

# *Análise de resíduos de agrotóxicos em água subterrânea proveniente do Aquífero Guarani*

TORRES, Nádía Hortense  
FERREIRA, Luiz Fernando Romanholo  
AMÉRICO, Juliana Heloisa Pinê

## **Resumo**

Devido à intensa produção agrícola acarretada pelo aumento da densidade populacional, está havendo o uso indiscriminado de agrotóxicos na agricultura para a otimização da colheita, e para o combate às pragas. Este processo tem levado à lixiviação constante de agrotóxicos para as águas subterrâneas, como os lençóis freáticos (usualmente explorados para obtenção de poços para captação de água para consumo humano), para os rios, lagos, entre outros. A preocupação com este tipo de contaminação presente em águas provém da obtenção de dados sobre pessoas que desenvolveram cânceres, danos nos rins e fígados, apresentaram mal-estar, dores de cabeça, entre outros sintomas, devido ao contato direto e indireto com águas contaminadas por agrotóxicos. A possível contaminação das amostras pode ser advinda do fato de estarem localizadas em zonas rurais das cidades de Americana, Piracicaba, Limeira, Rio Claro e Charqueada, sob as quais está situado o Aquífero Guarani, o qual apresenta espessura em torno de 400 m sob estas cidades. Devido a esta característica do aquífero, foram feitas análises dos resíduos de agrotóxicos nestas amostras de água por cromatografia a gás acoplada a detector de massas, as quais visaram verificar o enquadramento nos valores máximos permitidos de cada agrotóxico listado no Anexo VII, da Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011, do Ministério da Saúde. Nas amostras analisadas, não foram detectados os agrotóxicos listados nesta portaria, indicando potabilidade destas amostras de água.

**Palavras-chave:** agrotóxicos, poços, águas subterrâneas, resíduos, cromatografia, Aquífero Guarani.

## **Abstract**

Due to the intense agricultural production involved to attend the growing of populational density, have been a wholesale use of pesticides in agriculture for the optimization of the harvest, in order to combat the plagues. This process have leave to constant leaching of pesticides to the groundwater (usually used to got shafts to pick up drinking water), to the rivers, lakes and sea. The worrying with this kind of contamination that exists in water, come from data obtained from people that developed cancers, kidney and liver damages, felt bad, headaches, and another symptoms, due direct and indirect contact with contaminated water by pesticides. The possible contamination of samples may be arising from the fact that they are located in rural areas of the cities of Americana, Piracicaba, Limeira, Rio Claro and Charlton, under which lies the Guarani Aquifer, which has thickness around 400 m under these cities. Due the characteristics of the aquifer, the analyses had done of the pesticides in this water samples by gas chromatography coupled to mass spectrometer, which aimed to check the composition in the maximum permitted values for each pesticide listed in Annex VII, Ordinance No. 2914 of 12 December 2011, from Health Ministry. In the samples were not detected pesticides listed in this ordinance, indicating potability of these water samples.

**Keywords:** pesticides, shafts, groundwater, residues, chromatography, Aquífero Guarani.

## **Resumen**

Debido a la intensa producción agrícola provocada por el aumento de la densidad de población, se ha producido el uso indiscriminado de plaguicidas en la agricultura para optimizar la cosecha, y para el control de plagas. Este proceso ha dado lugar a la lixiviación constante de pesticidas a las aguas subterráneas, como tablas de agua (por lo general explotados para obtener pozos para captar agua para consumo humano) en ríos, lagos, entre otros. La preocupación por este tipo de contaminación presente en el agua provienen de la recopilación de datos sobre las personas que han desarrollado cáncer, daño a los riñones y el hígado, presenta malestar general, dolores de cabeza, entre otros síntomas debido a dirigir y contacto indirecto con agua contaminados por pesticidas. La posible contaminación de muestras podrá surge del hecho de que se encuentran en las zonas rurales de las ciudades de Americana, Piracicaba, Limeira, Rio Claro y Charlton, en virtud del cual se encuentra el Acuífero Guaraní, que tiene un espesor de alrededor de 400 m bajo estas las ciudades. Debido a esta característica del acuífero, los análisis fueron hechos de desechos de plaguicidas en estas muestras de agua para la cromatografía acoplada a detector de masas de gas, cuyo objetivo era comprobar la composición de los valores máximos permitidos de cada plaguicida enumerados en el anexo VII, la Ordenanza N° 2914 de 12 de diciembre de 2011, el Ministerio de Salud. En las muestras no se detectaron plaguicidas enumerados en esta ordenanza, lo que indica la potabilidad de estas muestras de agua.

