UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESCOLA DE ENFERMAGEM DE RIBEIRÃO PRETO

CASSIO BEDA

Avaliação de agrotóxicos de uso canavieiro em águas
subterrâneas: uma proposta para o Sistema aquífero Guarani

RIBEIRÃO PRETO

2014

CASSIO BEDA

Avaliação de agrotóxicos de uso canavieiro em águas
subterrâneas: uma proposta para o Sistema aquífero Guarani

Dissertação apresentada à Escola de Enfermagem de
Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, para
obtenção do título de Mestre em Ciências, Programa de
Pós-Graduação Enfermagem em Saúde Pública.

Linha de pesquisa: Saúde ambiental

Orientador: Susana Segura Muñoz

RIBEIRÃO PRETO

2014

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Beda, Cassio

Avaliação de agrotóxicos de uso canavieiro em águas subterrâneas: uma proposta para o Sistema aquífero Guarani. Ribeirão Preto, 2014.

98 p. : il. ; 30 cm

Dissertação de Mestrado, apresentada à Escola de Enfermagem de Ribeirão Preto/USP. Área de concentração: Enfermagem Saúde Pública.

Orientador: Susana Segura Muñoz

1. Água subterrânea. 2. Agrotóxicos. 3. Cromatografia gasosa. 4. Sistema aquífero Guarani. 5. Saúde ambiental.

BEDA, Cassio

Avaliação de agrotóxicos de uso canavieiro em águas subterrâneas: uma proposta para o Sistema aquífero Guarani

Dissertação apresentada à Escola de Enfermagem de
Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, para
obtenção do título de Mestre em Ciências, Programa de
Pós-Graduação Enfermagem Saúde Pública.

Aprovado em / /

Comissão Julgadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus, a todos os santos e os orixás que nos abençoam e cuidam do nosso caminhar, que possibilitam a nós toda vida, conhecimento e as belezas naturais.

A meus pais e meu irmão por cuidarem e olharem por mim sempre, assim como a todos os meus parentes e amigos do peito que sempre nos apoiam.

A minha orientadora Profa. Dra. Susana Segura Muñoz que me aceitou como orientado, me acolheu, pela amizade, pelo apoio ao projeto desde o início, confiança e que proporcionou muitas reflexões nas nossas conversas colaborando com a ampliação dos meus saberes.

Ao Prof. Dr. Bruno Spínosa De Martinís pela oportunidade de desenvolver o trabalho junto a sua equipe, pela paciência e ensinamentos.

A equipe do LEPA Brisa, Renato, Carolina, Rudison, Meire, Karina, Mariana, Fabiana, André, Maraina, Beatriz. Obrigado pela amizade, momentos de descontração e pelos trabalhos que realizamos.

Ao pessoal do laboratório de toxicologia analítica forense, Marcela, Lídiane, Thiago, Laís, Bruno, Eduardo, Dayanne, Fabiana, Mariana pela amizade e ajudas.

Ao Leonardo Serra pela ajuda no projeto e amizade.

A CAPÈS pela concessão da bolsa de pesquisa (MESTRADO) que possibilitou a dedicação integral ao projeto e à participar de congressos científicos que agregaram informações ao meu conhecimento.

Ao Comitê da Bacia Hidrográfica do Pardo por apoiar o projeto e através da FEHIDRO financiar o macroprojeto “Avaliação de risco à saúde humana a partir de um monitoramento ecotoxicológico, limnológico e microbiológico na Bacia do Rio Pardo” do qual esta pesquisa fez parte.

A todo o setor administrativo o apoio institucional da FERP/USP em especial ao setor de convênios, de compras e a Shirley secretária da pós-graduação.

Ao Danilo por me apresentar as pessoas necessárias para que esse projeto se concretizasse e pelo apoio, assim com a sua companheira Leila pela amizade.

Ao DAERP por possibilitar o estudo nos poços de abastecimento de água da cidade.

A Prof. Dra. Maria Aparecida Medeiros de Carvalho que me iniciou durante a graduação na temática.

Ao meu Mestre Jogo de Dentro, ao Cristiano Gallep e ao Fabio Pitta assim como a todo Grupo Semente do Jogo de Angola pelos ensinamentos, amizades que me proporcionam reconhecer cada dia mais a capoeira angola, que me sustenta e me ensina a ser uma pessoa melhor.

Ao Prof. Sandro Tonso e a todos os amigos de Limeira Kleiton, Wagner, Arthur, Aline, Murilo, Sandro, Yen, Flavia, Rafael Mello, Ana Evangelista, Limeira, Franciele, Eric Gaya, Atila, Carlos Athila.

Aos principais amigos aqui de Ribeirão, Lucas, Marcelo, Berre, Flavia, Galego, Marina, David, Vinicius, Andrea Preta, Diogo, André, Isaías, Marina, Marcia, Felipe e todos os amigos da Estação Luz e da UGT

Ao pessoal de Rondônia e do NAPRA Fernanda, Leo, Recife, Gago, Xuxa, Amanda, Réa, Flavia, Pequena, Lesado, Felipe, Mayara ... e todos os amigos da RESEX Cuniã, em especial ao Ademilton e a dona Raimunda e sua família.

Gostaria de deixar meu agradecimento a muitas outras pessoas que colaboraram tanto no projeto, quanto na minha formação, as quais posso não me lembrar no momento, portanto ficam aqui meus sinceros agradecimentos a todos, sem esquecer-se de todos daqueles que foram meus professores e colegas de aula.

"Homem valente e aquele que têm muitos amigos."

Mestre João Pequeno de Pastinha

RESUMO

BEDA, C. F. **Avaliação de agrotóxicos de uso canavieiro em águas subterrâneas: uma proposta para o Sistema aquífero Guarani**. 2014. 96 f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Enfermagem de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2014.

O Sistema aquífero Guarani (SAG) é uma importante fonte de abastecimento de água para o nordeste do estado de São Paulo, e sobre as suas áreas de recarga há o plantio extensivo da cana-de-açúcar que pode contaminar suas águas devido ao uso contínuo de agrotóxicos. O presente trabalho identificou que as moléculas de agrotóxicos glifosato, atrazina, ametrina, 2,4-D, metribuzim, diuron, acetocloro, imazapir, sulfentrazone, trifloxissulfurom sódico, paraquate, tebuthiuron, imazapique, simazina, hexazinona, MSMA, carbofurano, s-metolacoloro, imidacloprido, trifluralina, amicarbazona, picloran, tiametoxam e clomazona utilizadas no cultivo de cana-de-açúcar, são importantes de serem avaliadas nas águas subterrâneas da região, assim como os seus subprodutos de relevância ambiental. Os poços de abastecimento de água da cidade de Ribeirão Preto foram georreferenciados e verificou-se que os pontos mais vulneráveis do SAG para coleta de amostras são, contudo, na região leste do município. Foi desenvolvido e validado um método de análise de amostras de água subterrânea com volume de 1 litro, para os agrotóxicos atrazina, ametrina, simazina, metribuzim, hexazinona, tebuthiuron, e do subproduto da atrazina, desetilatrazina, por extração em fase sólida com discos de C18 e cromatografia em fase gasosa usando coluna DB-5 de 60m x 0,25mm x 0,25 µm e detector termoiônico específico, apresentando precisão, exatidão, sensibilidade e eficiência satisfatórias para ser empregada em análises de rotina de monitoramento. Foram analisadas pontualmente amostras dos 11 poços prioritários, durante a estação seca e chuvosa; as águas apresentaram tendência a serem ácidas, e no período chuvoso identificaram-se traços de metribuzim em duas amostras; já no período seco foi detectado em dois pontos de coleta a presença dos agrotóxicos organofosforados, diazinona e fenitrotiona, utilizados na análise de interferentes da validação do método.

Palavras-chave: Água Subterrânea. Agrotóxicos. Cromatografia gasosa. Sistema aquífero Guarani. Saúde Ambiental.

ABSTRACT

BEDA, C. F. Assessment of pesticides used on sugarcane in groundwater: a proposal for the Guarani Aquifer System. 2014. 96 f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Enfermagem de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2014.

The Guarani Aquifer System (SAG) is an important source of water supply to the northeast of the São Paulo state, and on their recharge areas there is extensive planting of sugarcane that can contaminate its water due to continuous use of pesticides. This study showed that the molecules pesticide of pesticide glyphosate, atrazine, ametrina, 2,4-D, metribuzin, diuron, acetochlor, imazapyr, sulfentrazone, sodium trifloxissulfurom, paraquat, tebuthiuron, Imazapic, simazine, hexazinone, MSMA, carbofuran, s-metolachlor, imidacloprid, trifluralin, amicarbazone, picloran, thiamethoxam and clomazone used in the cultivation of sugarcane, are important to be evaluated in the groundwater of the region, as well as the breakdown products of environmental relevance. The wells of water supply of the Ribeirão Preto city were georeferenced and it was found out that the most vulnerable points of the SAG for collecting samples, however, are in the eastern region of the city. It was developed and validated a methodology for analysis of the groundwater samples with a volume of 1 liter for atrazine, ametrina, simazine, metribuzin, hexazinone, tebuthiuron, and the byproduct of atrazine, desetilatrizona, by solid phase extraction with C18 disks and gas chromatography using a DB-5 column of 60m x 0,25mm x 0,25 µm and thermoionic specific detector, presenting precision, accuracy, sensitivity and satisfactory efficiency to be used in analysis of routine monitoring. Samples were analyzed for 11 priority punctually wells during the dry and rainy seasons; samples presented tendency to be acidic, and in the rainy season were identified traces of metribuzin in two samples; while in the dry period was detected, in two sites, the presence of organophosphorus pesticides, diazinon and fenitrothion, both used in the interference analysis of method validation.

Keywords: Groundwater, Pesticides, Gas Chromatography, Environmental Health, Guarani aquifer System.

RESUMEN

BEDA, C. F. Evaluación de agrotóxicos de uso cañaviero en agua subterránea: una propuesta para el Sistema acuífero Guaraní. 2014. 96 f. Tesis (Maestría) – Escola de Enfermagem de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2014.

El Sistema Acuífero Guaraní (SAG) es una importante fuente de suministro de agua al noreste del estado de São Paulo, y en sus áreas de recarga hay una extensa plantación de caña de azúcar que puede contaminar el agua debido al uso continuo agrotóxicos. Este estudio verificó que las moléculas de agrotóxicos glifosato, atrazina, ametrina, 2,4-D, metribuzin, diuron, acetoclor, imazapyr, sulfentrazone, trifloxissulfurom sodio, paraquat, tebuthiuron, imazapic, simazina, hexazinona, MSMA, carbofurano, s-metolaclo, imidacloprid, trifluralina, amicarbazona, picloran, tiametoxam y clomazone utilizadas en el cultivo de la caña de azúcar, son importantes para ser evaluadas en las aguas subterráneas de la región, así como los subproductos de la relevancia ambiental. Los pozos de suministro de agua de la ciudad de Ribeirão Preto fueron georeferenciados y identificados los puntos de la región Este de la ciudad como los más vulnerables de la SAG para la colecta de muestras. Se desarrolló y validó una metodología para el análisis de muestras de agua subterránea con un volumen de 1 litro para los agrotóxicos atrazina, ametrina, simazina, metribuzin, hexazinona, tebuthiuron, y el subproducto de la atrazina, desetilatrazina, mediante extracción en fase sólida con discos C18 y cromatografía de gases usando una columna DB-5 de 60m x 0,25mm x 0,25 μ m y un detector termoiónico específico, con precisión, exactitud, sensibilidad y eficacia satisfactoria para ser utilizado en el análisis de monitoreo de rutina. Se analizaron muestras de 11 pozos puntualmente prioritarias durante las estaciones seca y lluviosa; aguas tienden a ser ácidas, y en la temporada de lluvias se identificaron rasgos metribuzin en dos muestras; ya en el período seco se detectó en dos puntos de colecta la presencia de agrotóxicos organofosforados, diazinón y fenitrotión, utilizados en el análisis de interferentes en la validación del método.

