gomphidae*



Figura 37. *Libellulidae*



5.6.2 Ordem Hemiptera

Em termos de número de família os hemípteros foram a ordem mais encontrada (7): *Nepidae*, *Belostomatidae*, *Naucoridae*, *Gerridae*, *Veliidae*, *Hebridae* e *Hydrometridae*. Esta Ordem tem indivíduos aquáticos ou terrestres, alguns são semi-aquáticos e vivem sobre a superfície da água, em pedras, folhas, etc; os hemipteros aquáticos são insetos comuns nas zonas tropicais, se encontram tanto em ambientes lóticos como lênticos (PACHECO-CHAVES, 2010). Os hemípteros são predadores e se alimentam de qualquer presa que possam dominar desde microcrustaceos e insetos até pequenos peixes, somente a família *Corixadae* que não foi encontrada neste estudo é detritiva e se alimenta de algas (PACHECO-CHAVES, 2010).

Os néfidos (Figura 38) são insetos muito comuns nos corpos d'água, vivem em ambientes lênticos preferencialmente com plantas aquáticas, não são bons nadadores, são predadores, movem-se lentamente e alimentam-se de vários tipos de pequenos animais aquáticos, que capturam com suas pernas anteriores (TRIPLEHORN; JONNISON, 2011). Na Ásia algumas espécies mostraram êxito no controle biológico de mosquitos (PACHECO-CHAVES, 2010).

Na Família *Belosmatidae* (Figura 39) estão os maiores percevejos da ordem, são razoavelmente comuns em rios onde se alimentam de outros insetos, caramujos, girinos e até mesmo de pequenos peixes; geralmente deixam a água e voam nas proximidades (TRIPLEHORN; JONNISON, 2011). Em algumas espécies a fêmea deposita os ovos nas costas do macho, que os carrega até o momento da explosão (Figura 39), os ovos de outras espécies são depositados na vegetação aquática (TRIPLEHORN; JONNISON, 2011).

A família *Naucoridae* (Figura 40) é comum em águas calmas, onde podem ser encontrados em vegetação submersa ou em resíduos, alguns ocorrem em córregos, alimentam-se de vários pequenos animais aquáticos (TRIPLEHORN; JONNISON, 2011).

As famílias *Gerridae* (Figura 41) e *Veliidae* (Figura 42) vivem na superfície da água, correndo ou deslizando e alimenta-se de insetos que caem na água. (TRIPLEHORN; JONNISON, 2011).

A família *Hebridae* (Figura 43) vive em águas mais paradas sobre plantas aquáticas, as vezes ficam debaixo de plantas terrestres que se desenvolvem sobre a água, eles caminham lentamente sobre as águas, são predadores de pequenos insetos e podem ser canibais (TRIPLEHORN; JONNISON, 2011).

A família *Hydrometridae* (Figura 44) ocorre em águas rasas entre a vegetação e alimenta-se de organismos minúsculos, andam em geral muito lentamente sobre a vegetação e da superfície ou sobre a água. (TRIPLEHORN; JONNISON, 2011).



Figura 38. *Nepidae*

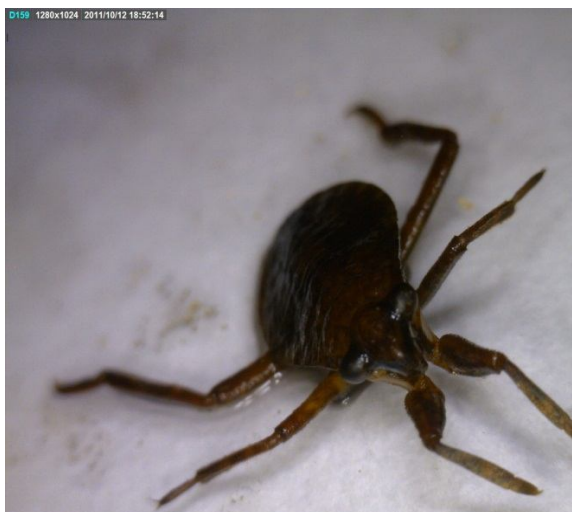


Figura 39. *Belostomatidae*



Figura 40. *Naucoridae*

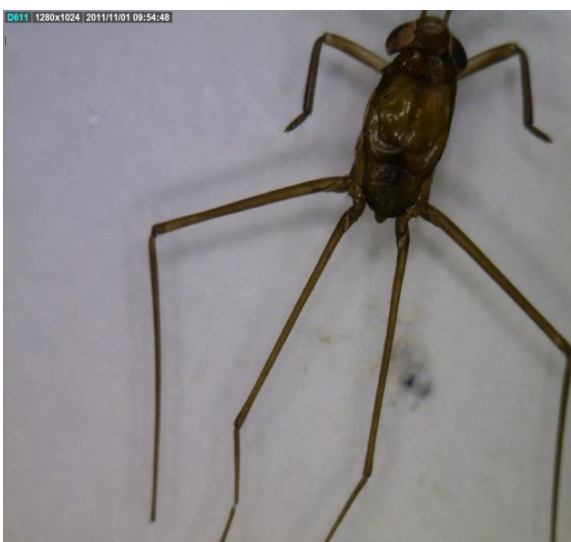


Figura 41. *Gerridae*



Figura 42. *Vellidae*



Figura 43. *Hebridae*



Figura 44. *Hydrometridae*

5.6.3 Ordem Coleoptera

Foram encontradas 5 famílias de coleóptera: *Dysticidae*, *Hydrophilidae*, *Dropidae*, *Helophoridae* e *Scirtidae*. Os coleoptera constituem a maior ordem de insetos, com cerca de 40% das espécies conhecidas de Hexapoda, diferem amplamente em hábitos e são encontrados em quase todos os lugares (TRIPLEHORN; JONNISON, 2011). Os coleopteros ocorrem como larvas ou adultos em muitos tipos de água, a qualidade da água não é um fator restritivo para os coleopteros já que eles podem submergir e respirar o oxigênio atmosférico (MACCAFFERTY, 1998).