**Palabras clave:** pesticidas, pozos, aguas subterráneas, los residuos, la cromatografía, Acuífero Guaraní.

## **1 INTRODUÇÃO**

O crescimento populacional acarreta necessidade de aumento da produção dos alimentos, a qual leva ao uso intensivo e indiscriminado dos agrotóxicos, visando o controle de pragas, doenças e plantas invasoras. Devido a isto, em alguns países industrializados foi observada a contaminação de águas subterrâneas na década de 70. Além de poluir águas interiores, os agrotóxicos têm acarretado vários outros problemas ambientais, tais como a intoxicação dos homens e dos animais e a contaminação dos alimentos.

Proporcionalmente ao crescimento natural da população, aumentaram-se os volumes das vazões para a crescente necessidade de abastecimento, fazendo com que houvesse uma preocupação maior com relação à qualidade das águas, sendo esta assegurada por um intenso programa de monitoramento de análise de resíduos de agrotóxicos em águas (FILIZOLA *et al.*, 2002).

Atendendo à crescente preocupação com relação à qualidade das águas e como o processo de uso dos corpos hídricos brasileiros para fins de abastecimento humano é amplamente observado em quase toda extensão territorial, foi feita uma análise dos agrotóxicos em amostras de água coletadas nas cidades de Americana, Piracicaba, Rio Claro, Limeira e Charqueada, as quais estão situadas sobre uma porção do Aquífero Guarani. Sendo este uma importante reserva estratégica para o abastecimento da população, para o desenvolvimento das atividades econômicas e do lazer.

As amostras e seus respectivos resultados geraram um banco de dados de análises das concentrações dos agrotóxicos nas amostras analisadas no período de julho a dezembro de 2012. Os agrotóxicos alvos deste trabalho são os listados no Anexo VII, da Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011, do Ministério da Saúde. Portanto, o propósito é realizar um estudo detalhado e obter resultados sobre os resíduos de agrotóxicos presentes nas amostras estudadas e obter enquadramento nos valores máximos permitidos por lei.

## **2. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **2.1 Caracterização da área experimental**

As amostras coletadas são provenientes de poços para abastecimento humano das zonas rurais das cidades de Americana, Piracicaba, Rio Claro, Limeira e Charqueada, mensalmente de julho a dezembro de 2012, totalizando 71 amostras (11 amostras foram coletadas em Americana, 15 em Piracicaba, 20 em Rio Claro, 15 em Limeira e 20 em Charqueada).

As análises das amostras foram realizadas no Laboratório de Análise de Resíduos de Pesticidas e Análises Cromatográficas (LARP), logo após as coletas, no Departamento de Entomologia da ESALQ/USP (Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”).

## **2.2 Agrotóxicos analisados**

As amostras objetos de estudo são advindas de poços de abastecimento, podendo apresentar contaminação de agrotóxicos pela deriva das pulverizações aéreas, pela lixiviação através da água no solo, através da erosão dos solos e pelo descarte e lavagem de tanques e embalagens provenientes dos seus usos na agricultura.

Os agrotóxicos foram analisados de acordo com a metodologia descrita em USEPA (1998), e foram escolhidos os listados no Art. 14, da Portaria nº 518 do Ministério da Saúde, como o alaclor, aldrin, dieldrin, atrazina, bentazona, clordano (isômeros), 2,4D, DDT (isômeros, como o p,p'DDT, p, p'DDD e p, p'DDE), endossulfan, endrin, glifosato, heptacloro, heptacloro epóxido, hexaclorobenzeno, lindano (g-BHC), metolacloro, metoxicloro, molinato, pendimetalina, pentaclorofenol, permetrina, propanil, simazina e trifluralina.

## **2.3 Materiais utilizados para os procedimentos analíticos dos agrotóxicos**

Os materiais utilizados para o procedimento analítico de extração dos agrotóxicos foram, o software de controle e aquisição de dados ChromQuest (Trace), Star (Varian), ChemStation (Agilent) e Scalibur, um sistema cromatográfico por exclusão de tamanho, marca Gilson, composto de bomba binária modelo 321; estação de trabalho modelo 215 e duas colunas PL-Gel de alta performance ligadas em série com arranjo de uma coluna de 100 Å seguida de 1 a 50 Å, todas de 300 x 7,5 mm, um evaporador TurboVap LV, Zymark, modelo LV, balança analítica, Mettler, modelo H10, balança analítica Sartorius (modelo Basic), dispenser EM, Hirschmann 5-30, pipetador de graduação regulável Pipetman, Gilson P, de 10 mL e um TurboVap.