Palabras clave: Agua Subterránea, Agrotóxicos, Gas Chromatography, el Sistema acuífero Guaraní, Salud Ambiental.

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1 - Domínios pedomorfoagroclimáticos das áreas de recarga do Sistema aquífero Guarani no território brasileiro.....	21
Figura 2 – Mapa esquemático do Sistema aquífero Guarani.....	27
Figura 3 - Fórmula molecular dos agrotóxicos estudados.....	35
Figura 4 - Ilustração de um exemplo típico de um cartucho para extração em fase sólida (SPE).....	39
Figura 5 - Etapas da extração em fase sólida (SPE).....	40
Figura 6 - Diferença entre o tamanho das partículas dos discos de SPE e dos cartuchos de SPE convencionais.....	41
Figura 7 – Mapa de risco de contaminação da água subterrânea nas áreas de recarga do Sistema aquífero Guarani em território brasileiro.....	47
Figura 8 - Mapeamento do SAG na região de Ribeirão Preto – SP	48
Figura 9 - Perfil pluviométrico mensal de Ribeirão Preto-SP, valor médio obtido no período de 2004 a 2013.....	51
Figura 10 - Imagens da coleta das amostras de água e medição de parâmetros físico-químicos.....	52
Figura 11 - Esquema do procedimento analítico.....	55
Figura 12 - Imagens do procedimento de extração em fase sólida com discos SPE.....	56
Figura 13 - Controles de qualidade analítica aplicados ao método.....	57
Figura 14 – Mapa dos pontos de coleta nos poços do SAG em Ribeirão Preto-SP	64
Figura 15 – Cromatograma da análise de uma solução de diuron 20 µg/mL.....	67
Figura 16 – Cromatograma da análise de uma solução de tebuthiuron 20 µg/mL.....	67
Figura 17 – Cromatograma da análise de uma solução de desetilatrazina 20 µg/mL.....	68
Figura 18 – Cromatograma da análise de uma solução de simazina de 20 µg/mL.....	68
Figura 19 – Cromatograma da análise de uma solução de atrazina de 20 µg/mL.....	69
Figura 20 – Cromatograma da análise de uma solução de metribuzim de 20 µg/mL.....	69
Figura 21 – Cromatograma da análise de uma solução de ametrina de 20 µg/mL.....	70
Figura 22 – Cromatograma da análise de uma solução de hexazinona de 20 µg/mL.....	70
Figura 23 - Comparação da extração dos analitos entre os discos de C18 Empore e Envi-disk.....	71

Figura 24 – Cromatograma de uma água fortificada com todos os analitos em 2,2µg/L e P.I.....	72
Figura 25 - Curva de calibração e a equação de regressão linear para o diuron.....	74
Figura 26 - Curva de calibração e a equação de regressão linear para o tebuthiuron.....	75
Figura 27 - Curva de calibração e a equação de regressão linear para a desetilatrazina....	75
Figura 28 - Curva de calibração e a equação de regressão linear para a simazina.....	76
Figura 29 - Curva de calibração e a equação de regressão linear para a atrazina.....	76
Figura 30 - Curva de calibração e a equação de regressão linear para o metribuzim.....	77
Figura 31 - Curva de calibração e a equação de regressão linear para a ametrina.....	77
Figura 32 - Curva de calibração e a equação de regressão linear para a hexazinona.....	78
Figura 33 - Cromatograma da amostra do ponto de coleta 3 do período chuvoso.....	82
Figura 34 - Cromatograma da amostra do ponto de coleta 2 do período seco.....	84
Figura 35 - Cromatograma da amostra do ponto de coleta 10 do período seco.....	85
Figura 36 - Cromatograma de uma solução de 20 µg/mL dos padrões de agrotóxicos organofosforados.....	85

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1 - Propriedades físico-químicas dos agrotóxicos	34
Tabela 2 – Pontos de coleta.....	50
Tabela 3 – Limites de detecção e de quantificação por analitos.....	73
Tabela 4 - Exatidão obtida pela análise dos Controles de Qualidade dos analitos.....	79
Tabela 5 – Valores de precisão obtidos para o método aplicado.....	79
Tabela 6 – Recuperação dos analitos para os três níveis de controles de qualidade.....	80
Tabela 7 - Concentrações obtidas na análise do CQB na presença dos interferentes.....	81
Tabela 8 - Temperatura e pH das amostras coletadas no período chuvoso de 2014.....	82
Tabela 9 - Temperatura e pH das amostras coletadas no período seco de 2014..	83

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACTC	Acetocloro
AGROFIT	Sistemas de Agrotóxicos Fitossanitários
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
Amet	Ametrina
AP	Área do analito
AP int.	Área do padrão interno
APRM	Áreas de Proteção e Recuperação de Mananciais
Atz	Atrazina
C18	Octadecilsilano
CG	Cromatografia gasosa
CMLS	Chemical Movement in Layered Soils
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
CQA	Controles de qualidade alto
CQB	Controles de qualidade baixo
CQM	Controles de qualidade médio
DAEE	Departamento de Água e Energia
DAERP	Departamento de água e esgoto de Ribeirão Preto
DCNT	Doenças crônicas não transmissíveis
Dea	Desetilatrazina
DIA	Desisopropilatrazina
Diu	Diuron
Dst-Atz	Desetilatrazina
FIOCRUZ	Fundação Oswaldo Cruz
GC	Cromatografia Gasosa
GUS	Groundwater Ubiquity Score
Hexa	Hexazinona
LD	Limite de Detecção
LEACH	Leaching Index
LIQ	Limite inferior de quantificação
L kg ⁻¹	Litros por kilo

LLE	Extração líquido-líquido
LSQ	Limite superior de quantificação
LVdf	Latossolo Vermelho Distroférico
LVef	Latossolo Vermelho Eutroférico
LVq	Latossolopsamítico
mg L ⁻¹	Litros por kilo
Mpa	Megapascal
Mtz	Metribuzim
RQ	Neossolo Quartzarênico
NPD	Detector de nitrogênio e fósforo
OMS	Organização Mundial de Saúde
Koc	Coeficiente de sorção normalizado pela fração de carbono orgânico do solo
PARA	Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos
RPD	Diferença percentual relativa
SAG	Sistema aquífero Guarani
SINAN	Sistema de Informação de agravos de notificação
SINITOX	Sistema Nacional de Informações Tóxico Farmacológicas
Smz	Simazina
SUS	Sistema Único de Saúde
SFE	Extração com fluido supercrítico
SPE	Extração em fase sólida
SPME	Micro extração em fase sólida
Tebu	Tebuthiuron
TSD	Detector termiônico específico de nitrogênio e fósforo
t (1/2)	Meia-vida no solo em dias
Tebu	Tebuthiuron
UE	União Europeia
USEPA	US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY
VP	Pressão de vapor, em Mpa
Ws	Solubilidade em água (mg L ⁻¹)
µg/L	Micrograma por Litro

SUMÁRIO

	Página
1 INTRODUÇÃO.....	18
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
2.1 Características e gestão dos recursos hídricos subterrâneos.....	24
2.2 Contexto histórico do uso de agrotóxicos e a saúde pública.....	28
2.3 Dispersão de agrotóxicos no ambiente e o histórico da contaminação das águas subterrâneas.....	29
2.4 Agrotóxicos utilizados na cultura de cana-de-açúcar e o potencial de lixiviação das moléculas.....	32
2.5 Toxicidade dos agrotóxicos estudados.....	36
2.6 Níveis de agrotóxicos permitidos em águas pela legislação brasileira.....	37
2.7 Análise de agrotóxicos por extração em fase sólida e cromatográfica gasosa	38
3 OBJETIVO	43
3.1 Objetivo geral	44
3.2 Objetivos específicos	44
4 MATERIAIS E MÉTODOS	45
4.1 Tipo de estudo	46
4.2 Local de estudo	46
4.3 Materiais e equipamentos.....	49
4.4 Amostragem	49
4.5 Análise de agrotóxicos	52
4.5.1 Preparo das soluções	53
4.5.2 Programação cromatográfica	53
4.5.3 Preparo da amostra e extração de pesticidas em água	54
4.5.4 Curva de calibração.....	56
4.6 Validação do método.....	57
4.6.1 Seletividade	57
4.6.2 Linearidade	58
4.6.3 Intervalo	58
4.6.4 Precisão	58
4.6.5 Limite de detecção.....	59
4.6.6 Limite inferior de quantificação (LIQ) e Limite superior de quantificação (LSQ).....	59
4.6.7 Exatidão.....	59
4.6.8 Recuperação	60
4.6.9 Carry over	60

4.7 Análise dos resultados das amostras	61
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
5.1 Diagnóstico da área e seleção dos poços de interesse para o estudo.....	63
5.2 Seleção dos compostos de interesse para o estudo	65
5.3 Desenvolvimento da metodologia de análise de agrotóxicos	66
5.4 Validação da metodologia	72
5.4.1 Limites de detecção e limites de quantificação	72
5.4.2 Linearidade	74
5.4.3 Exatidão	78
5.4.4 Precisão	79
5.4.5 Recuperação	80
5.4.6 Seletividade	80
5.4.7 Carry Over	81
5.5 Coleta período chuvoso	81
5.6 Coleta período seco	83
6. CONCLUSÃO	87
7. REFERÊNCIAS	89

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

A água doce é um bem natural e finito, essencial principalmente para a sustentabilidade da ecologia continental e para o consumo humano, agropecuário e industrial. Entretanto a escassez deste recurso, a indisponibilidade em quantidade e qualidade em função da exploração para diferentes atividades, tem gerado conflitos de ordem ambiental, econômica e social (BORGUETTI; BORGUETTI; ROSA, 2004).

A água doce do planeta está distribuída da seguinte forma, 68,9% nas calotas polares e geleiras, 29,9% em águas subterrâneas, 0,9% em pântanos, solos gelados e na umidade dos solos e apenas 0,3% em águas superficiais (rios e lagos). Os recursos hídricos são atualmente um tema de destaque mundial. Tradicionalmente, maior importância é dada à gestão das águas superficiais, devido a uma análise equivocada que considera este recurso mais facilmente explorável, apesar dos recursos hídricos subterrâneos estarem em maior quantidade no planeta e geralmente em melhor qualidade. No entanto, nos últimos anos, observa-se o crescente interesse pelos recursos subterrâneos de água por parte de instituições públicas regionais e internacionais, devido às recentes descobertas de reservatórios subterrâneos de água potável de grandes proporções e também pela piora da qualidade das águas superficiais em decorrência da poluição e exploração exacerbada (VILLAR, 2008).

Os principais reservatórios de águas subterrâneas no mundo são os aquíferos confinados, que mantêm a água doce em poros e fissuras do subsolo geralmente com boa qualidade, devido aos processos de filtração e interação com o solo, e por estarem em sistemas menos vulneráveis, sob uma rocha impermeável com apenas algumas frações da sua área total exposta para a recarga e afloramento. Dentre os aquíferos mais significativos do mundo está o Sistema aquífero Guarani (SAG), cuja área ocupa parte do território brasileiro com de 1,2 milhões de Km^2 e estimativa de volume em 37 bilhões de m^3 , sendo que alguns autores alegam que este possa conter até 50 mil Km^3 de água (GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2011).