Os indivíduos da família *Dysticidae* (Figura 45) estão entre os mais adaptados da vida aquática, pois se encontram em uma grande quantidade de corpos d'água. (GUTIERREZ-FONSECA, 2010). Tanto adultos como larvas de *Hydrophilidae* (Figura 46) podem ser encontrados submergidos nos rios, riachos e outros corpos d'água, as larvas são predadoras de outros macroinvertebrados e os adultos geralmente se alimentam de matéria orgânica, poucos são predadores (GUTIERREZ-FONSECA, 2010). É comum encontrar a família *Dryopidae* nas margens de rios e lagoas, as larvas aparentemente são terrestres, apesar de algumas serem semi-aquáticas, o ciclo de vida varia de meses a anos. A família *Helophoridae* (Figura 47) era anteriormente classificada como uma subfamília de *Hydrophilidae*, vivem tanto em ambientes lóticos como lênticos e são predadores (GUTIERREZ-FONSECA, 2010). As larvas família *Scirtidae* (Figura 48) são usualmente aquáticas, apesar dos adultos serem terrestres, os estágios imaturos são herbívoros, por isso é comum encontrá-los entre a vegetação aquática, as larvas podem passar até um ano na água apesar dos adultos terem vida curta. (GUTIÉRREZ-FONSECA, 2010).



Figura 45. *Dysticidae*



Figura 46. *Hydrophilidae*



Figura 47. *Helophoridae*



Figura 48. *Scirtidae*

5.6.4 Ordem Ephemeroptera

Foram encontrados 63 organismos da ordem Ephemeroptera. Todos efemerópteros são aquáticos na fase larval e sua vida adulta é curta. Eles são o único grupo de insetos que tem uma fase adulta conhecida como submago que precede a fase sexualmente madura (MCCAFFERTY, 1998). Muitas espécies são muito sensíveis a contaminação da água por isso são muito utilizados em programas de biomonitoramento (FLOWERS, 2010).

Leptophlebitidae (Figura 49) é uma família grande e diversa, comum em países tropicais, ocorrendo com uma maior diversidade em águas limpas, as ninfas apresentam uma grande variedade na sua forma de locomoção, no geral são boas nadadoras e se deslocam pelo fundo dos rios, se associam ao material de rocha porosa, detritos de árvores e raízes dos rios que habitam. Alimentam-se de matéria orgânica que coletam e também utilizam suas partes bucais para filtrar partículas da água (MCCAFFERTY, 1998).

As ninfas da *Caenidae* (Figura 50) ocorrem em todo tipo de água doce, mas preferem área com vegetação com pouca ou nenhuma corrente (FLOWERS, 2010). As ninfas são mal nadadoras se locomovem se arrastando pelo fundo (CERVANTES; AGUILAR, 2010).



Figura 49. *Leptophlebitidae*

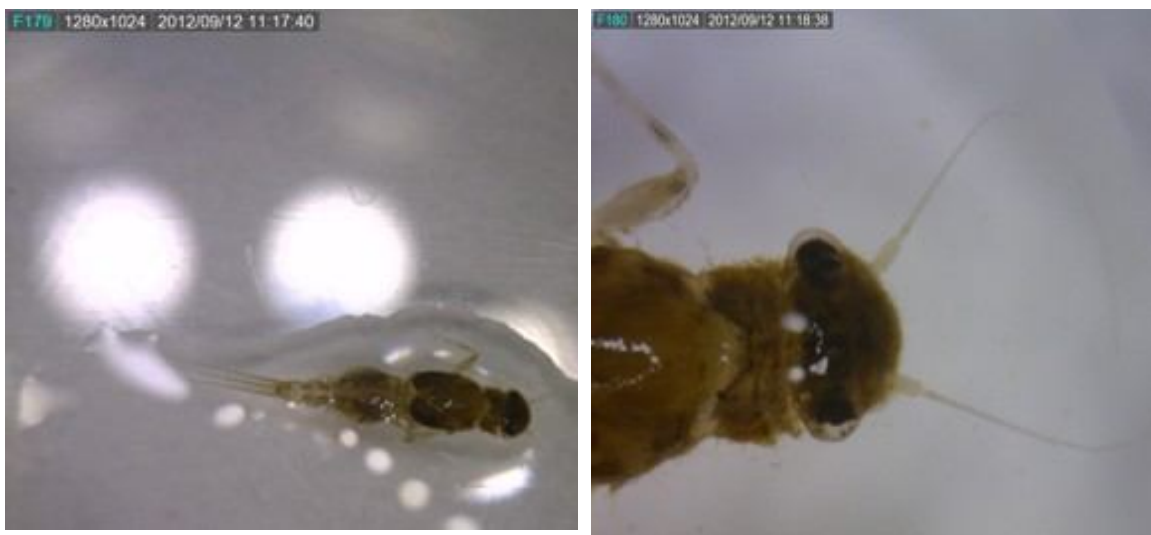


Figura 50. *Caenidae*

5.6.5 Ordem Diptera

A família *Chironomidae* (Figura 51) habita sistemas lóticos e lênticos, é possivelmente o grupo mais amplamente adaptado de todos os insetos aquáticos, os habitats vão desde águas marinhas, pântanos, lagos, águas muito contaminadas e águas pobres em oxigênio (ROSA, 2010). As que vivem em águas pobres em oxigênio contêm hemoglobina, com o qual armazenam oxigênio dentro de seus corpos e permite a sobrevivência pelo menos temporariamente em ambientes sem nenhum oxigênio, por causa desta substância adquirem uma coloração vermelha, em ambientes contaminados existem em densidades extremamente altas (ROSA, 2010).

As larvas de *Tipulidae* (Figura 52) são encontradas nas margens dos sistemas lóticos e lênticos, entre detritos, sedimento orgânico fino, hidrófitas e algas, a maioria das espécies vive em solo úmido, na margem dos rios, poucos são aquáticos (ROSA, 2010).

5.6.6 Ordem Lepidoptera

Algumas larvas de Lepidopteras podem ser pragas para cultura de arroz (MCCAFFERTY, 1998). Somente 1 indivíduo da família *Crambidae* (Figura 53) antigamente descrito como *Pyralidae* (CERVANTES; AGUILAR, 2010) foi encontrado. Esta é a única

família da ordem Lepidoptera com estágios aquáticos completos encontrados nos corpos d'água, vivem em substratos rochosos e nas plantas aquáticas, se alimentam de plantas e algas (WATSON-FERGSON, 2006).