### **2.3.1 Preparo das soluções padrão**

Inicialmente são preparadas soluções estoque de cada composto orgânico a analisar em acetato de etila. Para tanto, o padrão analítico é pesado em balança analítica de precisão, e o material solubilizado no citado solvente, de modo a fornecer concentração exata de mg/mL (solução estoque). As soluções padrão para estudos de fortificações e injeções no sistema cromatográfico GLC/ECD, são preparadas a partir da solução estoque com as diluições feitas, igualmente, em acetato de etila.

### **2.3.2 Extração**

A extração foi baseada na USEPA (1998), na qual consistiu em separar 500 mL da amostra dos poços subterrâneos em um Becker de vidro de 600 mL. Adicionar 500 µL do padrão M-8270

SS (Surogate) de 2 µg/mL. Ajustar o pH para 2 com ácido orto-fosfórico. Colocar a amostra acidificada em um funil de separação e fazer 3 partições com 50 mL de diclorometano, coletando a alíquota extraída em um tubo para Turbo-Vap com um funil forrado com um chumaço de algodão sob sulfato de sódio. Depois disto, esgotar a amostra no Becker de vidro e alcalinizar a amostra com hidróxido de sódio concentrado a 50%, até o pH maior ou igual a 11. Retornar a amostra no funil de separação e fazer duas partições com 50 mL de diclorometano. Após isto, lavar o funil com 20 mL de diclorometano e evaporar a amostra em banho maria a 40°C no Turbo-Vap com 3 mL de diclorometano, evaporando novamente no Turbo-Vap a 40°C. Evaporar novamente até 1 mL, adicionar 100 µL do padrão interno (20 µL/mL) e transferir o volume para um vial.

O equipamento analítico usado foi um cromatógrafo a gás modelo Trace GC, acoplado a detector de massas modelo Polaris, ambos adquiridos da marca ThermoFinnigan (Figura 1), com coluna ZB-5ms, 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro, 25 µm de espessura de filme e software para aquisição e tratamento de dados XCalibur.



Figura 1. Cromatógrafo a gás modelo Trace GC, acoplado a detector de massas modelo Polaris, ambos da marca ThermoFinnigan.

Fonte: <http://www.thermoscientific.com/en/products/mass-spectrometry.html>.

### 2.3.3 Preparo da fortificação

De acordo com Brito et al. (2003), o estudo da recuperação consiste na "fortificação" da amostra, ou seja, na adição de soluções com diferentes concentrações do analito de interesse seguida pela determinação da concentração do analito adicionado. Calcula-se a quantidade percentual recuperada pelo processo usando a fórmula:

$$Rec\% = \frac{[valor\ obtido - valor\ real]}{valor\ real} \times 100$$

Para tanto, deve-se colocar 500 mL de água Milli-Q em um Becker de vidro, adicionando 500 µL do padrão M-8270 SS (surogate), diluído a 2 µL/mL, e 500 µL do padrão base/neutrals Acids – MS diluído a 20 µL/mL. O restante do processo de extração é o mesmo descrito para as amostras.

#### **2.3.4 Preparo do branco**

Os brancos indicam a interferência de outras espécies na amostra e os traços de analito encontrados nos reagentes usados na preservação, preparação e análise. Medidas frequentes de brancos também permitem detectar se analitos provenientes de amostras previamente analisadas estão contaminando as novas análises, por estarem aderidos aos recipientes ou aos instrumentos, e é uma amostra que contém todos os constituintes exceto o analito, e deve ser usada durante todas as etapas do procedimento analítico (FIEDLER *et al.*, 2010). Para a elaboração da amostra branco, deve-se colocar 500 mL de água Milli-Q em um Becker de vidro, adicionando 500 µL do padrão M-8270 SS (surogate), diluído a 2 µL/mL. O restante do processo de extração é o mesmo descrito para as amostras.