Para o Brasil, o SAG é fonte de abastecimento de água de mais de 100 cidades. Entre elas, estão no estado de São Paulo, Ribeirão Preto, Sertãozinho e Matão abastecidas integralmente, Araraquara, Bauru, São Jose do Rio Preto e São Carlos parcialmente e Marília, Avaré e Tupã com uma parcela menor que 35% de abastecimento de água provinda do SAG. De a área do SAG apenas 10% aflora à superfície, aonde ocorrem os principais riscos de contaminação que estão

ligados às atividades antrópicas dessas áreas; sendo uma porção ao leste do estado de São Paulo, juntamente com áreas próximas da tríplice divisa dos estados do Mato Grosso, Mato Grosso do Sul e Goiás, as principais regiões de recarga e afloramento do SAG (BORGUETTI; BORGUETTI; ROSA, 2004).

Entre as fontes de poluição dos aquíferos estão as de origem natural e as de origem antrópica. As fontes de poluição de origem antrópica são comumente geradas por atividades de mineração, indústria, silvicultura, agricultura, urbanização e inadequada gestão dos recursos hídricos, além de outras diversas fontes. Os tipos de contaminação das águas subterrâneas podem ser orgânicas, inorgânicas e microbiológicas e os mecanismos que afetam a contaminação são os processos físicos, geoquímicos e bioquímicos (UNESCO, 2002).

Na Figura 1 têm-se os domínios pedomorfoagroclimáticos que evidenciam o plantio extensivo da cana-de-açúcar na área de recarga do aquífero da região leste do estado de São Paulo, que historicamente vem utilizando quantidades consideráveis de agrotóxicos para controlar agentes indesejáveis, principalmente as ervas daninhas. Porém, os agrotóxicos não agem somente nos seus alvos causando toxicidade, mas também em vários outros organismos do ecossistema e estima-se que apenas 0,1% do total aplicado de agrotóxicos atuam no seu alvo, sendo o restante disperso no ambiente (COLOMBINI et al., 1998). Estima-se que 60 a 70% da água precipitada sobre áreas continentais infiltram-se no solo podendo carregar consigo poluentes, sendo este processo chamado de lixiviação, que é a principal forma de transporte no solo de moléculas voláteis e solúveis em água, podendo alcançar o nível freático (PRATA, 2002).

Figura 1 - Domínios pedomorfoagroclimáticos das áreas de recarga do Sistema aquífero Guarani no território brasileiro (Adaptado de ARAUJO et al., 1997; por GOMES FILIZOLA; SPADOTTO, 2006)

Estudos têm comprovado a presença de diversos agrotóxicos em águas subterrâneas nos diferentes continentes do mundo (WORRALL; BESIEN, 2005; CARAFA et al., 2007; GONÇALVES, 2007). Em Ribeirão Preto - SP existem registrados cerca de 585 poços para abastecimento público, de indústrias e particulares e muitos deles estão em áreas de recarga e afloramento com uma situação de risco à qualidade de suas águas devido à existência histórica de plantações de cana-de-açúcar no seu entorno (VILLAR, 2008). Dessa forma a avaliação dos agrotóxicos nessas águas é relevante considerando que esta é a principal fonte de abastecimento de água da região e, que dentre os parâmetros de potabilidade estabelecidos na Portaria nº 2914 do ano de 2011 do Ministério da Saúde, estão definidos os níveis máximos de agrotóxicos que

podem estar contidos na água para abastecimento público (BRASIL, 2011). Já a resolução CONAMA 396 dispõe sobre os valores máximos permitidos de agrotóxicos nas águas subterrâneas (BRASIL, 2008).

Armas et al. (2005), realizaram o levantamento do volume utilizado dos princípios ativos de agrotóxicos recomendados no cultivo de cana-de-açúcar, e das suas respectivas classificações toxicológicas. A partir das propriedades físico-químicas do solo e dos compostos utilizados em área do estado de São Paulo, calcularam os valores de “Groundwater Ubiquity Score - GUS” que estipula o potencial de lixiviação de moléculas no solo e de “Leaching Index – LEACH” que descreve a mobilidade e o potencial de poluição para as águas subterrâneas e superficiais. A partir destes levantamentos e identificadores constatou-se que o glifosato, atrazina, ametrina, 2,4-D, metribuzim, diurom e acetocloro representam aproximadamente 85% do volume total consumido no período de 2000 a 2003; e que junto com imazapir, pela grande frequência de uso e sulfentrazona, trifloxissulfurom sódico, paraquate, tebuthiuron e imazapique, pela toxicidade e alta mobilidade, são os principais agrotóxicos que devem ser investigados na análise de recursos hídricos em áreas de semelhantes características.

Cerdeira et al. (2005) também pesquisaram quais eram os principais agrotóxicos utilizados no cultivo de cana-de-açúcar, com o foco sobre as áreas de recarga do SAG na região de Ribeirão Preto-SP; e a atrazina, simazina, ametrina, tebuthiuron, diuron, 2,4-D, picloram e hexazinona foram acedidas como os principais herbicidas utilizados na região. Os autores também calcularam a tendência de lixiviação destas moléculas pelo CMLS- 94—“Chemical Movement in Layered Soils”; identificando que alguns destes compostos podem atingir as águas subterrâneas e recomendando um monitoramento rigoroso nestas áreas devido à presença de solos arenosos.

Alguns estudos já foram conduzidos para avaliar a presença de agrotóxicos em águas subterrâneas na região de interesse, cidade de Ribeirão Preto – SP. Lanchote et al. (2000) monitoraram os herbicidas triazínicos (atrazina, simazina e ametrina) e não detectaram nenhum resíduo dos herbicidas entre os anos de 1995 e 1996, porém, o estudo foi conduzido em apenas um poço da cidade dos mais de 500 existentes atualmente. A Empresa Brasileira de Agropecuária (EMBRAPA) analisou a presença de tebuthiuron em 9 poços de Ribeirão Preto – SP e não encontrou nenhum resíduo da substância; no entanto Gomes, Spadotto e Lanchote (2001), analisaram o mesmo composto selecionando um poço da região da qual sabia-se do uso do

substância nas proximidades e constataram sua presença em todas as amostras coletadas no período de 1995 a 1999. A EMBRAPA (2006c) avaliou a presença de hexazinona e diuron em 2004 em sete poços e não foram encontrados nenhum dos compostos (EMBRAPA, 2005; EMBRAPA, 2006b). Já Ballejo (2008) constatou a presença de hexazinona (0,259 a 7,121µg/l) nos anos de 2007 e 2008 em 8 dos 19 poços monitorados e, em um ponto a presença de diuron.

A partir dos resultados obtidos por Armas et al. (2005) e Cerdeira et al. (2005), verificou-se junto aos principais revendedores regionais de agrotóxicos e das maiores indústrias que controlam o mercado nacional do setor (BAYER, DOW, DUPONT, NUFARM, SYNGENTA, MONSANTO, BASF), a atual recomendação e comercialização destes herbicidas para o cultivo de cana-de-açúcar. Dadas às questões técnico-analíticas-financeiras para realização do estudo, identificou-se a possibilidade da padronização de um único método multi-resíduos a fim de se analisar as concentrações dos agrotóxicos atrazina, ametrina, simazina, metribuzim, hexazinona, acetocloro, tebuthiuron, e o subproduto da atrazina, desetilatraxina (DEA), em amostras de águas subterrâneas coletadas de poços situados nas áreas de recarga e afloramento do SAG, na região de Ribeirão Preto, utilizando extração em fase sólida (SPE) com sorvente C18 e detecção por cromatografia gasosa com detector termiônico específico (GC-TSD).

Com bases nos trabalhos de Lanchote et al. (2000), da EMBRAPA (2005), da EMBRAPA (2006a) EMBRAPA (2006b) e Ballejo (2008) verificou-se a importância do desenvolvimento de um metodologia de monitoramento multi-resíduos nos poços do Sistema aquífero Guarani de abastecimento água da cidade de Ribeirão Preto, visto que esse município é abastecido prioritariamente por águas do SAG e a atividade agrícola canavieira é a principal ocupação e uso do solo. Além disso, estudos multi-resíduos de diversos grupos químicos nunca foram conduzidos nestas áreas de forma ampla.

REVISÃO
BIBLIOGRÁFICA

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Características e gestão dos recursos hídricos subterrâneos

Atualmente mais da metade das águas utilizadas para abastecimento público do Brasil são de reservatórios subterrâneos. Cerca de 80% dos municípios do estado de São Paulo são abastecidos parcialmente ou integralmente por tais fontes, tornando o estado o maior usuário destas reservas. Acredita-se que se tem optado principalmente por fontes subterrâneas no Brasil, devido às vantagens oferecidas do recurso se encontrar geralmente mais próximo dos usuários, tornando o menos oneroso e por ser geralmente mais protegido contra possíveis contaminantes, gerando menores custos também no tratamento e oferecendo uma água de melhor qualidade (GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2011).

As águas subterrâneas são porções de água que existem abaixo da superfície do solo e que preenchem os espaços vazios como poros e fissuras. O aquífero é a unidade geológica no qual circula e é armazenada a água obtida através da infiltração das águas pluviais. O principal aquífero utilizado no abastecimento público do estado de São Paulo é o SAG, considerado um dos maiores do mundo, abrangendo quatro países da América Latina; Brasil, Argentina, Paraguai e Uruguai. No Brasil o SAG é constituído por duas unidades geológicas, Botucatu e Piramboia, da qual suas formações datam de cerca de 130 milhões de anos e devido às características dos seus sedimentos possuem elevada capacidade de armazenar e fornecer água (SÃO PAULO, 2011).

Como pode ser observado na Figura 2 o SAG se encontra dentro da bacia hidrográfica do Prata, delimitada pelo traçado preto, e dentro da bacia sedimentar do Paraná com área delimitada na cor vermelha. O SAG é confinado pelas rochas vulcânicas da Formação Serra Geral e pelas rochas sedimentares triássicas e jurássicas, com uma espessura média de 300 metros atingindo até 1500 metros. Possui uma recarga a partir de suas áreas não confinadas de aproximadamente 166 km³/ano e um potencial de extração de cerca de 40 km³/ano. Porém sabe-se que não existe uma gestão compartilhada e organizada pelos estados e países que partilham o SAG com o intuito de planejar e regular seu uso a fim de proteger a fonte hídrica que pode atender as demandas para o abastecimento de suas populações e dos seus diferentes usos de forma ainda mais abrangente no

futuro, mesmo considerando que alguns territórios já o utilizam expressivamente e possuem grande dependência do reservatório (RIBEIRO, 2008).

O uso descontrolado de forma intensiva da água subterrânea em locais específicos pode provocar superexploração, com o desaparecimento de nascentes, perdas de poços, diminuição da umidade do solo e desequilíbrio no regime de descarga de base dos rios. Já o uso e ocupação do solo das áreas de recarga e afloramento do aquífero devem ser planejados também, para eximir de impermeabilização excessiva e riscos de contaminação, visando à manutenção da recarga com água de qualidade e em quantidade. Dadas estas demandas e através da Lei Estadual nº 9.866/97, na qual estabelece os mecanismos para a criação de Áreas de Proteção e Recuperação de Mananciais (APRM), propôs-se pelo Governo do Estado de São Paulo a criação da APRM do SAG com área de cerca de 26.000 km², sendo que os estudos para o subsídio ao plano de desenvolvimento e proteção ambiental da área de afloramento do SAG também identificaram que a atividade agrícola é predominante ao longo de toda APRM-SAG tendo como principais riscos a água subterrânea os relacionados à aplicação de produtos químicos, como agrotóxicos e fertilizantes (GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2011).