Figura 51. *Chronomidae*



Figura 52. *Tipulidae*



Figura 53. *Crambidae*

5.6.7 Ordem Plecoptera

Foram encontrados 6 organismos da família *Perlidae* (Figura 54), Ordem Plecoptera. As plecoptera são conhecidas por viverem em águas com alto teor de oxigênio e por isso são excelentes indicadores da qualidade da água (MACCAFFERTY, 1998). As náíades são muitas vezes encontradas sob pedras, mas ocasionalmente podem ser encontradas em qualquer lugar de um rio onde o alimento esteja disponível (MACCAFFERTY, 1998). Algumas espécies vivem na água abaixo da terra e suas náíades às vezes aparecem em poços ou em outros locais onde exista suplemento de água potável; algumas espécies se alimentam de plantas e outras são predadoras ou onívoras (TRIPLEHORN, JONNISON, 2011).

5.6.8 Ordem Tricloptera

Foram encontrados 44 organismos da família *Limnephilidae*, Ordem Tricloptera. A maioria das espécies são detritivas e constroem casas (Figura 55), usualmente tubulares a partir de partículas de matéria orgânica e do material disponível no fundo dos rios. As larvas contribuem significativamente para a cadeia de alimentação nos ecossistemas aquáticos de água doce, direta ou indiretamente eles fornecem alimentos para os peixes (MACCAFFERTY, 1998).



Figura 54. *Perlidae*



Figura 55. *Limnephilidae*

5.6.9 Ordem *Decapoda*

A família *Pseudothelphusidae* (Figura 56) foi o único crustáceo encontrado, somente um indivíduo em uma amostragem . Os *Pseudothelphusidae* são uma família de crustáceos decápodos que vivem em água doce, durante o dia permanecem escondidos, podem ser herbívoros, carnívoros, detritivos ou onívoros (MACCAFFERTY, 1998).



Figura 56. *Pseudothelphusidae*

5.6.10 Considerações sobre o biomonitoramento

Bioindicadores são organismos utilizados para avaliar a qualidade ambiental devido a sua tolerância ou suscetibilidade a determinadas condições. Segundo Goulart e Callisto (2003), os macroinvertebrados bentônicos, de modo geral, bons bioindicadores, podem ser divididos em três grandes grupos, sendo o primeiro grupo os sensíveis ou intolerantes, representados principalmente pelas ordens Plecoptera, Tricoptera e Ephemeroptera, que possuem uma necessidade elevada de oxigênio dissolvido na água. O segundo grupo é representado pelos insetos, principalmente por famílias de Odonata, Hemiptera e Coleoptera e algumas famílias de dípteros, moluscos e crustáceos em que a necessidade de oxigênio dissolvido é menor, sendo denominados organismos tolerantes. O terceiro grupo é representado pelos extremamente tolerantes ou resistentes e engloba, principalmente, insetos da família *Chironomidae* na fase larval (Diptera) e todos os oligoquetas dulcícolas, já que estes conseguem se adaptar a ausência de oxigênio por várias horas.

As diferenças observadas na composição da comunidade macrobentônica permitiram caracterizar as duas áreas de amostragem mostrando que a presença dos organismos está sujeita às alterações do meio, o que permite apontar que estes organismos podem ser utilizados como indicadores de qualidade da água. Como os macroinvertebrados bentônicos são

utilizados para avaliar a qualidade da água, pois eles respondem diferentemente à presença de oxigênio dissolvido na água, um dos objetivos deste trabalho foi verificar se estes organismos também respondem à presença de inseticidas na água.

O trabalho mostrou que existem diferenças entre a abundância e riqueza entre os dois pontos de amostragem, porém não foi possível dizer se a aplicação de inseticidas para controle do HLB estava causando esta diferença. Somente 10% (2 amostras) das amostras de água e 5% (1 amostra) de sedimento analisadas no rio de referência apresentaram contaminação por cipermetrina no rio de referência. No rio próximo ao laranjal 5% (1 amostra) de água estava contaminada com cipermetrina. Assim, devido ao baixo nível de detecções não foi possível fazer uma correlação entre a composição da comunidade macrobentônica e a presença de agrotóxicos.

O ponto de referência está mais próximo à nascente, que é uma área protegida, logo os efeitos da ação antropogênica são menores. Além disso, esse local possui mais vegetação nativa, já o ponto do Laranjal possui um corredor de vegetação bem estreito entre o rio e o laranjal e suas águas passam por culturas de laranja, cana-de-açúcar e pequenas pastagens antes de chegarem a este local. Além disso, neste ponto o proprietário capinou as bordas do rio em pelo menos um mês de amostragem, o que pode ser mais prejudicial à comunidade macrobentônica do que a aplicação de agrotóxicos.

O rio de referência possui uma abundância de organismos e riqueza de famílias significativamente superior ao Rio do Laranjal (Figura 57). Como destacado por Ribeiro et. al. (2009), a presença de mata ciliar pode minimizar a influência das ações antrópicas, esta condição é observada no rio de Referência, que apresenta uma mata ciliar maior do que a do rio do Laranjal.

No ponto de referência os organismos mais encontrados pertenciam às famílias *Veliidae* (122), *Gomphidae* (81) e *Libellulidae* (58). No rio próximo ao Laranjal as famílias mais presentes foram *Gomphidae* (43), *Limnephilidae* (37) e *Veliidae* (27). Salienta-se que nos dois pontos foram coletados espécimes de famílias que são classificadas como sensíveis (*Limnephilidae*) e tolerantes (*Veliidae*, *Gomphidae* e *Libellulidae*) em relação ao teor de

oxigênio presente na água, mas a abundância desses organismos diferiu nos dois pontos. Nos rios referência e Laranjal a quantidade de oxigênio dissolvido foi superior a $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$ em todos os pontos amostrados. Possivelmente o fato de serem coletados espécimes das mesmas famílias se deve à característica apresentada pelos organismos denominados tolerantes, pois muitos deles vivem na lâmina d'água ou interface coluna d'água-superfície como, por exemplo, muitos coleópteros, e alguns são capazes de usar oxigênio atmosférico, como alguns moluscos. Isto possibilitaria viver em local sujeito à ação antrópica (ponto Laranjal).