#### **2.4 Materiais utilizados para o procedimento analítico do glifosato**

Os materiais utilizados para o procedimento analítico do glifosato são um cromatógrafo de gás, Varian, modelo Star 3400 Cx, equipado com detector fotométrico de chama (FPD), acoplado a injetor automático, “chromatography workstation, Varian, software Star, versão 5.51, coluna cromatográfica, megabore, DB-35, comprimento 30 m, diâmetro 0,53 mm, espessura do filme 1 µm, triturador ultra-turrax, Heidolph, modelo DIA 900, evaporador TurboVap-LV, Zymark, aparelho/sistema Visiprep, Supelco, 5-7030, purificador de água Milli-Q, Millipore, modelo Academic, evaporador rotativo a vácuo (rotavapor), Büchi, modelo R-124, banho termostaticado, Büchi, modelo 141, balança analítica, Metler, modelo H10, balança analítica, Sartorius, modelo Basic, dispenser EM, Hirschmann 5-30, pipetador de graduação regulável Pipetman, Gilson P 10 mL e um aparelho ultrassom, MiniSom.

##### **2.4.1 Preparo das soluções padrão**

Inicialmente foi preparada uma solução estoque de glifosato em mistura de acetona/água (40/60, v/v). Para tanto, o padrão analítico é pesado em balança analítica de precisão, e o material solubilizado na citada mistura, de modo a fornecer concentração exata de 1 mg/mL do pesticida. As soluções padrão para injeções no sistema cromatográfico GC/FDP são preparadas pela aplicação dos procedimentos descritos a seguir e aplicáveis à preparação das amostras, de modo a

fornecer solução estoque equivalente a 0,2 mg de glifosato (derivatizado)/mL, com diluições feitas em mistura de acetona/hexano (20/80, v/v).

#### **2.4.2 Reagentes**

Foram utilizados os seguintes reagentes: éter etílico P.A. (Synth™), acetona grau HPLC (Synth™), tetraborato de sódio P.A. (Mallinckrodt™), 9-fluorenilmetil cloroformato (Acros™, 98%) (FMOC), padrão analítico de glifosato (Monsanto™, 99%), padrão analítico AMPA (ácido aminometilfosfônico) (Monsanto™, 99%), e água ultrapura (Milli-Q).

#### **2.4.3 Extração**

Pipetar 2 mL da amostra e filtrar em filtro Durapore (PVDF) em um tubo de ensaio de 15 mL. Adicionar 2 mL da solução de FMOC (9-fluorenilmetil cloroformato 98%, Acros™); preparada pesando-se 13 mg do reagente em um balão volumétrico de 100 mL, completando o volume com acetonitrila) e 300 µL da solução tampão de borato (para preparar esta solução pesou-se 4,676 g de tetraborato de sódio em um balão volumétrico de 100 mL, completando com água ultrapura). A solução foi deixada em reação por 30 min, após isto, foi extraído o excesso de FMOC com 3 partições de 1 mL de éter etílico P. A. O extrato foi filtrado em filtro Durapore (PVDF), e foi transferido para um vial.

O equipamento analítico utilizado foi um cromatógrafo líquido (HP, modelo 1100), equipado com coluna cromatográfica ODS Hyperil 125 mm de comprimento, diâmetro interno 4,5 mm, e 3 µm de tamanho de partícula (Thermo Electro Corporation), mantido à 40°C, com fluxo de 1 mL/min de fase móvel (90:10, acetonitrila:ácido ortofosfórico).

#### **2.4.4 Preparo do branco**

Pipetar 2 mL de água ultrapura filtrada em Durapore (PVDF), em um tubo de ensaio de 15 mL. Adicionar 2 mL da solução de FMOC e 300 µL da solução tampão borato. A solução foi deixada em reação por 30 min, após isto, foi extraído o excesso de FMOC com 3 partições de 1 mL de éter etílico P.A. O extrato foi filtrado em filtro Durapore (PVDF), e foi transferido para um vial.

#### **2.4.5 Preparo do padrão**

Pipetar 2 mL de padrão diluído (0,05 mg/mL), e filtrar em filtro Durapore (PVDF), em um tubo de ensaio de 15 mL. Adicionar 2 mL da solução de FMOC e 300 µL da solução tampão

borato. Deixar a solução reagir por 30 min. Extrair o excesso de FMOC com 3 partições de 1 mL de éter etílico P.A., e filtrar o extrato em filtro Durapore (PVDF) e transferir para um vial de 2 mL.