O Instituto Geológico de São Paulo caracteriza o SAG como de alta vulnerabilidade natural à contaminação de suas águas, a partir de suas áreas de recarga, principalmente nas localidades da formação Botucatu que estão presentes na região de Ribeirão Preto e que tem a taxa de infiltração com cerca de 4 vezes superior a de solos sem natureza arenosa. Os solos das áreas de recarga direta e próximas da região de Ribeirão Preto estão classificados como Latossolo Vermelho Eutroférico (LVef) e Latossolo Vermelho Distroférico (LVdf) que conferem elevada susceptibilidade à infiltração de solutos, carga contaminante no aquífero; sendo a precipitação média anual da região de 1550 mm (EMBRAPA, 2006a). A região leste da cidade apresenta área expressiva de afloramento e recarga do SAG, local aonde há também maior risco de contaminação do aquífero. A captação massiva deste recurso, visto que a cidade é abastecida integralmente pelo aquífero, e a impermeabilização do solo nas áreas de recarga devido ao crescimento imobiliário, são fatores que também contribuem para a concentração dos poluentes.

LEGENDA

□ Drenagens não relacionadas ao Aquífero Guarani (não integram o Sistema)	~ Limite bacia hidrográfica do Prata
■ Área potencial de recarga indireta	~ Limite bacia sedimentar do Paraná
■ a partir da drenagem superficial	~ Rios
■ a partir do fluxo subterrâneo	~ Áreas alagadas
■ Área potencial de recarga direta	~ Limite político de País
■ regime poroso: afloramento do Guarani	~ Limite político de Estados/Provincias
■ regime fissural/poroso: basaltos e arenitos	● Cidade
■ Área potencial de descarga	● Capitais Estados/Provincias
■ regime fissural /poroso: basaltos e arenitos (indivisos)	★ Capital dos Países
■ regime poroso: afloramentos do Guarani	
■ regime fissural /poroso (relação com o Guarani a definir)	

Escala Aproximada 1: 13.600.000
0 100 200 300 km

Notas:

- Figura ilustrativa elaborada pela CAS/SRH/MMA (UNPP/Brasil) aprovada pelo Conselho Superior de Preparação do Projeto de Proteção Ambiental e Desenvolvimento Sustentável do Sistema Aquífero Guarani (Argentina, Brasil, Paraguai e Uruguai - GEF/Banco Mundial - OEA).
- As porções coloridas representam as áreas que, em potencial, compõe o Sistema Aquífero Guarani. As áreas em branco e cinza não integram o Guarani. Os limites do Aquífero Guarani não estão totalmente definidos na Argentina e no Paraguai, tampouco se as áreas de descarga assinaladas estão a ele relacionadas.

Fontes:

- Mapa Hidrogeológico de America del Sur, 1996, DNPM/CPRM/Unesco.
- Mapa Hidrogeológico do Aquífero Guarani, 1999, Campos H.C.
- Mapa de Integração Geológica da Bacia do Prata, 1998, MERCOSUL/SGT2.
- Mapa de Integração Hidrogeológica da Bacia do Prata, em elaboração, MERCOSUL/SGT2.
- Mapa Geológico do Brasil, 2ª Ed., 1995, MME/DNPM.
- Mapa Geológico de la Cuenca del Río de la Plata, 1970, OEA.

Figura 2 – Mapa esquemático do Sistema aquífero Guarani (www.sg-guarani.org apud RIBEIRO, 2008)

2.2 Contexto histórico do uso de agrotóxicos e a saúde pública

Os agrotóxicos também são chamados de pesticidas, defensivos agrícolas, praguicidas entre outras denominações; e na agricultura são substâncias químicas utilizadas para à eximir de espécies indesejáveis de insetos, fungos, bactérias, plantas, ácaros, moluscos, aves, roedores, algas, nematoides, além dos reguladores de crescimento, desfoliantes e dissecantes (BRAIBANTE; ZAPPE, 2012; TERRA, 2008).

Foi com o desenvolvimento da civilização e da agricultura que o homem começou a concentrar e a expandir determinados plantios, assim como a estocar grande quantidade de alimento; ambas as atividades favorecendo a multiplicação das espécies que tem as respectivas culturas agrícolas como fonte de alimento. Mesmo antes de Cristo, há relatos do uso do enxofre e piretro entre outros compostos para controlar espécies indesejáveis. Porém, somente no século XVIII com a introdução de novas práticas agrícolas (uso de fertilizantes e produção em grande escala) é que os problemas de aparecimento de espécies indesejáveis se agravaram, e somente no século XIX no período próximo às guerras mundiais, que a indústria química com a finalidade de aproveitar moléculas inicialmente desenvolvidas para fins bélicos, voltou-se à produção de agrotóxicos em grande escala; acompanhada do movimento do setor agropecuário para selecionar sementes que apresentassem melhores resultados quando utilizadas em conjunto com estas moléculas (BRAIBANTE; ZAPPE, 2012; LONDRES, 2012; TERRA, 2008).

Em seguida, o discurso de que um pacote tecnológico de modernização na agricultura, contendo maquinário pesado, utilização de agrotóxicos e fertilizantes, produção em monocultura de grande escala, e seleção de sementes, que prometia acabar com a fome no mundo, processo chamado de Revolução Verde, propulsionou a difusão da proposta pela Food and Agriculture Organization of the United Nations e pelo Banco Mundial, expandindo o consumo de agrotóxicos no mundo. No Brasil diversas políticas foram implantadas para o favorecimento deste modelo de agricultura e muitas delas permanecem até hoje e ou foram ampliadas. Alguns exemplos são a obrigatoriedade de aquisição de insumos químicos para à obtenção de créditos agrícolas, a criação de fundos para financiamento de industriais de insumos agrícolas e a isenção ou descontos nos impostos para estas empresas e produtos, além de uma lei branda para o registro de substâncias que podem ter alto potencial tóxico (LONDRES, 2012).

Atualmente o Brasil é o maior consumidor de agrotóxicos do mundo, o que gera preocupações em relação para a saúde pública e meio ambiente. Na safra do segundo semestre de 2010 e primeiro semestre de 2011, 936 mil toneladas de agrotóxicos foram consumidas no país, sendo que 45% eram herbicidas e do total do consumo de agrotóxicos 29% foram de glifosato, 7% de óleos minerais, 5% de 2,4D e 5% de atrazina (ANVISA, 2012).

Ao ser autorizado o registro e venda de um agrotóxico no Brasil, são estabelecidos os parâmetros para utilização, as recomendações das culturas agrícolas em que podem ser aplicados, e os limites máximos permitidos no alimento, na água e no solo. Em 2010, a ANVISA criou o Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA), com o intuito de fiscalizar o atendimento a algumas destas normas estabelecidas, e os resultados em 2010 demonstraram que 28% das amostras não atendiam orientações e ou limites das legislações vigentes (ANVISA, 2011).

Sistemas de notificações de registro de Intoxicações fornecem dados das intoxicações causadas por agrotóxicos, sendo o Sistema Nacional de Informações Tóxico Farmacológicas (SINITOX) gerenciado pela Fundação Oswaldo Cruz (FIOCRUZ), uns dos principais, junto com o Sistema de Informação de agravos de notificação (SINAN) gerenciado pelo Ministério da Saúde. O SINITOX é o que tem realizado o maior número de registros no Brasil, porém, estima-se que a cada caso notificado há outros 50 não notificados, e os registros referem-se basicamente às intoxicações agudas. Em 2009, 5253 intoxicações foram registradas por agrotóxicos de uso agrícola, sendo que 44,47 % foram por acidente individual ou ocupacional, 47,84 % por tentativa de suicídios e 25 casos por acidente ambiental (FIOCRUZ, 2009).

Contudo, sabe-se que estes sistemas não conseguem mensurar as pessoas que adoeceram ou foram a óbito por intoxicações crônicas, visto que as patologias desenvolvidas secundárias à ingestão cotidiana de quantidades perigosas de agrotóxicos são desencadeadas por múltiplos fatores e tem longo tempo de latência até se consumir o diagnóstico, encaixando-se dentro da classificação de doenças crônicas não transmissíveis (DCNT). No levantamento da Organização Mundial de Saúde (OMS), as DCNT constituem um dos maiores problemas de saúde pública do mundo, sendo responsáveis por 63% das mortes declaradas e de 45,9% do volume global de doenças. Os fatores de risco das DCNT são dados principalmente pela inserção socioeconômica dos grupos expostos, compreendendo elementos comportamentais e hábitos, os quais podem produzir efeitos combinados, sinérgicos ou potencializadores. Entre os diversos fatores de riscos

estão os ambientais, como exposição a agrotóxicos (ANVISA, 2011; PENNSYLVANIA STATE UNIVERSITY, 2009; WHO, 2011).

No Brasil as DCNT foram responsáveis por 893.900 mortes no ano de 2008, correspondendo a 74% do total (WHO, 2011), sendo a maioria perfeitamente evitáveis, segundo a Anvisa. No caso das exposições a agrotóxicos, políticas governamentais integradas entre ministérios poderiam reduzir as taxas de incidência de agravos relacionados às neuropatias, nefropatias, doenças hepáticas, distúrbios de funcionamento glandulares, abortos, malformações fetais e câncer em diferentes órgãos, reduzindo consequentemente os custos do Sistema Único de Saúde (SUS) (ANVISA, 2011).

2.3 Dispersão de agrotóxicos no ambiente e o histórico da contaminação das águas subterrâneas

A aplicação de agrotóxicos pode ser dada de diversas formas na agricultura, as mais comuns são a aplicação direta por um trabalhador, ou pelo pivô central ou pela pulverização aérea, sendo que todas elas acarretam riscos de contaminação do alimento produzido, do trabalhador rural, do meio ambiente, e das populações circunvizinhas. Quando uma substância química é introduzida no ambiente ela pode se inserir na atmosfera, na litosfera, na hidrosfera ou na biosfera por diferentes mecanismos, como por volatilização, solubilização, adsorção, sedimentação, entre outros. O que determina as rotas, destinos, estabilidade e a persistência das substâncias, são as suas propriedades físico-químicas e a constituição e características dos compartimentos ambientais, envolvendo principalmente polaridade e hidrossolubilidade, coeficientes de partição, pressão de vapor, pH, temperatura, biota presente, velocidade e direção de fluxos de massa e pressão atmosférica (AZEVEDO; CHASIN, 2003).

A principal forma de transporte de moléculas voláteis e solúveis em água no solo é a lixiviação, podendo alcançar os aquíferos. O fenômeno é governado pelos processos de sorção e transformação, aliados às questões da pluviosidade e da temperatura (PRATA, 2002).

A contaminação em águas subterrâneas por agrotóxicos já foi evidenciada em diversos países. Na planície do rio Pó, no norte da Itália, a contaminação por atrazina foi generalizada na década de 80, em águas superficiais e subterrâneas. A partir de 1996, a utilização da atrazina foi proibida e a simazina foi usada com substituta, sendo posteriormente também proibida; porém em

2007, constatou-se que tais moléculas ainda estavam presentes em níveis consideráveis nas águas subterrâneas. Devido à falta de luminosidade os processos de degradação das substâncias geralmente são afetados e os corpos hídricos subterrâneos têm como fator agravante tal aspecto, o que certamente contribui para acumulação e persistência dos agrotóxicos lixiviados na água subterrânea (CARAFA et al., 2007).

Nos EUA, por exemplo, programas de monitoramento demonstraram resultados preocupantes com a presença de mais de 70 tipos de agrotóxicos nas águas subterrâneas e concentrações acima dos limites máximos permitidos em 17 estados (RITTER¹ apud ARMAS, 2007).

A Agência Ambiental Britânica monitora as águas subterrâneas em 359 pontos na região de Thames. Segundo Worrall e Besien (2005); que utilizaram os dados de 187 destes pontos para avaliar a vulnerabilidade das águas subterrâneas da região à pesticidas, através de uma estimativa direta da presença ou ausência destes compostos, constataram que entre os principais pesticidas presentes nas águas subterrâneas, estavam a atrazina em 2.771 das 3.748 amostras, o diuron em 835 das 2942 amostras e a simazina em 2.428 das 3.748 amostras.