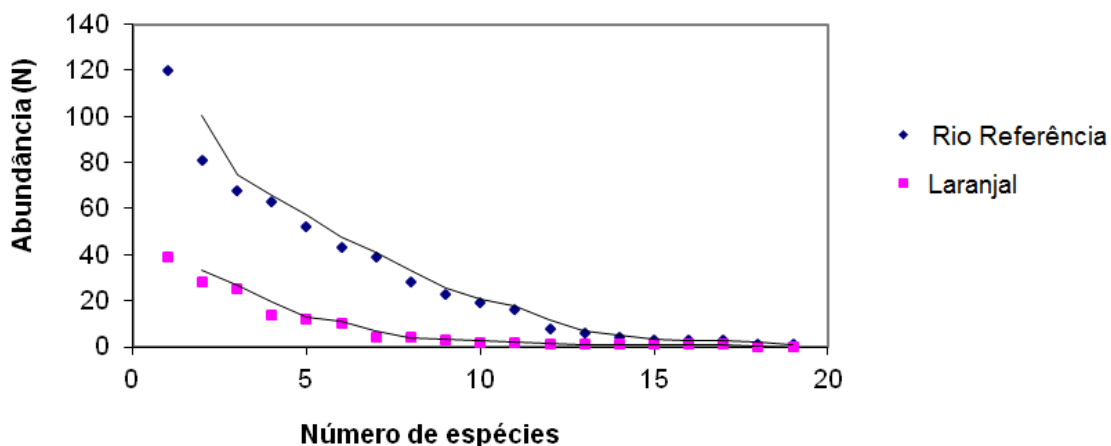


Figura 57. Curva de importância de espécies representando a abundância relativa dos macroinvertebrados amostrados.

A Figura 58 mostra a abundância das ordens mais encontradas, sendo que as ordens Ephemerofera, Plecoptera e Tricloptera foram colocadas juntas, pois estas possuem os organismos mais sensíveis a fontes de poluição. Os organismos destas ordens não vivem em locais altamente impactados (GOULART, CALLISTO, 2003), muitos destes organismos possuem brânquias para respiração e necessitam de alto teor de oxigênio dissolvido na água.

Trabalhos no Brasil mostram a família *Chironomidae* (Diptera) tendo uma grande predominância na comunidade macrobentônica (RIBEIRO, UIEDA, 2005; RIBEIRO et. al.,

2009), principalmente em locais impactados o que não ocorreu neste estudo já que a ordem Diptera como um todo teve 24 indivíduos amostrados.

É interessante destacar que somente no rio próximo Laranjal, o qual se apresenta sob maiores impactos antropogênicos, foi encontrado um espécime da Ordem Decápoda, organismo classificado como tolerante.

Ainda é importante destacar que no rio referência foi encontrada correlação entre abundância e riqueza, o que é de esperar em um ecossistema equilibrado, mas no rio Laranjal essa correlação não foi detectada. Em ambientes impactados é comum a diminuição da diversidade específica de algumas ordens simultaneamente à proliferação excessiva de algumas espécies estrategistas “*r*” (ODUM, 1983). Ambientes impactados, de modo geral, propiciam condições para que espécies euriécias consigam sobreviver e proliferar (ODUM, 1983), apesar de que nos rios estudados não houve a predominância de nenhuma família em detrimento das demais.

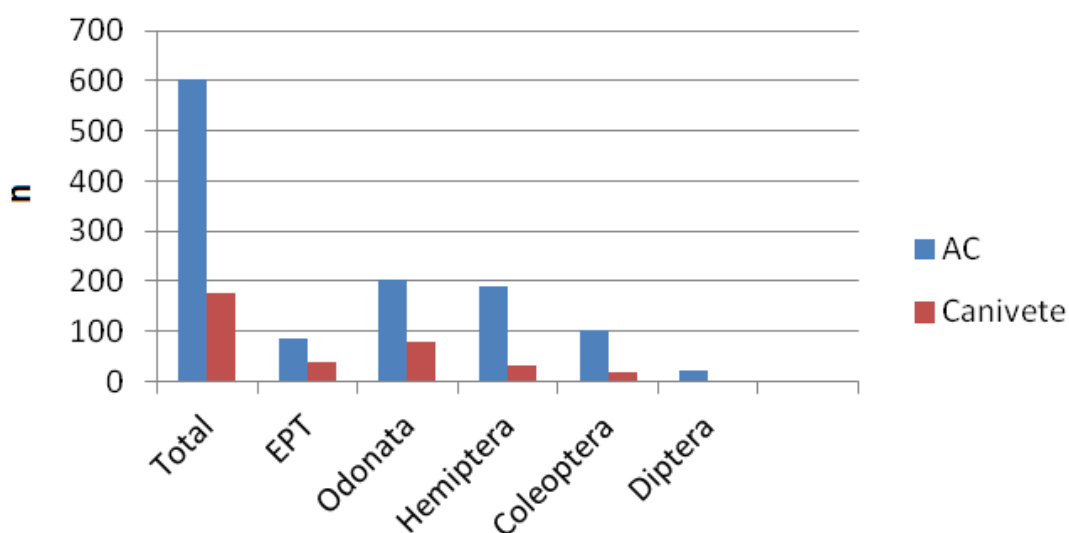


Figura 58. Abundância das ordens mais encontradas durante o período (AC = Águas Claras (referência) Canivete (Rio próximo ao Laranjal)

O objetivo deste trabalho não foi avaliar a influência das diferentes épocas do ano sobre a comunidade macrobentônica, entretanto observou-se claramente que no mês de julho

houve uma abundância bastante grande de macroinvertebrados nos pontos amostrados, isto condiz com a descrição de outros autores (RIBEIRO, UIEDA; 2005). Deve-se salientar que no mês de maio, no ponto do Laranjal as margens do rio haviam sido capinadas manualmente e provavelmente por isso foram amostrados tão poucos organismos. O mês de novembro também foi um mês atípico já que em ambos os pontos amostrados (referência e Laranjal) foram coletados poucos organismos, no mês de outubro no rio próximo ao Laranjal foi encontrada cipermetrina na água o que poderia influenciar no resultado, porém em outros meses a água também foi considerada ruim.