#### 2.4.6 Preparo da fortificação

Para o preparo da fortificação, foram pipetados 2 mL do padrão diluído (1 mg/mL), e filtrou-se em filtro Durapore (PVDF), em um tubo de ensaio de 15 mL. Adicionar 2 mL da solução de FMOC e 300 µL da solução tampão borato, e deixar a solução reagir por 30 min. Extrair o excesso de FMOC com 3 partições de 1 mL de éter etílico P.A., e filtrar o extrato em filtro Durapore (PVDF) e transferir para um vial de 2 mL.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Recuperação de resíduos nas amostras fortificadas com glifosato e o seu metabólito AMPA (ácido aminometilfosfônico)

Os resultados obtidos nos estudos de fortificação e recuperação em amostras de água, encontram-se na Tabela 1. Para a obtenção das porcentagens de recuperação, foram feitas três repetições de cada fortificação e foi feita uma média aritmética dos três valores.

Tabela 1. Recuperações médias ( $\pm s$ ) de resíduos de glifosato e AMPA em amostras fortificadas de água ultrapura.

| Agrotóxico | Níveis de fortificação (µL/L) | Recuperação (%) |
|------------|-------------------------------|-----------------|
| Glifosato  | 50                            | 87 $\pm$ 13     |
|            | 1000                          | 81 $\pm$ 10     |
| AMPA       | 50                            | 78 $\pm$ 12     |
|            | 1000                          | 74 $\pm$ 9      |

#### 3.1.1 Recuperação de resíduos nas amostras fortificadas com surrogate e base neutrals- acids

Os resultados obtidos nos estudos de fortificação e recuperação em amostras de água encontram-se na Tabela 2. Para a obtenção das porcentagens de recuperação, foram feitas três repetições de cada fortificação e foi realizada uma média aritmética dos três valores.

**Tabela 2. Recuperação média ( $\pm s$ ) de resíduos de surogate e Base-Neutrals, para 20  $\mu\text{L/L}$  de concentração, em amostras fortificadas de água ultrapura.**

|                      | Níveis de fortificação ( $\mu\text{L/L}$ ) | Recuperação $\pm s$ (%) |
|----------------------|--|-------------------------|
| <b>Surogate</b>      | Fenol-d6                                   | 72 $\pm$ 2              |
|                      | 2-fluorbifenil                             | 89 $\pm$ 3              |
|                      | 2-fluorfenol                               | 71 $\pm$ 1              |
|                      | Nitrobenzeno-d5                            | 73 $\pm$ 3              |
|                      | p-terfenil-d14                             | 75 $\pm$ 4              |
|                      | 2,4,6-tribromophenol                       | 78 $\pm$ 5              |
| <b>Base-Neutrals</b> | Fenol                                      | 71 $\pm$ 1              |
|                      | 2-clorofenol                               | 86 $\pm$ 4              |
|                      | 1,4-diclorobenzeno                         | 70 $\pm$ 5              |
|                      | N-nitrosodi-n-propylamine                  | 73 $\pm$ 3              |
|                      | 4-nitrofenol                               | 76 $\pm$ 2              |
|                      | 1,2,4-triclorobenzeno                      | 75 $\pm$ 1              |
|                      | 4-cloro-3 metilfenol                       | 89 $\pm$ 5              |
|                      | Acenafteno                                 | 76 $\pm$ 3              |
|                      | 2,4-dinitrotolueno                         | 71 $\pm$ 1              |
|                      | Pentaclorofenol                            | 102 $\pm$ 6             |
| Pireno               | 96 $\pm$ 7                                 |                         |

O método de extração dos agrotóxicos, baseado no método 8270C da USEPA (United States Environmental Protection Agency), foi eficiente, pois, para o padrão Surogate, a taxa de recuperação foi entre 71 e 89%, já para o padrão Base-Neutrals, seus componentes também apresentaram taxa de recuperação dentro da faixa nacionalmente recomendada, de 70 a 102%.

### 3.2 Determinação de agrotóxicos descritos no Anexo VII da Portaria nº 2.914/2011

As amostras de água foram coletadas nas cidades de Americana, Piracicaba, Limeira, Rio Claro e Charqueada, as quais estão localizadas sobre uma porção do Aquífero Guarani, o qual é amplamente utilizado em toda sua extensão, para diversos fins, desde abastecimento humano até irrigação de culturas. Como um dos principais usos deste reservatório de proporções gigantescas de água subterrânea é o consumo humano, tem-se a preocupação em assegurar a qualidade da água a ser consumida.