Um estudo realizado em áreas de vulnerabilidade das águas subterrâneas de Portugal, a fim de avaliar o impacto de práticas agrícolas sobre estes recursos hídricos, monitorou 42 pesticidas em 23 pontos a cada três meses, durante dois anos. Entre os agrotóxicos frequentemente detectados a níveis superiores aos permitidos pela União Europeia (EU) de 0,1 µg/L, estavam a atrazina e o seu subproduto desetilatrazina, o endosulfan, o sulfato de endosulfan; e 27% das amostras apresentavam valores superiores ao permitido para o conjunto de agrotóxicos na EU, que é de 0,5 µg/L (GONÇALVES, 2007).

No Brasil, poucos estudos foram conduzidos de forma abrangente para avaliar a presença de agrotóxicos nas águas subterrâneas. A recente portaria de potabilidade da água nº 2914 do Ministério da Saúde, publicada em 2011, exige apenas com pouquíssima frequência as análises de substâncias químicas que representam risco à saúde, da ordem de uma análise por semestre, com uma ressalva para agrotóxicos, na qual salienta um plano de amostragem que considere o uso desses na bacia hidrográfica do manancial de contribuição, bem como a sazonalidade das culturas agrícolas. Porém, sabe-se que não existem tais levantamentos de dados por parte das entidades responsáveis, e a portaria só contempla uma ínfima parte dos agrotóxicos comercializados (BRASIL, 2011).

¹RITTER, W. F. Pesticide contamination of ground water in the United States - A review. *J. Environ. Sci. Health, Part B*, v.25, p.1, 1990.

A maioria dos estudos realizados no Brasil sobre contaminação da água por agrotóxicos são recentes. Na região de Quitéria, no Rio Grande do Sul onde há diferentes tipos de produção agrícola, Caldas et al. (2010) encontraram na água subterrânea altos níveis de carbofurano e tebuconazol, e uma alta frequência de presença de clomazona. Em Plato de Neópolis no estado de Sergipe foi encontrado nas águas subterrâneas metil paration, bifentrina piraclostrobina azoxistrobina (FILHO; SANTOS; PEREIRA, 2010). No sul do estado do Mato Grosso foram encontrados nas águas subterrâneas metolacoloro, atrazina, flutriafol, β -endosulfan e seu metabolito sulfato de endosulfan (CASARA et al., 2012). Em áreas de cultivo de arroz irrigado, no sul do país, foram encontrados resíduos na água subterrânea de fipronil, imazetapir, clomazona, imazapic e quinclorac, em 87%, 42%, 23%, 19% e 2% do total das amostras monitoradas, respectivamente (SILVA et al., 2011). No centro-oeste do país, na região denominada Primavera do Leste, foram encontradas em poços profundos acetamiprida, aldicarb, carbendazin, carbofurano, diuron, imidacloprid, metomil e teflubenzurão (CARBO et al. 2008) e simazina, metribuzim, metolacoloro, trifluralina, atrazina, e dois metabólitos da atrazina, desisopropilatrizona (DIA) e desetilatrizona (DEA) (DORES et al., 2008).

Na região do município de Ribeirão Preto em águas subterrâneas de áreas de recarga do SAG, Cerdeira et al. (2005) encontraram simazina acima do limite permitido pela legislação brasileira, e Ballejo (2008) encontrou diuron e hexaninona nos poços de abastecimento publico da cidade que tem como contribuinte o mesmo manancial. Esses estudos apontam a necessidade de um monitoramento de maior frequência e abrangência na região com principal enfoque na saúde pública.

2.4 Agrotóxicos utilizados na cultura de cana-de-açúcar e o potencial de lixiviação das moléculas

Armas et al. (2005), realizaram o diagnóstico do uso de agrotóxicos na cultura de cana-de-açúcar e investigaram os valores de *Groundwater Ubiquity Score* - GUS, que avalia o potencial de lixiviação da molécula, e de *Leaching Index* – LEACH que descreve a mobilidade e o potencial de poluição de águas subterrâneas e superficiais, dos princípios ativos utilizados no cultivo, no estado de São Paulo. Glifosato, atrazina, ametrina, 2,4-D, metribuzim, diurom e acetocloro foram os mais consumidos no período do estudo, representando aproximadamente

85% do total. Além destes os autores avaliaram que outros herbicidas também são importantes para monitoramento dos corpos hídricos subterrâneos, como imazapir, pela grande frequência de uso e, sulfentrazone, trifloxissulfurom sódico, paraquate, tebuthiuron e imazapique, pela toxicidade e alta mobilidade.

Cerdeira et al. (2005) também realizaram o levantamento dos principais agrotóxicos utilizados no cultivo de cana-de-açúcar, mas em áreas de recarga do SAG na região de Ribeirão Preto; e atrazina, simazina, ametrina, tebuthiuron, diuron, 2,4-D, picloram e hexazinona foram acedidas como os principais herbicidas utilizados na região. Os autores também calcularam a tendência de lixiviação destas moléculas pelo CMLS- 94—“*Chemical Movement in Layered Soils*”; identificando que alguns destes compostos podem atingir as águas subterrâneas e recomendando um monitoramento rigoroso nestas áreas devido à presença de solos arenosos.

Segundo informação do maior revendedor da cidade de Ribeirão Preto

Com bases nesses trabalhos e dada às questões técnico-analíticas-financeiras para realização do estudo, verificou-se as possibilidades para a aplicação de um único método multi-resíduos que analisasse a maior gama de agrotóxicos dos recomendados para monitoramento pelos estudos, e assim identificou-se a possibilidade de análise da atrazina, ametrina, simazina, metribuzim, hexazinona, acetocloro, tebuthiuron, e do subproduto da atrazina, desetilatrazina (DEA) incluído no estudo pela sua alta persistência no ambiente e elevada toxicidade.

Junto as 7 maiores indústrias que controlam o mercado nacional de agrotóxicos (BAYER, DOW, DUPONT, NUFARM, SYNGENTA, MONSANTO, BASF) foi verificado a atual recomendação destes herbicidas para o cultivo de cana-de-açúcar, assim como no Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários (AGROFIT) do Ministério da Agricultura e as suas respectivas licenças para uso no território brasileiro (AGROFIT, 2012).

Para a verificação dos potenciais de mobilidade dos agrotóxicos no solo são necessárias informações sobre as propriedades físico-químicas dos princípios ativos que indicam características relevantes mesmo que individualmente. A solubilidade indica o valor máximo da substância que pode ser dissolvida em água a certa temperatura. A pressão de vapor é o valor referente à tendência de sua volatilização, tendo relação direta com a temperatura. O coeficiente de sorção normalizado pela fração de carbono orgânico do solo (K_{oc}) dá base ao estudo do potencial de lixiviação do agrotóxico, fornecendo importante informação referente à retenção na matéria orgânica. O tempo de meia-vida no solo representa o tempo em que cinquenta por cento

da quantidade total de moléculas aplicadas no solo leva para se dissipar (SILVA, 2004). Na Tabela 1 são apresentadas as propriedades físico-químicas dos agrotóxicos estudados e na Figura 3 são apresentadas as estruturas moleculares dos agrotóxicos selecionados.

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas dos agrotóxicos

Agrotóxico	Fórmula molecular	Grupo químico	CAS NUMBER	Massa Molar	$t_{(1/2)}$	Koc	Ws	Vp
Acetocloro	C ₁₄ H ₂₀ ClNO ₂	cloroacetanilida	34256-82-1	269,77	29	422	2,23.10 ²	3,73.10 ⁻³
Ametrina	C ₉ H ₁₇ N ₅ S	triazina	834-12-8	227,33	53,2	3,45	2,04.10 ²	3,65.10 ⁻⁴
Atrazina	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	triazina	1912-24-9	215,68	146	93	3,20.10 ¹	3,85.10 ⁻⁵
Diuron	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O	ureia	330-54-1	233,09	372	499	3,60.10 ¹	9,20.10 ⁻⁶
Hexazinona	C ₁₂ H ₂₀ NO ₄	triazinona	51235-04-2	252,31	90	53	3.3X10 ⁴	2,25.10 ⁻⁷
Metribuzim	C ₈ H ₁₄ N ₄ OS	triazinona	21087-64-9	214,29	140	106	1,03.10 ³	5,80.10 ⁻⁵
Simazina	C ₇ H ₁₂ ClN ₅	triazina	122-34-9	201,66	110	340	6,00.10 ⁰	2,95.10 ⁻⁶
Tebuthiuron	C ₉ H ₁₆ N ₄ OS	uréia	34014-18-1	228,31	1220	90	2,60.10 ³	2,67.10 ⁻⁴
Desetilatrastina	C ₆ H ₁₀ ClN ₅	triazina	6190-65-4	187,63	--	--	3,20.10 ³	9,30.10 ⁻⁵

* $t_{(1/2)}$ meia-vida no solo, em dias; Koc coeficiente de sorção normalizado pela fração de carbono orgânico do solo (L kg⁻¹); Ws solubilidade em água (mg L⁻¹); e VP pressão de vapor, em Mpa

Figura 3 - Fórmula molecular dos agrotóxicos estudados (ChemIDplus Lite, 2013)

O tebutiuron tem o maior tempo de meia-vida no solo, de 1220 dias, seguido pelo diuron com 372 dias, e pela atrazina, metribuzim, simazina, hexazinona respectivamente, que apresentam tempo de meia-vida no solo próximo a 100 dias. A hexazinona é a molécula mais solúvel em água dos princípios ativos selecionados para o estudo, seguida pela desetilatrizona (DEA), tebutiuron e metribuzim. A ametrina tem a menor retenção na matéria orgânica do solo segundo o valor de Koc e a hexazinona, metribuzim, tebutiuron e atrazina, apresentaram valores bastante inferiores de Koc comparados a simazina, diuron e acetocloro. Dentre as propriedades verificadas das substâncias, as moléculas de hexazinona, metribuzim, tebutiuron apresentaram as três principais características que determinam o potencial de lixiviação e contaminação das águas subterrâneas, elevado tempo de meia-vida no solo, altos valores de solubilidade em água e baixos valores de Koc, caracterizando-as como as moléculas de maior potencial de contaminação dos aquíferos do estudo segundo as propriedades físico-químicas estudadas (ChemIDplus Lite, 2013).

2.5 Toxicidade dos agrotóxicos estudados

No geral os agrotóxicos produzem diversos efeitos em intoxicações agudas, tais como: dores de cabeça, náuseas, vômitos, dificuldades respiratórias, fraqueza, salivação, cólicas abdominais, tremores e convulsões. Já nas intoxicações crônicas podem ocorrer perdas de peso, fraqueza, depressão, irritabilidade, insônia, anemia, dermatites, alterações hormonais, problemas imunológicos, efeitos de reprodução, vários tipos de câncer, doenças do fígado e dos rins, doenças respiratórias, entre outros efeitos (ARAUJO et al., 2007; LONDRES, 2012; PORTO; SOARES, 2012).

Os herbicidas triazínicos são compostos químicos derivados nitrogenados heterocíclicos, sendo compostos com moderada toxicidade, altamente persistentes no ambiente e perigosos aos organismos aquáticos, podendo contaminar os mananciais e águas subterrâneas. Os efeitos dos herbicidas triazínicos no desenvolvimento neuroendócrino e reprodutivo podem ser relevantes para os seres humanos, porque esses agrotóxicos podem interromper parte do sistema nervoso central (o eixo hipotálamo-hipófise-gonadal ou HPG), causando, potencialmente, alterações nos níveis de hormônio e atrasos no desenvolvimento, como demonstrado por testes realizados em ratos, sendo que estas foram as principais preocupações relacionadas aos efeitos toxicológicos da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) para regulamentar e avaliar as triazinas em alimentos, água potável, e os riscos residenciais (USEPA, 2006).