A contaminação por inseticidas piretróides pode ou não ter apresentado interferência na vida desses organismos. Houve uma grande diversidade de macroinvertebrados no rio de referência onde foi encontrado cipermetrina, porém, como já citado, não foi possível fazer uma correlação entre a composição da comunidade macrobentônica e a presença de agrotóxicos, assim, para constatarmos a real implicação seriam necessários estudos ecotoxicológicos em laboratório para avaliar a toxicidade da cipermetrina para cada indivíduo separadamente.

O Brasil apresenta duas condições peculiares: é o primeiro consumidor mundial de agrotóxicos e é um dos países que apresenta uma das maiores quantidades de recursos hídricos potáveis disponíveis. Preservar a qualidade da água é uma condição essencial para garantirmos um ambiente saudável para as gerações futuras. O monitoramento da qualidade da água pode ser feito por meio de análises físico-químicas, químicas e biológicas, especialmente com o uso de bioindicadores.

Os bioindicadores podem ser utilizados como sistemas de alerta antecipado de avaliação da qualidade da água, já que as análises químicas são caras e necessitam de equipamentos modernos e sensíveis para determinação de contaminantes. O processo de análise química é muitas vezes impossível de ser realizado devido à grande quantidade de recursos hídricos disponíveis no Brasil o que leva a um número muito grande de análises a serem realizadas.

Cada rio é um ecossistema em que diferentes organismos interagem e contribuem para o ciclo de energia que torna a vida possível. Uma alta diversidade de organismos significa uma qualidade de água boa, uma baixa diversidade indica que algo está acontecendo naquele ambiente e algumas espécies prevalecem sobre outras. Nos anos setentas com a descoberta e a utilização de detectores sensíveis a agrotóxicos, o monitoramento destes compostos em água, ar, solo, sedimento, alimentos e organismos não-alvo era considerado suficiente para avaliar a contaminação ambiental. Com o passar dos anos este conceito foi modificado e hoje a não detecção de um agrotóxico em um determinado momento não significa que ele não foi aplicado e não alterou de alguma forma a vida deste ecossistema.

O ideal seria que fossem utilizadas as duas metodologias (análise química e com bioindicadores), entretanto devido à falta de recursos financeiros, os resultados obtidos através dos bioindicadores poderiam levar ou não à realização da análise química. Além disso, a única forma de verificar os efeitos dos xenobióticos sobre o meio ambiente é o estudo do próprio ambiente. A avaliação da qualidade ambiental por meio de bioindicadores é utilizada a mais de um século em outros países, mas no Brasil ainda é um recurso muito pouco explorado, estando restrito principalmente ao meio acadêmico, apesar da Constituição Brasileira garantir em seu artigo 225 que todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado e que o Poder Público e a coletividade tem o dever de defendê-lo e preservá-lo para as presentes e futuras gerações a Legislação não especifica como isto pode ser feito ou medido.

A utilização de organismos para avaliar a qualidade do ambiente ainda tem sido pouco utilizada no Brasil. A utilização de bioindicadores é de extrema importância para avaliar o efeito de agrotóxicos e outros contaminantes a organismos não alvo e cada vez mais se vê a necessidade de identificarmos indicadores ambientais adequados para avaliarmos a qualidade da água.

Este trabalho não foi capaz de correlacionar a presença de agrotóxicos com a riqueza da comunidade macrobentônica, mas mostrou que existe uma diferença na abundância e riqueza das principais famílias de organismos coletadas em locais sob diferentes condições em função da ação antrópica. Entretanto a busca por bioindicadores específicos à presença de agrotóxicos, sejam estes macroinvertebrados bentônicos, uma determinada família de

macroinvertebrado ou qualquer outro organismo, deve prosseguir uma vez que o uso de agrotóxicos já é a segunda fonte de contaminação de águas superficiais no Brasil, ficando atrás somente do esgoto doméstico.

É inegável que a intensificação da agricultura a partir da década de sessenta levou a um aumento da produtividade, porém, se faz necessário uma agricultura intensiva com menores impactos ambientais, uma agricultura que assegure a segurança alimentar sem gerar danos ao ambiente.

6 CONCLUSÕES

Os métodos analíticos utilizados para quantificação dos agrotóxicos em amostras de água e solo/sedimento apresentaram uma boa performance com exceção dos ingredientes ativos metamidofós e acefato em água. O método Quéchers para análise de solos apresentou muitas vantagens em relação aos métodos tradicionais de análise com recuperações aceitáveis para os analitos estudados, além de permitir o preparo de um grande número de amostras em um tempo pequeno e utilizar um pequeno volume de solventes.

Dentre os parâmetros físicos e químicos analisados foram encontrados valores um pouco abaixo de 6,0 para o pH da água, já o oxigênio dissolvido esteve sempre acima do que a Legislação determina.

O modelo computacional “Pesticides Impact Rating Index” (PIRI), selecionou dentre os inseticidas utilizados na região aqueles com maior potencial de impactar águas superficiais. Nenhum dos inseticidas teve potencial de atingir águas profundas, e somente os agrotóxicos metidationa e dimetoato apresentaram uma “alta” probabilidade de atingir águas superficiais, em solos médio argilosos, estes princípios ativos não foram encontrados nas análises de água. O inseticida cipermetrina foi encontrado em 5,28% das amostras de água e em 1,22% das amostras de sedimento e apresentou uma possibilidade “média” de contaminar águas superficiais em solo arenoso-argiloso com 0,5% de matéria orgânica. Deve-se ressaltar, entretanto que as quantidades encontradas apresentaram níveis muito baixos de contaminação.

Os estudos mostraram que poucas amostras apresentaram contaminação por cipermetrina em solo, entretanto não existe Legislação no Brasil para agrotóxicos em solo. Amostras coletadas entre os anos de 2011-2012 (verão) de água superficial e os poços tubulares apresentaram contaminação por cipermetrina, o que demonstra que este inseticida está lixiviando através do perfil do solo, apesar de que nenhum resíduo ter sido encontrado no poço de 100 metros de profundidade. A Resolução CONAMA 357 que estabelece os parâmetros para classificação das águas superficiais não tem parâmetro estabelecido para cipermetrina. A comunidade Econômica Européia estabelece como $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ e somente uma amostra ultrapassou este nível.