A combinação da qualidade da água ser, regra geral, adequada para consumo humano, com o fato de o aquífero apresentar boa proteção contra os agentes de poluição que afetam rapidamente as águas dos rios e outros mananciais de água de superfície, aliado ao fato de haver uma

possibilidade de captação nos locais onde ocorrem as demandas e serem grandes as suas reservas de água, faz com que o Aquífero Guarani seja o manancial mais econômico, social e flexível para abastecimento do consumo humano na área.

De acordo com estas características atribuídas ao aquífero, no estudo foram analisadas as concentrações dos agrotóxicos considerando as diluições destes, o qual detectou valores de densidades dentro dos limites quantificados e detectados dos métodos empregados nos cromatógrafos utilizados. Dentro da faixa estudada não foram detectados glifosato e agrotóxicos residuais, devendo isto às qualificações atribuídas ao aquífero do qual as amostras são provenientes.

Do total de 71 amostras estudadas, 11 amostras foram coletadas na cidade de Americana, 15 coletadas em Piracicaba, 20 coletadas em Rio Claro, 15 coletadas em Limeira e 20 coletadas em Charqueada. Os resultados das análises das 71 amostras analisadas encontram-se na Tabela 3.

**Tabela 3. Resíduos de agrotóxicos em amostras de água, limites de detecção e quantificação e a porcentagem de resíduo encontrado, nas 71 amostras analisadas.**

| Agrotóxico                                     | LD (µg/L) | LQ (µg/L) | Concentração de resíduo encontrado |
|--|-----------|-----------|------------------------------------|
| Alaclor  | 10        | 20        | ND                                 |
| Aldrin e Dieldrin                              | 0,015     | 0,03      | ND                                 |
| Atrazina                                       | 0,5       | 1         | ND                                 |
| Bentazona                                      | 10        | 20        | ND                                 |
| Clordano e seu isômero                         | 0,10      | 0,2       | ND                                 |
| 2,4-D  | 10        | 20        | ND                                 |
| DDT e isômeros (p,p'-DDT, p,p'-DDD e p,p'-DDE) | 1         | 2         | ND                                 |
| Endossulfan                                    | 10        | 20        | ND                                 |
| Endrin   | 0,1       | 0,2       | ND                                 |
| Glifosato                                      | 100       | 200       | ND                                 |
| Heptacloro e heptacloro epóxido                | 0,015     | 0,03      | ND                                 |
| Hexaclorobenzeno                               | 0,5       | 1         | ND                                 |
| Lindano (γ-BHC)                                | 0,5       | 1         | ND                                 |
| Metolacoloro                                   | 5         | 10        | ND                                 |
| Metoxicloro                                    | 5         | 10        | ND                                 |
| Molinato                                       | 3         | 6         | ND                                 |
| Pendimetalina                                  | 10        | 20        | ND                                 |
| Pentaclorofenol                                | 2,5       | 5         | ND                                 |
| Permetrina                                     | 10        | 20        | ND                                 |
| Propanil                                       | 10        | 20        | ND                                 |
| Simazina                                       | 1         | 2         | ND                                 |
| Trifluralina                                   | 10        | 20        | ND                                 |

Os teores de concentrações dos agrotóxicos alaclor, aldrin e dieldrin, atrazina, bentazona, clordano (isômeros), 2,4-DDT (isômeros), endosulfan, endrin, heptacloro e heptacloro epóxido, hexaclorobenzeno, pentaclorofenol, permetrina, propanil, simazina e da trifluralina não foram detectados.

O método de extração das amostras de água para análise do herbicida glifosato foi eficiente, pois apresentou recuperação do padrão glifosato entre 81 e 87%, e do metabólito do glifosato, o AMPA, foi entre 78 e 74%, os quais representam valores dentro da faixa aceitável de 70 a 120%. Os teores do herbicida glifosato nas amostras não foram detectados. Os resultados das análises das amostras sendo não detectáveis para todos os compostos químicos analisados são de grande importância ambiental, pois significa que não houve contaminação das amostras provenientes das áreas estudadas em questão.

Devido às amostras terem sido coletadas em cidades sob as quais o Aquífero Guarani está presente, o mesmo tendo como característica alta profundidade (400 m), e acima dele havendo um depósito de basalto, estas condições físicas e geológicas fazem com que o líquido percole a baixas velocidades pelos poros das rochas levando décadas para caminhar algumas centenas de metros. Por este motivo, o líquido, até alcançar o lençol freático vai sendo filtrado, chegando ao aquífero sem possíveis contaminações.