Estudos crônicos de atrazina e simazina e seus metabólitos comuns mostraram uma elevada incidência de tumores mamários somente em ratas, mas em outros estudos de exposição de cachorros e camundongos não foi detectado nenhuma relação desta exposição com o aparecimento de tumores (JOWA; HOWD, 2011).

O acetocloro é caracterizado como provável carcinógeno humano e é também um clastogênico humano podendo causar rupturas cromossômicas nos linfócitos, segundo testes in vitro. O acetocloro está classificado pela EFSA como nocivo a saúde, podendo gerar efeitos graves a saúde humana por exposições prolongadas por ingestão, como perda de peso e alterações histopatológicas; a toxicidade aguda é moderada e pode causar irritação a pele e vias respiratórias, estudos demonstraram também neurotoxicidade aguda em ratos. A ingestão diária aceitável (IDA) é de $0,0036 \text{ mg kg}^{-1}$ de peso corporal / dia, e a dose de referência é de $1,5 \text{ mg kg}^{-1}$.

¹ de peso corporal. Seus metabolitos também são considerados de importância toxicológica (EFSA, 2011).

O diuron tem baixa toxicidade aguda e em intoxicações subcrônicas e crônicas os principais alvos são os rins, sangue e bexiga, gerando danos nos eritrócitos resultando em anemia hemolítica e hematopoiese compensatória. Esta classificada pela USEPA como provável carcinógeno humano (USEPA, 2003).

O tebuthiuron tem moderada toxicidade aguda por via oral e nenhum tipo de toxicidade crônica identificada, este composto esta em reavaliação pela USEPA (USEPA, 1994b).

A toxicidade aguda da hexazinona é alta para os olhos, e é ligeiramente tóxico pela via oral e muito pouco toxica pela via dérmica e por inalação. Este composto também esta em reavaliação pela USEPA (USEPA, 1994a).

O metribuzim tem toxicidade aguda via oral considerada moderada (DL_{50} 322 mg kg⁻¹ de peso corporal) e toxicidade baixa via dérmica e por inalação. Quando a exposição é via oral os efeitos adversos observados são atrasos na ossificação com redução do peso corporal e o aumento da mortalidade de crias, constatado por um estudo multigeracional em ratos (EFSA, 2006).

2.6 Níveis de agrotóxicos permitidos em águas pela legislação brasileira

Os parâmetros de potabilidade são estabelecidos na Portaria 2914 do Ministério da Saúde que define os níveis máximos de agrotóxicos que podem estar contidos na água para abastecimento público (BRASIL, 2011). Porém esta legislação contempla apenas 3 dos agrotóxicos estudados a atrazina e simazina com valores máximos permitidos (VMP) de 2 µg L⁻¹ na água de consumo humano, e o diuron com VMP de 90 µg L⁻¹.

Já a resolução CONAMA 396 dispõe sobre os valores máximos permitidos de agrotóxicos nas águas subterrâneas, porém só contempla dois dos agrotóxicos escolhidos para o estudo, a atrazina com valor máximo permitido na água de 2 µg L⁻¹ para uso no consumo humano, para uso na dessedentação de animais de 5 µg L⁻¹ e para uso na irrigação de 10 µg L⁻¹; e a simazina com valor máximo permitido na água de 2 µg L⁻¹ para uso no consumo humano, na dessedentação de animais 10 µg L⁻¹ e na irrigação 0,5 µg L⁻¹ (BRASIL, 2008).

2.7 Análise de agrotóxicos por extração em fase sólida e cromatográfica gasosa

O monitoramento de agrotóxicos demanda técnicas analíticas cromatográficas de alta especificidade e custo, e por esse motivo não existe um monitoramento de rotina nos órgãos responsáveis pela gestão ambiental dos recursos hídricos no Brasil (COLLINS; BRAGA; BONATO, 2006).

A cromatografia é um método físico-químico de separação e está fundamentada na migração diferencial dos componentes de uma mistura, a qual ocorre devido a diferentes interações entre duas fases imiscíveis, a fase móvel e a fase estacionária. O alto poder de resolução torna a muito atrativa devido à possibilidade de detecção em escala de nano a pictogramas, sendo a cromatografia gasosa uma das técnicas analíticas mais utilizadas na detecção de agrotóxicos (COLLINS; BRAGA; BONATO, 2006).

Uma das etapas mais críticas envolvidas na análise de misturas de compostos químicos presentes em matrizes complexas, consiste na extração e no isolamento dos analitos de interesse, de forma que seja efetuada sua determinação qualitativa e quantitativa por intermédio de uma técnica analítica adequada. A extração visa à remoção do(s) analito(s) da matriz, enquanto a etapa de isolamento (clean-up) focaliza-se na eliminação de interferentes, na eluição troca-se o solvente para injeção no equipamento e concentra-se os analitos de interesse. Dentre as técnicas de extração normalmente utilizadas para concentrar analitos, destacam-se a extração líquido-líquido (LLE), a extração com fluido supercrítico (SFE), a extração em fase sólida (SPE) e, mais recentemente, a micro extração em fase sólida (SPME) e a microextração líquido-líquido (LANÇAS, 2004 a, b; CALDAS, 2011).

É comum, por exemplo, efetuar a extração por intermédio de solventes (extração líquido-líquido) e o posterior clean-up por meio de uma coluna de cromatografia líquida operando à pressão ambiente. Esses procedimentos são tediosos, de custo alto, introduzem grandes volumes de solventes orgânicos no ambiente, são de difícil automação e apresentam baixos níveis de repetibilidade/reprodutibilidade. Uma alternativa consolidada e bastante utilizada para contornar esses problemas tem sido a extração em fase sólida (SPE) (LANÇAS, 2004 b).

Do ponto de vista prático, a SPE em sua forma mais simples, pode ser descrita como uma cromatografia líquida, onde se usa uma pequena coluna aberta, denominada cartucho de extração,

que contém a fase sólida (o correspondente à fase estacionária em cromatografia). Na Figura 4 é ilustrado um exemplo típico de um cartucho para extração em fase sólida (SPE).

Figura 4 - Ilustração de um exemplo típico de um cartucho para extração em fase sólida (SPE) (LANÇAS, 2004 a)

A SPE é uma das técnicas de extração mais utilizadas. Nesta técnica, os analitos contidos numa matriz aquosa são extraídos, juntamente com os compostos interferentes, após passarem por um cartucho contendo sorvente. Um solvente seletivo é geralmente utilizado para remover os interferentes e então, outro solvente é usado para lavar os analitos de interesse.

Na SPE, após uma etapa de condicionamento, a solução contendo o analito é colocada no topo do cartucho e aspirada de forma a nele penetrar com aplicação de pequeno vácuo, drenando toda a fase líquida. O analito fica retido no cartucho e posteriormente é eluído com um pequeno volume de solvente, sendo coletado em concentração já apropriada para análise. Se houver contaminantes que possam interferir na análise, uma lavagem e/ou clean up precede a eluição (LANÇAS, 2004 a). Na Figura 5 são mostradas as etapas envolvidas na SPE.

Figura 5 - Etapas da extração em fase sólida (SPE) (CALDAS et al., 2011)

Apesar de a extração SPE apresentar vantagens com relação aos métodos mais clássicos, tais como praticidade e maior sensibilidade, esta técnica tem algumas limitações. Uma delas refere-se à etapa de dessorção do analito aprisionado no cartucho de SPE que requer geralmente, o uso de solventes tóxicos.

Segundo Thurman e Snaveley (2000), os discos de extração SPE têm algumas vantagens sobre cartuchos de SPE convencionais para amostras de grandes volumes; entre elas estão as possibilidades de serem operados com menores volumes de eluição e maiores taxas de fluxo devido ao tamanho reduzido das partículas do sorvente nos discos em comparação com os cartuchos como se observa na Figura 6; fazendo com que sejam menores os espaços vazios na fase sólida, consequentemente fazendo-se necessário menor quantidade de sorvente e proporcionando maior uniformidade ao SPE, que atenua a canalização da matriz e da fase móvel aumentando a eficiência, reduzindo assim o tempo necessário para extração, com alguma contribuição dada neste fator também pelo aumento da área superficial de contato oferecida pelos discos.

Figura 6 - Diferença entre o tamanho das partículas dos discos de SPE e dos cartuchos de SPE convencionais (THURMAN; SNAVELY, 2000)

Na cromatografia gasosa a grande limitação é a necessidade de que a amostra seja volátil ou estável termicamente, embora as amostras não voláteis ou instáveis possam ser derivadas quimicamente (DEGANI, CASS, VIEIRA 1998).

Em um sistema de análise de substâncias químicas, a validação tem por objetivo, principalmente, assegurar que o sistema funcione adequadamente dentro das condições de análise para as quais foi validado. Porém, embora a maioria das instituições responsáveis pela qualidade de dados gerados em laboratórios analíticos concorde sobre a necessidade de adoção de alguns critérios fundamentais para a validação de metodologia de análise, não há um sistema único de validação que atenda às exigências dos diferentes órgãos nacionais e internacionais de avaliação. LANÇAS (2004a) apresenta um estudo introdutório ao problema da validação de análises químicas, por intermédio da integração entre a validação da metodologia e da instrumentação, permitindo verificar a adequação do sistema como um todo.

Para desenvolvimento do método analítico via cromatografia em fase gasosa os seguintes parâmetros devem ser considerados: seletividade, linearidade, limite de detecção, limite de quantificação, intervalo, sensibilidade, limite de quantificação, precisão e exatidão (EURACHEM/CITAC, 2003; RIBANI et al., 2004).

Dores et al. (2006), analisaram **atrazina, desetilatrazina (DEA), metribuzim, simazina** por cromatografia gasosa (GC) com coluna DB-5 (5% fenil-95% polidimetilsiloxano) e detector de nitrogênio e fósforo (NPD), utilizando extração em fase sólida (SPE) com sorvente C18 e solvente acetato de etila para eluição dos analitos.

Armas et al. (2007), utilizaram um cromatógrafo em fase gasosa (GC) com coluna DB-5, equipado com detector de nitrogênio e fósforo (NPD) para detecção de **acetocloro**, utilizando o

solvente acetato de etila para eluição do analito. Konda e Pásztor (2001), utilizaram cartuchos de C18 na extração do acetocloro. Armas et al. (2007), também analisaram **ametrina** pelo mesmo método e Brondi e Lanças (2005) utilizaram cartuchos de C18 na extração de ametrina.

Ballejo (2008), analisou **hexazinona e diuron** também com GC-NPD e coluna capilar VF-5ms da mesma composição que as utilizadas por Armas et al. (2007) e Dores et al. (2006), 5% fenil-95% polidimetilsiloxano, embora de outra marca; a extração em fase sólida para esses analitos foi realizada com cartuchos de C18 por Ballejo (2008) e Brondi e Lanças (2005).

O método da USEPA 507 (1995), indica a análise de **tebuthiuron** também com GC-NPD e coluna DB-5; e Brondi e Lanças (2005), utilizaram cartuchos de C18 na extração do analito.

A sulfentrazone foi analisada por GC após extração em fase sólida por Martinez et al. (2008) e contém nitrogênio na composição de sua molécula o que possibilita a detecção por GC-TSD, mas devido a seu padrão analítico ter o custo muito mais elevado entre as substâncias de interesse decidiu-se por não incluir a análise da substância no estudo.