Não foi possível correlacionar a presença de cipermetrina na água com a abundância dos macroinvertebrados aquáticos, por isso não é possível dizer que eles possam ser utilizados como indicadores da qualidade da água para a presença de cipermetrina, entretanto a área com maior ação antropogênica estava mais deteriorada.

7 REFERÊNCIAS

ABBRECHT, U.; BOWMAN, K. D. Gene expression in *Citrus Sinensis* (L.) Osbeck following infection with the bacterial pathogen *Candidatus Liberibacter asiaticus* causing Huanglongbing in Florida. **Plant Science**, v. 175 p.291-306, 2008.

ALBA-TERCEDOR, J. Macroinvertebrados acuáticos y calidad de las aguas de los ríos. *IV SIAGA*, 2: 203-213, 1996.

AMARO et. al. **Caminhos para a citricultura**: Uma agenda para manter a liderança mundial. Ed. Atlas, 1ed., 2007, 114p.

ANA- AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. **Conjuntura dos Recursos Hídricos no Brasil**, Brasília, MMA, 2009, 204p.

ANASTASSIADES, M. et. al. **Journal of AOAC International**, v. 86, p.412-413, 2003.

ANDREA, M. M. et al. Glyphosate: influência na bioatividade do solo e ação de minhocas sobre sua dissipação em terra agrícola. **Planta daninha**, Viçosa, v.22, n.1, p. 95-100, 2004.

ANDREA, M. M. **Bioindicadores ecotoxicológicos de agrotóxicos**, 2008. Disponível em: <http://www.biologico.sp.gov.br/artigos_ok.php?id_artigo=83#> Acesso em 01 mai.2010.

ANVISA . **Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos – PARA** Nota Técnica para divulgação dos resultados do PARA de 2008, Brasília, 2009. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/c66e25804067a87e8345eb137b78f2dc/nota+tecnica+-+resultados+para+2008.pdf?MOD=AJPERES>> Acesso em 03 mar. 2010.

ARCOVA, F. C.S. **Influências da Zona Ripária sobre os processos hidrológicos de microbacias**. In Manejo de Microbacias Hidrográficas Experiências Nacionais e Internacionais. Cap.1 , 2006.

ARMAS,E. D. et al. Uso de agrotóxicos em cana-de-açúcar na bacia do Rio Corumbataí e o risco de poluição hídrica. **Química Nova**, São Paulo, v.28, n.6, p. 975-982, 2005.

BAPTISTA, D.F. Uso de macroinvertebrados em procedimentos de biomonitoramento em ecossistemas aquáticos. **Oecologia Brasilienses**, Rio de Janeiro, v.12, n.3, p.425-441, 2008.

BARCELÓ, D.; HENNION, M.C.; **Trace determination of pesticides and their degradation products in water**. Amsterdam, Elsevier, 1997. 166p.

BARRETO, F.M.S. **Contaminação da água subterrânea por pesticidas e nitrato no município de Tianguá/CE**. 2006.174f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil-Área de Saneamento Ambiental) Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará.

BELASQUE JUNIOR, J. et. al. Base Científica para erradicação de plantas sintomáticas e assintomáticas de Huanglongbing (HLB, Greening) visando o controle efetivo da doença. **Tropical Plant Pathology**, Viçosa, v.34, p.137-145, 2009.

BRADY, N.C. ; WEIL, R.R. **The Nature and Properties of Soils**. 14 ed. New Jersey,Ed Pearson Prentice Hall. Cap 18, 2008, 975p.

BRASIL,Constituição (1988) Constituição da República Federativa do Brasil.Brasília, DF, Senado, 1998.

BRASIL, Leis e Decretos; Instrução Normativa 53 divulgada no Diário Oficial da União em 17 de outubro de 2008.

BOHMONT, B.L. **The Standard Pesticide User's Guide**.Ed. Pearson Prentice Hall. 7ed.Cap.2, 2007,622p.

CERVANTES, L.S.; AGUILAR, A.Z. **Guia ilustrada para el estudio ecológico y taxonômico de los insetos acuáticos inmduros del Orden Ephemeroptera em El Salvador**. 1ed. San Salvador, El Salv.: Editorial Universitária (UES), 2010p.11-12, 18-19 (29p).

CHAIM, A. et al. Método para monitorar perdas na aplicação de agrotóxicos na cultura de tomate. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.34, n.5, p. 741-747, 1999.

CHAPMAN, D e KIMSTACH, V. Selection of water quality variables. In CHAPMAN, D. (Ed) **Water Quality Assessments: A guide to use of biota, sediments and water in Environmental Monitoring**. Cambridge: Editora Great Britain at the University Press, 1996.p.80-87. Disponível em:
http://www.who.int/water_sanitation_health/resourcesquality/watqualassess.pdf. Acesso em 01 mai. 2012

CEE-Comunidade Econômica Européia.Directive 80/778/EEC relating to the quality of water intended for human consumption. Official Journal of European Communities, n.L 299, 1980.

CONAMA; Conselho Nacional do Meio Ambiente, **Resolução nº 357**, de 18/03/2005.
Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama>. Acesso em 18 fev.2011. 18/02/2011.

CUNHA, J. P. A. R. et al. Avaliação de estratégias para redução da deriva de agrotóxicos em pulverizações hidráulicas. **Planta daninha**, Viçosa, v.21, n.2, p. 325-332, 2003.

CUNHA, J. P. A. R. et al. Simulação da deriva de agrotóxicos em condições de pulverização. **E Agrotecnologia**, Lavras, v.32, n.5, p. 1616-1621, 2008.

DELGADO-MORENO et. al. Occurrence and toxicity of three classes of insecticides in water and sediment in two souther Califórnia coastal watersheds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, DC, v. 59, n.17, p. 9448-9456, 2011.

DORES, E. F. G. C. et al. Multiresidue Determination of Herbicides in Enviromental Waters from Primavera do Leste Region (Midle West of Brazil) by SPE-GC-NPD. **Journal of Brazilian Chemical Society**, Campinas , v.17, p. 866-873, 2006.

EPA. Residue Chemistry Test Guidelines OPTTS 860.1340 Residue Analytical Method,1996.Disponível em URL: http://fedbbs.access.gpo.gov/library/epa_860/860-1340.pdf. Acesso em 16 nov. 2011.