## **CONSIDERAÇÕES FINAIS**

Do total de 71 amostras coletadas de julho a dezembro de 2012, (11 amostras foram coletadas em Americana, 15 em Piracicaba, 20 em Rio Claro, 15 em Limeira e 20 em Charqueada), nenhuma delas apresentou contaminação pelos agrotóxicos estudados. E, de acordo com os resultados das análises cromatográficas, foram constatadas condições favoráveis dentro das áreas de estudo, à exploração de maneira sustentável do recurso água no ambiente.

Portanto, as amostras advindas dos poços para abastecimento humano (coletadas de acordo com a norma ABNT NBR 15847, de 2010) têm concentrações dos agrotóxicos estudados abaixo dos níveis especificados por lei, o que significa que estes corpos hídricos podem ser utilizados para o fim a que se destina, pois as amostras de água foram enquadradas no Anexo VII, da Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011, do Ministério da Saúde, por estarem em conformidade com os valores máximos permitidos.

**bioenergia em revista: diálogos, ano 5, n. 2, p. 36-49, jul./dez. 2015.**

TORRES, Nádía Hortense; FERREIRA, Luiz Fernando Romanholo; AMÉRICO, Juliana Heloisa Pinê  
*Análise de resíduos de agrotóxicos em água subterrânea proveniente do Aquífero Guarani*

## REFERÊNCIAS

Aquífero Guarani. Disponível em: <http://www.daaearaquara.com.br/guarani.htm>. Acesso em: 22 jun. 2015.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. *Amostragem de água subterrânea em poços de monitoramento — Métodos de purga*. ABNT NBR 15847:2010.

Associação Grupo de Analistas de Resíduos de Pesticidas (GARP). *Critérios Mínimos para a condução de estudo de resíduos*: manual de orientação. São Paulo, 2002.

BRASIL. Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Diário Oficial da União, Brasília, DF.

BRITO, N. M. *et al.* Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. Pesticidas: *Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, Curitiba, v. 13, p. 129-146, 2003.

BRUZZONITI, M.C.; SARZANINI, C.; CONSTANTINO, G.; FUNGI, M. Determination of herbicides by solid phase extraction gas chromatography-mass spectrometry in drinking Waters. *Analytica Chimica Acta*. Italy, v. 578, p. 241-249, 2006.

CASSAMASSIMO, R.E. *Dissipação e mobilidade dos herbicidas glifosato e oxifluorfen em um solo manejado no Sistema de cultivo mínimo e florestado com Eucaliptus grandis*. 2005. Dissertação apresentada à Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” (Mestrado em Recursos Florestais). Universidade de São Paulo. 62 f.

CHAGAS, C.M.; QUEIROZ, M.E.L.P.; NEVES, A.A.; QUEIROZ, J.H.; OLIVEIRA, T.T.; NAGEM, T.J. Determination of organochlorinated present in river from the region of Viçosa, MG. *Química Nova*, São Paulo, v. 22, n.4, 1999.

CLAVER, A; ORMAD, P.; RODRÍGUEZ, L.; OVELLEIRO, J. L. Study of the presence of pesticides in surface waters in the Ebro river Basin (Spain). *Chemosphere, Great Britain*, v. 64, p. 1437-1443, 2006.

COMPTE, V. C.; SERRANO, S. H. P. Redução eletroquímica de simazina em eletrodos de carbono vítreo, pasta de carbono e pasta de carbono modificado com ferroceno. *23ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*. São Paulo.

DEL GRANDE, M.; REZENDE, M. O. O.; ROCHA, O. Distribution of organochlorine compounds in water and sediments from Piracicaba river basin/SP, Brazil. *Química Nova*, São Paulo, v. 26, n. 5, 2003.

FILIZOLA, H. F; FERRACINI, V. L.; SANS, L. M. A.; GOMES, M. A. F.; FERREIRA, C. J. A. Monitoramento e avaliação do risco de contaminação por pesticidas em água superficial e subterrânea na região de Guaíra. *Pesquisa agropecuária brasileira*, Brasília, v. 37, n. 5, 2002.

**bioenergia em revista: diálogos, ano 5, n. 2, p. 36-49, jul./dez. 2015.**

TORRES, Nádía Hortense; FERREIRA, Luiz Fernando Romanholo; AMÉRICO, Juliana Heloisa Pinê  
*Análise de resíduos de agrotóxicos em água subterrânea proveniente do Aquífero Guarani*

GONZÁLEZ, S.; MULLER, J.; PETROVIC, M.; BARCELÓ, D.; KNEPPER, T. Biodegradation studies of selected priority acidic pesticides and diclofenac in diferente bioreactors. *Environmental Pollution*, Great Britain, v. 144, p. 926-932, 2006.