Dores et al. (2006), relataram baixa recuperação da desisopropilatrizona (DIA) pelo sorvente C18. Imazapir e imazapique não são voláteis, condição necessária para serem analisados diretamente por cromatografia gasosa, para isto seria necessário derivatizá-los interferindo na análise dos outros analitos de interesse. O paraquate necessita de sorvente específico para extração. Já o 2,4-D não é detectado por TSD devido a sua constituição molecular não possuir átomos de nitrogênio ou fósforo.

No método da USEPA 507 (1995), de análise de compostos nitrogenados e fosforados de agrotóxicos em amostras de água a substância trifenilfosfato é utilizada como padrão interno das análises cromatográficas, e com este intuito a molécula foi selecionada para o presente estudo como padrão interno tendo este método como uma das referências.

A partir desta revisão bibliográfica o GC-TSD e a extração por SPE de C18 foram as técnicas selecionadas para o presente estudo, devido a disponibilidade de equipamentos e as possibilidades oferecidas para se analisar a maioria dos agrotóxicos de interesse. Com os motivos apresentados acima relativos às dificuldades de se analisar o desisopropilatrizona, imazapir, imazapique, paraquate e 2,4-D pela técnica selecionada, as moléculas citadas não foram incluídas na pesquisa.

OBJETIVO

3. OBJETIVO

3.1 Objetivo Geral

Desenvolver uma método para avaliar a presença de agrotóxicos em águas subterrâneas, utilizados nas atividades agrícolas canavieiras sobre as áreas de recarga do Sistema aquífero Guarani da região de Ribeirão Preto – SP, com o enfoque da exposição à saúde humana e realizando determinações no período seco e chuvoso.

3.2 Objetivos específicos

- Identificar os agrotóxicos utilizados na cultura de cana-de-açúcar na região com potencial de lixiviação e ou com toxicidade elevada;
- Mapear os poços de captação de água na cidade de Ribeirão Preto agregando informações relevantes da região para estabelecimento dos pontos prioritários de coleta para este tipo de estudo;
- Desenvolver e validar um método multi-resíduos de extração em fase sólida e análise cromatográfica para os agrotóxicos atrazina, ametrina, simazina, metribuzim, hexazinona, acetocloro, tebuthiuron, e do subproduto da atrazina, desetilatraxina em amostras de água subterrânea;
- Verificar pontualmente nas águas do Sistema Aquífero Guarani durante o período chuvoso e seco a presença de agrotóxicos utilizados na cultura de cana-de-açúcar sobre as áreas de recarga e afloramento da cidade de Ribeirão Preto.

MATERIAIS E
MÉTODOS

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Tipo de estudo

Trata-se de um estudo descritivo exploratório, baseado no desenvolvimento de métodos quantitativos, que propõe a realização de coleta de amostras de águas subterrâneas para determinação de agrotóxicos utilizados nas atividades agrícolas canavieiras, sobre as áreas de recarga e afloramento do SAG, na região de Ribeirão Preto - SP, sendo este reservatório a fonte de abastecimento público da cidade.

4.2 Local de estudo

O estudo se dá em áreas de recarga e afloramento do SAG que tem um alto risco de contaminação das águas subterrâneas no estado de São Paulo; e importantes cidades deste, situadas nas áreas de recarga do reservatório são completamente ou parcialmente dependentes do recurso para seu abastecimento público. O estado também representa a maior parcela do total das áreas do SAG como esta classificação no Brasil segundo o mapa de risco de contaminação da água subterrânea nas áreas de recarga do aquífero Guarani em território brasileiro na Figura 7. Gomes, Filizola e Spadotto (2006), afirmam que a faixa de recarga do SAG da porção Centro-Norte do estado, que compreende os municípios de Franca, Batatais, Brodósqui, Altinópolis, Cajuru, Serrana, Ribeirão Preto, Cravinhos, São Simão e Luís Antônio, tem como cultura agrícola predominante a cana-de-açúcar e os solos desta região estão classificados como latossolosamítico (LVq) e neossolo quartzarênico (RQ) (IAC, 1991; MIKLÓS e GOMES, 1996).

Figura 7. Mapa de risco de contaminação da água subterrânea nas áreas de recarga do Sistema aquífero Guarani em território brasileiro (Adaptado de ARAUJO et al., 1997; por GOMES, FILIZOLA e SPADOTTO, 2006)

O caso mais emblemático é o município de Ribeirão Preto que é integralmente abastecido pelo recurso e consome capacidade superior a que pode ser recarregável, gerando níveis de deflexão no aquífero de 70 a 90 metros comparados aos níveis da década de 70; fato que tem gerado preocupações para o atendimento à demanda de água do município (AQUÍFERO GUARANI, 2009). O município também é intitulado como capital do agronegócio e possui como principal atividade econômica o cultivo da cana-de-açúcar, sendo o maior produtor mundial de açúcar e álcool. Sua população é estimada em mais de 600 mil habitantes e a cidade é polo regional do estado além de ser considerada uma das cidades mais ricas do país. Os recursos hídricos da cidade são geridos pelo Comitê de Bacias Hidrográficas do Pardo.

Na porção ocidental da cidade os arenitos confinam o SAG por uma camada de basalto impermeável, já a porção oriental aflora permitindo a recarga do aquífero pelas águas pluviais

como se observa na Figura 8, junto com o mapeamento do uso do solo e da localização dos poços particulares, representados por pontos roxos, e dos poços do Departamento de Água e Esgoto de Ribeirão Preto, representados por pontos amarelo de borda preta. O sentido do fluxo das águas subterrâneas parece ser de leste para oeste, das áreas de recarga para a cidade, com a existência de um cone de depressão dentro da área urbana (AQUÍFERO GUARANI, 2009).

Figura 8 – Mapeamento do SAG na região de Ribeirão Preto - SP (Adaptado de SÃO PAULO, 2004)

4.3 Materiais e equipamentos

Os materiais utilizados durante a coleta foram frascos de vidro âmbar de 1 litro, gelo artificial em gel reutilizável, caixa isotérmica, pHmetro portátil (pH-TEC) e termômetro (MINIPA-MV365).

Os padrões analíticos certificados das substâncias trifenilfosfato, atrazina, ametrina, simazina, hexazinona, metribuzim, tebuthiuron, e desetilatraxina, e os solventes metanol, acetona, acetato de etila grau HPLC foram obtidos com a Sigma-Aldrich (EUA). Os cilindros de gás de nitrogênio 4.6, de ar sintético 5.0 e de hidrogênio 4.5 foram obtidos com a White Martins (Brasil)

As vidrarias utilizadas na análise foram béqueres de 250 mL, 50 mL e 10 mL, balões volumétricos de 10 mL e de 1 litro e tubos de fundo cônico de 15 mL, os equipamentos utilizados foram pipetas automáticas de 1 a 10 µL, 10 a 100 µL, 20 a 200 µL, 100 a 1000 µL e de 1mL a 5 mL, vortex, cronômetro, Empore Disk C18, ENVI-Disk™ Holder da Supelco, bomba a vácuo Millipore, concentrador de amostra Caliper LifeScience Turbo Vap (LP, EUA), coluna capilar DB-5 (60 m x 0,25 mm x 0,25 µm de espessura de filme) e cromatógrafo gasoso Varian CP-3800 com Autosampler CP-8400 e detector termiônico específico.

Para análise espacial e georreferenciamento dos poços de abastecimento de água foi utilizado o programa ArcGis 10.1 da ESRI (EUA).

4.4 Amostragem

Optou-se pela coleta das amostras de água subterrânea a partir de poços do sistema público municipal de abastecimento de água do município de Ribeirão Preto. As análises destes poços são de grande relevância para a saúde pública regional, e por possuírem altas vazões, permitem que a coleta de água do aquífero seja realizada sem o procedimento de purga do poço facilitando a metodologia de coleta.

Dos cerca de 200 poços do sistema público de abastecimento de água pré-selecionou-se os poços dentro da área de recarga do SAG e com proximidade a áreas de cultivo de cana-de-açúcar. A partir destes definiu-se os pontos de coletas que representassem toda a área de interesse priorizando poços de menor nível estático e maior proximidade do cultivo de cana-de-açúcar.

Onze poços foram selecionados e na Tabela 2 apresentam-se as coordenadas e as principais informações de interesse para o estudo dos poços selecionados.

Tabela 2 – Pontos de coleta

Ponto	Nome	Nível estático (m)	Vazão (m³/h)	CoordUtm S km	CoordUtm L km
1	173 - São José II	71.51	207.96	765,050.00	21,400.00
2	114 - Recreio Internacional	53.56	43.24	765,350.00	21,803.00
3	169 - Pq. Lagos	64.41	230.41	765,386.41	21,480.97
4	213 - Pq. São Sebastião	67.6	240.09	765,506.00	2,050.00
5	149 - Palmares II	44.3	171.85	765,599.88	21,315.16
6	159 - Portinari II	47.7	88.43	765,739.66	21,531.33
7	167 - Ribeirão Verde I	15.77	62.59	766,060.56	21,466.67
8	219 - Antônio Palocci II	34.48	260.86	766,183.67	21,539.38
9	210 - Avelino Palma II	66.12	216.71	763,324.00	21,078.00
10	162 - Avelino Palma I	54.75	163.59	766,311.56	21,073.74
11	204 - Distrito Empresarial	59.84	73.01	766,486.14	20,939.44

Na Figura 9 é apresentado o perfil de chuvas mensal de Ribeirão Preto, construído a partir da média dos valores pluviométricos de agosto de 2004 a agosto de 2013. Esses índices caracterizam na região a estações seca, de abril a setembro/outubro e chuvosa, de outubro/novembro a março (CIIAGRO, 2014).

Figura 9 - Perfil pluviométrico mensal de Ribeirão Preto-SP, valor médio obtido no período de 2004 a 2013 (CIIAGRO. 2014)

Foram realizadas duas campanhas de coleta de dados, uma durante a estação chuvosa (janeiro) e outra na estação seca (junho). As amostras de água foram coletadas em cada poço selecionado para o estudo, armazenando-as em frascos âmbar de 1 litro, previamente lavados com solução detergente Extran sem fósforo 2% (v/v), metanol e acetona; sendo resfriadas em caixa isotérmica até a chegada ao Laboratório de Toxicologia Analítica Forense do Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, onde permaneceram armazenadas em geladeira a -4 °C até o tratamento da amostra. No momento da coleta também foi medido o pH e a temperatura da água coletada e na Figura 10 apresenta-se o registro do momento das coletas.

O período de 7 dias após a coleta foi considerado como tempo máximo adequado de armazenagem da amostra até a extração, conforme estabelecido para análise de pesticidas e orgânicos semi-voláteis pela tabela de manuseio de amostras da USEPA (2013); no entanto, todas as amostras foram extraídas com no máximo 3 dias.

Figura 10 – Imagens da coleta das amostras de água e medição de parâmetros físico-químicos

4.5 Análise de agrotóxicos

As vidrarias utilizadas no laboratório para análise de agrotóxicos foram lavadas com solução detergente sem fósforo 2% (v/v), em seguida, foram mantidas em solução de ácido nítrico 20% (v/v) por no mínimo 4h e enxaguadas exaustivamente com água, e uma última vez com água destilada, mantendo todo o material fechado até a sua utilização.

O tratamento das amostras e análises cromatográficas realizadas no Laboratório de Toxicologia Analítica Forense do Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto. Para isso, foi desenvolvido um método múlti-resíduos para a análise dos agrotóxicos atrazina, ametrina, simazina, metribuzim, acetocloro, tebuthiuron, hexazinona e do subproduto da atrazina, desetilatraxina; que consiste na extração em fase sólida por discos de sorvente C18 e na detecção e quantificação por cromatografia gasosa com detector termiônico específico (GC-TSD).