European Comission, Guidelines for Residues Monitoring in the European Union. *Quality Control Procedures for Pesticide Residues Analysis*. 2ed. s.n.t. 1999/2000. 30p.

Extension Toxicology Network (EXTOXNET) Características físico-químicas dos ingredientes ativos dos agrotóxicos em estudo. 2012. Disponível em: <http://extoxnet.orst.edu/>. Acesso em 01 jul. 2012.

FERREIRA, R. C. B. et al.. Monitoramento de resíduos de agrotóxicos em águas superficiais no Vale do Ribeira, São Paulo, Brasil. In 22º Reunião Anual do Instituto Biológico. **O Biológico**, São Paulo, v.71 n.2, p.180, 2009.

FILIZOLA, H. F. z et al. Monitoramento e Avaliação do Risco de Contaminação por Pesticidas em Água Superficial e Subterrânea na Região de Guairá. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.37, p.659-667, 2002.

FLOWERS, R.W.; ROSA, C. Ephemeroptera. **Revista de Biologia Tropical**. San José. v..58 (Supl.4) p.97-63-93, 2010

FRANÇA, F. G. et al. Comparação das diferentes técnicas de aplicação de agrotóxicos na bananicultura, quanto ao potencial de contaminação de solo e água superficiais, na região do Vale do Ribeira, SP, Brasil. In 22º Reunião Anual do Instituto Biológico. **O Biológico**, São Paulo, v.71 n.2, p.184, 2009.

GOTTWALD, T.R. Current Epidemiological Understanding of citrus huanglongbing. **Annu. Rev. Phytopathol**. Palo Alto, v. 48, p.119–39, 2010.

GOULART, M.D.C. e CALLISTO, M. Bioindicadores de qualidade de água como ferramenta em estudos de impacto ambiental. **Revista da FAPAM**, Pará de Minas, n.1, ano 2, 2003.

GUTIÉRREZ-FONSECA, P.E. **Guia ilustrada para el studio ecológico y taxonômico de los insetos acuáticos del Orden Coleoptera em El Salvador**. 1ed. San Salvador, El Salv.: Editorial Universitária (UES), 2010p.11-12, 18-19 (59p.).

HAL, D. G. **Biology History and world status of *Diaphorina citri***. I Taller Internacional sobre Huanglongbing de los cítricos (Candidatus Liberibacter),2008,11p. disponível em www.ars.usda.gov/.../HallDiaphorinabiologyhistoryworldstatus2008.pdf. Acesso em 22 abr. 2012.

HANSON, P.; SPRINGER, M.; RAMIREZ, A. Introducción a los grupos de macroinvertebrados acuáticos. **Revista de Biología Tropical**. San José. v.58 (Supl.4), p.3-37, 2010.

IBAMA Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. Produtos agrotóxicos e afins comercializados em 2009 no Brasil: uma abordagem ambiental. Ed. Rebelo et. al. Brasília, 2010 84p.

IBGE- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Indicadores de Desenvolvimento Sustentável. Brasil 2010, 443p.

INMETRO; Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. DOQ-CGCRE-008: Orientação sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos. Rev. 2 - 2007. Disponível em: http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_02.pdf. Acesso em 08 fev. 2011.

JONES, D. **Environmental fate of cypermethrin**. Environmental Monitoring & Pest Management. Department of Pesticide Regulation. Sacramento: 10p. Disponível em: <http://www.cdpr.ca.gov/docs/emon/pubs/fatememo/cyperm.pdf>. Acesso em 01 maio 2012

JUNQUEIRA, M. V.; AMARANTE, M. V.; DIAS, C. F. S.; FRANÇA, E. S.
Biomonitoramento das águas da Bacia do Alto Rio das Velhas (MG/Brasil) através de macroinvertebrados. Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais (CETEC). Belo Horizonte – MG/Brasil. 2000.

KOOKANA, E.A.; CORRELL, R.L.; MILLER, R.B. Pesticide impact rating index – a pesticide risk indicator for water quality. **Water, Air and Soil Pollution: Focus**, v.5, p.45-65, 2005.

LANÇAS, F. M.; **Validação de métodos cromatográficos de análise**, São Carlos, Ed.RiMa, 2004,60p.

LEGRAND, M. P.; CONSTINTIN, E.; BRUCHET, A. Occurrence of 38 pesticides in various French surface and ground waters. **Environmental Techonology**, London, GB, v.12, n. 11, p. 985-996, 1991.

LIMA, L. M.; SOUZA, E. L.; FIGUEIREDO, R. O. Retenção de dimetoato e sua relação com pH e teores de argila e matéria orgânica nos sedimentos na zona não saturada de uma microbacia no nordeste paraense. **Acta Amazônica**, Manaus, v.37, p.187-194, 2007.

LINS, V. S.; SANTOS, H. R. ; GONCALVES, M. C.. The effect of the glyphosate, 2,4-D, atrazine e nicosulfuron herbicides upon the Edaphic collembola (Arthropoda: Ellipura) in a no tillage system. **Neotropical Entomology**, Londrina, v.36, n.2, p. 261-267, 2007.

LUCHINI, L. C. Monitoring procedures for pesticides in water. 2005. In International Workshop on Crop Protection Chemistry in Latin America: Harmonized Approaches for Environmental Assessment and Regulation. International Union of Pure and Applied Chemistry, Centro de Investigación en Contaminación Ambiental de Universidad de Costa Rica and Servicio Fitosanitario del Estado del Ministerio de Agricultura y Ganadería de Costa Rica. **Anais...** San Jose, Costa Rica, 2005.

MARCHESAN, E. et al. Rice Herbicide Monitoring in Two Brazilian Rivers During the Rice Growing Season. **Scientia Agrícola**, Piracicaba, v. 64, p.131-137, 2007.

McCAFFERTY, P.W. **Aquatic Entomology**. Ed. Jones and Bartlett Publihers.1998, 448p.

MEIER, P. C. ; ZÜND, R. E. **Statistical methods in analytical chemistry**. New York, 1993

Ministério da Saúde, **Portaria nº 2914**, de 12/12/2011. Disponível em:
http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/portaria_2914_2012.pdf. Acesso em 18 fev.2012.

MMA-MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Caderno Setorial **de Recursos Hídricos:Agropecuária**. Secretaria dos Recursos Hídricos:Brasília, MMA, 2006 96p.