JAVARONI, R. C. A.; LANDGRAF, M. D.; REZENDE, M. O. O. Comportamento dos herbicidas atrazine e alaclor aplicados em solo preparado para o cultivo de cana-de-açúcar. *Química Nova*, São Paulo, v. 22, n. 1, 1999.

LAABS, V. et al. Leaching and degradation of corn and soybean pesticides in na Oxisol of the Brazilian Cerrados. *Chemosphere*, Great Britain, v. 41, p. 1442-1449, 2000.

LAGANÀ, A.; BACALONI, A.; LEVA, D. I.; FABERI, A.; FAGO, G.; MARINO, A. Occurence and determination of herbicides and their major transformation products in environmental Waters. *Analytica Chimica Acta*, Rome, Italy, v. 462, p. 187-198, 2002.

MENDES, R. *Medicina do trabalho: doenças profissionais*. São Paulo, SP: Savier, 1980.

MULLER, I. B.; PETERSEN, H. W.; JOHANSEN, S. S.; THEILADE, P. Fatal overdose of the herbicide bentazone. *Forensic Science International*, Copenhagen, v. 135, p. 235-236, 2003.

PERERA, A.; BURLEIGH, J. R.; DAVIS, C. B. *Movement and retention of propanil N-(3,4-dichlorophenyl) propanamide in a paddy-riverine wetland system in Sri Lanka*, v. 72, p. 256-263, 1999.

SEGURANÇA DA QUALIDADE DE RESULTADOS – SQR. Disponível em: [http://www.inct-catalise.com.br/lacfi/downloads/Qualidade\\_Resultados.pdf](http://www.inct-catalise.com.br/lacfi/downloads/Qualidade_Resultados.pdf). Acesso em: 18 set. 2015.

TORLONI, H. *Estudo de problemas brasileiros*. São Paulo, SP: Pioneira Manuais de Estudo, 1983.  
USEPA. Method 8270C: semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). 1998.

1 TORRES, Nádia Hortense, Doutora em Química na Agricultura e no Ambiente (CENA/USP - Conceito CAPES 7) e Mestre em Química na Agricultura e no Ambiente (CENA/USP), Especialista em Gerenciamento Ambiental (ESALQ/USP) e Engenheira ambiental. Tem experiência em contaminação ambiental por fármacos e pesticidas, cromatografia líquida (HPLC-DAD-FLD), espectrometria de massas (LC-MS/MS), extração em fase sólida (SPE). Atualmente realiza Pós-doutorado no Laboratório de Tratamento de Resíduos e Efluentes (LTRE) no Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP) da Universidade Tiradentes (Unit) em Aracaju, Sergipe.

2 FERREIRA, Luiz Fernando Romanholo, Graduado em Ciências Biológicas (Bacharelado e Licenciatura) pela Universidade Federal de Alagoas (2003), mestrado e doutorado em Microbiologia Agrícola pela Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz da Universidade de São Paulo (ESALQ/USP - 2005 e 2009) e Pós-Doutorado pelo Instituto de Tecnologia e Pesquisa em Aracaju/SE (2011) e Universidade de São Paulo (CENA/USP) (2013), além de um Pós-Doutorado Empresarial na empresa Algae Biotecnologia (2012). Atualmente é professor doutor PPG I - 1 da Universidade Tiradentes, Aracaju. Tem experiência na área de Microbiologia Aplicada, com ênfase em Microbiologia Agrícola e Bioprocessos, atuando principalmente nos seguintes temas: biodegradação, biotransformações, biorremediação, tratamento de resíduos, enzimologia, ecotoxicologia, enzimas antioxidantes, bioetanol de segunda geração, *Moniliophthora perniciosa*, atividade enzimática, vassoura-de-bruxa.

3 AMÉRICO, Juliana Heloisa Pinê. Possui graduação em Ciências Biológicas pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - FEIS - UNESP (2007) e Mestrado em Engenharia Civil na área de Recursos Hídricos e Tecnologias Ambientais pela mesma Universidade (2010). Especialista em Gerenciamento Ambiental pela Universidade de São Paulo (ESALQ-USP). Doutora em Aquicultura no Centro de Aquicultura da UNESP - CAUNESP (2015)