MONQUERO, P.A., et al . Lixiviação de clomazone + ametryn, diuron + hexazinone e isoxaflutole em dois tipos de solo. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 26, n. 3, p. 685-691, 2008.

ODUM, E.P. **Ecologia**. Editora Guanabara S. A. Rio de Janeiro-RJ, 1983 p. 283-340,

PACHECO-CHAVES, B. **Guia ilustrada para el estudio ecológico y taxonômico de los insectos acuáticos inmduros del Orden Hemiptera em El Salvador**.1ªed. San Salvador, El Salv.: Editorial Universitária (UES), 2010,p.11-12, 18-19 (29p).

PIGNATI, W. A.; MACHADO, J. M. H. e CABRAL, J. F. Acidente rural ampliado: o caso das "chuvas" de agrotóxicos sobre a cidade de Lucas do Rio Verde - MT. **Ciência e Saúde Coletiva**, Rio de Janeiro, v.12, n.1, p. 105-114, 2007.

PREFEITURA MUNICIPAL DE BROTAS. Disponível em: <http://www.brotas.sp.gov.br/>. Acesso em 17 jul.2011.

RAMÍREZ, A. Odonata .**Revista de Biologia Tropical**. San José, v.58 (Supl.4), p.97-136, 2010.

RENAUD, F.G.; BROWN C. D.Simulating pesticides it ditches tos asses ecological risk (SPIDER):II. Benchmarking for the drainage model. **Science of the Total Environmental** ,Boston, v.394 , p.124-133, 2008.

RIBEIRO, L. O.; UIEDA, V.S. Estrutura da comunidade de macroinvertebrados bentônicos de um riacho de serra em Itatinga, São Paulo, Brasil. **Revista Brasileira de Zoologia**. v.22, n.3, p.613-618, 2005.

RIBEIRO, L. O.; KÖNIG, R. ; FLORES, E. M. M.; SANTOS, S. Composição e distribuição de insetos aquáticos no rio Vacacaí-Mirim, Santa Maria, Rio Grande do Sul. **Ciência e Natura**, UFSM. v.31, p.79-93, 2009.

ROCHA, C. M. C. In **Tecnologia de aplicação de herbicidas** Ed. Shiratsuchi e FONTES Planaltina-DF:Embrapa Cerrados, 2002, 30p. Disponível em:
<<http://www.cpac.embrapa.br/download/302/t> > Acesso em 05 abr.2010..

ROCHA, A.A. **Monitoramento de agrotóxicos em áreas irrigadas por pivô central na microbacia do Tijunheiro, município de Morrinhos, Goiás**.2011. 145f. Tese (Doutorado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2011.

ROSA, R.A.M. **Guia ilustrada para el studio ecológico y taxonômico de los insetos acuáticos inmduros del Orden Diptera em El Salvador**.1°ed. San Salvador, El Salv.: Editorial Universitária (UES), 2010 ,50p.

SILVA, A. M.; ALVARES, C. A. Levantamento de informações e estruturação de um banco de dados sobre a erodibilidade de classes de solo no estado de São Paulo. **Geociências**, Rio Claro, v.24, n.1, p.33-41, 2005.

SILVA, C. M. M. S. e VIEIRA, R. F. Impacto de xenobióticos e metais pesados na microbiota do solo. In MELO, I. S. E AZEVEDO, J. L.(Ed.) **Microbiologia Ambiental** 2°ed.. Jaguariúna:Embrapa Meio Ambiente, 2008 p. 17-48.

SILVEIRA, M. P.; QUEIROZ, J. F.; BOEIRA, R. **Protocolo de coleta e preparação de amostras de macroinvertebrados bentônicos em riachos**. Documento Técnico n. 19, Jaguariúna SP, 2004 7p.

SPADOTTO, C. A. et al. **Monitoramento de risco Ambiental de Agrotóxicos: princípios e recomendações**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2004. 29p.

Sociedade Espanhola de fitopatologia. Enfermedades de los cítricos. Monografía de La Sociedad Española de Fitopatología nº 2, 2000, 165p. Adriaenssens, S. Z. El cultivo de los cítricos em España. Madrid. Eds. DURAN-VILA, N. E MORENO, P.

SPRINGER, M. **Bioindicadores de La calidad del agua**. Univ. EARTH, 2007, 6p.

SPRINGER, M. Biomonitorio acuático. **Revista de Biologia Tropical**. San José. v..58 (Supl.4) p.97-53-59, 2010.

TRIPLEHON, C. A.; JONNISON, N. F. **Estudo dos insetos** (Tradução da 7ª edição de Borror and DeLong's introductory to the study of insects. Ed. CENCAGE Learning. 2011, 809p (Cap 10, 22, 26).

URZEDO, A. P. F. M. et al. Sorção do inseticida tiametoxam em amostras de solo da região de Lavras-MG. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 16, p.71-80, 2006 .

VIEIRA, E. O. et al. Avaliação da contaminação do carbofuran nos solos do Distrito de Irrigação do Gorutuba. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.13, n.3, p. 250-256, 2009(a).

VIEIRA, E.; CARVALHO, Y. M. C.; LUCHINI, L. C. Estimativa da contaminação das águas por agrotóxicos na região leste da Grande São Paulo. In 22º Reunião Anual do Instituto Biológico. **O Biológico**, São Paulo, v.71 n.2, p.180, 2009(b).

WATSON-FERGUSON, K. **Guide to Aquatic insects & Crustaceans**/ Izaak Walton League of America. Ed. Stackpole Books 2006, 74p.

WORTHING, C. R.; HANCE, R. J. (Eds) **The Pesticide Manual**. Ed. British Crop Protection Concl, 9th., 1991, 1141p.

YAMAMOTO, P. T. (Org) **Manejo integrado de Pragas dos Citrus**. Piracicaba, 2008 336p. Cap.5.

YAMAMOTO, P. T. ; FELIPPE, M. R. ; SANCHES, A. L. ; COELHO, J. H. C.; GARBIM, L. F.; XIMENES, N. L. Eficácia de Inseticidas para o manejo de *Diaphorina citri* (Kuwayama) Hemiptera: Psyllidae em citrus. **Bioassay**, 4,4, 2009.