A análise qualitativa baseou-se nos tempos dos sinais gerados pelo detector conforme a passagem dos analitos no detector, ao qual se registra os tempos de retenções no equipamento das substâncias injetadas conjuntamente. A análise quantitativa foi configurada por curvas de calibração construídas a partir das áreas geradas pelos picos de amostras fortificadas em diferentes concentrações das substâncias

Os parâmetros que visam avaliar a confiabilidade e consistência de métodos analíticos foram revistos nas bibliografias ANVISA (2003), EURACHEM/CITAC (2003), Paschoal et al. (2008), Ribani et al. (2004) e USEPA (2012).

4.5.1 Preparo das soluções

Para o preparo das soluções estoques foram pesado 10 mg de cada um dos padrões de agrotóxicos e do padrão interno trifenilfosfato fornecidos pela Sigma Aldrich e diluídos separadamente em balão volumétrico de 10 mL com acetato de etila, homogeneizados através de agitação, obtendo-se uma solução individual de cada padrão analítico na concentração de 1000 µg/mL.

Dentro de um balão volumétrico de 10 mL foi pipetado 1,0 mL de cada solução estoque de 1000 µg/mL dos agrotóxicos completando até o menisco com acetato de etila, agitando para homogeneização, obtendo uma solução padrão de 100 µg/mL de todos os agrotóxicos. O mesmo procedimento foi realizado para o padrão interno (Trifenilfosfato) separadamente.

Para obtenção de uma solução de 10 µg/mL de todos os agrotóxicos foi pipetado dentro de um balão volumétrico de 10 mL um mL da solução de 100 µg/mL de todos os agrotóxicos completando com acetato de etila até o menisco, e agitando para homogeneização.

Todas as soluções padrões foram armazenadas a 4°C seladas com teflon e envoltas em papel alumínio para proteção contra a luz. A cada três meses foram refeitas novas soluções padrões.

4.5.2 Programação cromatográfica

Para análise cromatográfica foi utilizado cromatógrafo em fase gasosa CP3800 da Varian, equipado com detector termiônico específico (GC/TSD) e autosampler CP8400, utilizando-se uma coluna capilar DB-5 de 60 m de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno x 0,25 µm de espessura de fase estacionária e gás nitrogênio a um fluxo constante de 1,0 mL min⁻¹, ar sintético a 7 mL min⁻¹ e hidrogênio a 175 mL min⁻¹. As amostras foram injetadas em modo *splitless* com o

injetor mantido a 240 °C. O volume injetado foi de 1 µL; manteve-se o detector a 300 °C e a programação do forno iniciou em 120 °C com rampa de 20 °C min⁻¹ até atingir 150 °C permanecendo nesta temperatura por 2 min., seguindo a 3 °C min⁻¹ até 180 °C, seguida de rampa de 10 °C min⁻¹ até 240 °C com rampa final de 30 °C min⁻¹ até 300 °C permanecendo nesta temperatura por 6 minutos com tempo total da corrida cromatográfica de 27,5 minutos.

4.5.3 Preparo da amostra e extração de pesticidas em água

Para o preparo da amostra fixou-se o disco de extração C18 no *holder disk* conectando-o à bomba à vácuo. Adicionou-se 5 mL de metanol e deixou o disco embebido por um minuto, após ligou-se a bomba à pressão mínima e, sem deixar secar o metanol, mantendo apenas uma fina película do solvente, adicionou-se 10 mL de água ultrapura Milli-Q, em seguida novamente sem que o disco secasse foi passado 1 L da amostra (já adicionada de 5 µL da solução de 100 µg/mL do padrão interno) a pressão de 15 Hg, e fez-se o clean-up com 10 mL de água ultrapura Milli-Q após a passagem da amostras, deixando o vácuo ligado por mais 5 minutos a pressão de 20 Hg para secagem dos discos. Para eluição dos analitos utilizou-se 5 mL de acetato de etila deixado embebido por 1 minuto e em seguida foi ligada a bomba a pressão mínima por 30 segundos e aumentando a pressão para 5 Hg por mais 50 segundos, realizando este procedimento em duplicada. Foi evaporado o extrato no secador de amostras e ressuspendido em 200 µL de acetato de etila, injetando 1 µL no cromatógrafo em fase gasosa.

Foi adotado como tempo máximo adequado de armazenagem do extrato até a injeção no cromatógrafo, o período de 40 dias após a extração, conforme estabelecido para análise de pesticidas e orgânicos semi-voláteis pela tabela de manuseio de amostras da USEPA (2013); no entanto todas as amostras foram injetadas no cromatógrafo com no máximo de 3 dias após a extração.

Na Figura 11 é apresentado o esquema do método analítico, e na Figura 12, imagens da realização do procedimento.

Figura 11 - Esquema do procedimento analítico

Figura 12 - Imagens do procedimento de extração em fase sólida com discos SPE

4.5.4 Curva de calibração

Após o desenvolvimento do método de análise foi construída uma curva de calibração para cada analito em seis diferentes concentrações: 0,3 µg/L, 0,65 µg/L, 1,0 µg/L, 1,9 µg/L, 2,2 µg/L, 2,5 µg/L de água para o diuron (Diu), simazina (Smz) e metribuzim (Mtz); 0,1 µg/L, 0,3 µg/L, 0,65 µg/L, 1,0 µg/L, 1,4 µg/L, 1,9 µg/L de água para o tebuthiuron (Tebu); 0,3 µg/L, 0,65 µg/L, 1,0 µg/L, 1,4 µg/L, 1,9 µg/L, 2,5 µg/L de água para o desetilatrazina (Dst-Atz); 0,3 µg/L, 0,65 µg/L, 1,4 µg/L, 1,9 µg/L, 2,2 µg/L, 2,5 µg/L de água para a Atrazina (Atz); 0,1 µg/L, 0,3 µg/L, 1,0 µg/L, 1,9 µg/L, 2,2 µg/L, 2,5 µg/L de água para a ametrina (Amet); 0,1 µg/L, 0,3 µg/L, 0,65 µg/L, 1,0 µg/L, 1,9 µg/L, 2,2 µg/L de água para a hexazinona (Hexa).

Estabeleceu-se os controles de qualidade baixos (CQB), controles de qualidade médios (CQM) e controles de qualidade altos (CQA) para os analitos conforme a Figura 12.

Figura 12 - Controles de qualidade analítica aplicados ao método.

4.6 Validação do método

A validação de um método analítico se faz necessária para averiguar a qualidade dos resultados obtidos pela análise proposta. O objetivo é verificar se o método a ser aplicado apresentará resultados satisfatórios à aplicação que se propõe. Para a validação do método de análise de agrotóxicos em água orientou-se pelas recomendações da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) na resolução RE nº 899 de 29 de maio de 2003, e da US Environmental Protection Agency (EPA) através do Manual de Validação de Dados da Divisão de Gestão de Resíduos Perigosos de Ohio de 2012.

4.6.1 Seletividade

A seletividade de um método é a capacidade deste em quantificar os analitos com exatidão na amostra mesmo com a presença de substâncias interferentes. Para isto, foram selecionados possíveis interferentes que podem estar presentes em amostras de águas subterrâneas, dentre as moléculas que contém nitrogênio ou fósforo, dada a seletividade do detector TSD utilizado no método.

Foram adicionados em três amostras de controle qualidade baixa 1 µg dos padrões dos agrotóxicos diclorovós, diazinona, metil paration, fenitrothion, clorpirifós e acetocloro e da substância cafeína. O valor de quantificação do controle qualidade baixa não deve variar mais que 20% quando calculado na presença dos interferentes.

4.6.2 Linearidade

A linearidade demonstra que os resultados obtidos dentro de um intervalo específico é proporcional à concentração do analito na amostra. Para sua determinação foram analisadas em triplicata 6 concentrações diferentes com o objetivo de obter o coeficiente de determinação (R^2) de, no mínimo, igual a 0,99 (ANVISA, 2003).

4.6.3 Intervalo

O intervalo foi determinado pela amplitude analítica do método, a faixa de aplicação entre os limites de quantificação superior e inferior que apresentaram exatidão, precisão e linearidade adequadas (ANVISA, 2003).

4.6.4 Precisão

A aquisição de inúmeras repetições para a validação de parâmetros em métodos de análise ambiental geralmente está além do escopo e do orçamento da maioria dos estudos. Para isso a EPA criou um método de controle de qualidade de precisão analítica. A precisão pode ser determinada pela análise em duplicata de amostras independentes em diferentes níveis de concentração repetidamente sob condições estabelecidas (USEPA, 2012).

A medida de precisão é expressa como a diferença percentual relativa (RPD) entre os resultados de uma matriz fortificada e da duplicata da matriz fortificada na mesma concentração obtida através da equação 1. Para a determinação de alguns compostos orgânicos em água a EPA considera como aceitável em análises laboratoriais um RPD de até 20 %. Averiguaram-se os resultados deste parâmetro em seis níveis de fortificações diferentes distribuídas por toda a faixa de análise estabelecida para cada analito.

$$RPD = \left| \frac{C_1 - C_2}{\frac{C_1 + C_2}{2}} \right| \times 100 \quad (1)$$

C1 = A maior das concentrações obtida entre a fortificação inicial e a duplicata (concentração)

C2 = A menor das concentrações obtida entre a fortificação inicial e a duplicata (concentração)

4.6.5 Limite de detecção

O limite de detecção (LD) é a menor concentração do analito que pode ser detectada com certeza na amostra (ANVISA, 2003). Estabeleceu-se o LD pela análise dos analitos na matriz água em concentrações decrescentes, construídas por diluições sucessivas de soluções de concentrações conhecidas, até que se detectou a menor concentração que a resposta analítica da substância resultou na relação de um sinal ruído igual ou pouco maior que 3:1.

4.6.6 Limite inferior de quantificação (LIQ) e Limite superior de quantificação (LSQ)

O limite inferior de quantificação (LIQ) é a menor concentração que pode ser quantificada na amostra com exatidão e precisão aceitáveis. A relação sinal ruído deve ser superior a 10:1. (ANVISA, 2003).

O limite superior de quantificação é a maior concentração que pode ser quantificada na amostra com linearidade, exatidão e precisão aceitáveis, sendo o maior ponto da curva de calibração.

4.6.7 Exatidão

A exatidão é a proximidade dos resultados obtidos com os valores considerados reais. A exatidão geralmente é medida pelo percentual da razão da concentração média determinada na

amostra fortificada pela concentração teórica do analito adicionada na amostra. No geral os critérios de aceitação para este parâmetro são de valores percentuais de $= 100 \pm 25$ na análise de compostos orgânicos em água (USEPA, 2012). A recomendação da ANVISA (2003), para obtenção deste parâmetro é a análise de três níveis de fortificações alta, média e baixa das amostras, em triplicata, sendo calculado o resultado pela equação 2.

$$\text{Exatidão} = \frac{C1}{C2} \times 100 \quad (2)$$

Onde:

C1 = concentração média determinada na amostra fortificada,

C2 = concentração teórica adicionada.

4.6.8 Recuperação

A recuperação verifica a eficiência do método em extrair os analitos de um matriz. Valores de recuperação próximos a 100% são desejáveis, no entanto admitem-se valores menores se o método apresentar exatidão e precisão adequada para os analitos de interesse.

A recuperação foi determinada analisando os controles de qualidade baixo, médio e alto em duplicata e comparando com extratos de amostras isentas dos analitos fortificadas somente após a extração. Os padrões internos foram adicionados anteriormente às extrações nas duas situações. O cálculo da recuperação foi realizado em função da relação de área do padrão extraído e do não extraído.

4.6.9 Carry over

Este parâmetro tem o intuito de verificar se os analitos de uma análise tem a possibilidade de interferir na análise seguinte quando aplicado o mesmo método. Este parâmetro foi verificado

através da análise da matriz água livre dos analitos após a análise de uma amostra fortificada em uma concentração equivalente ao nível mais alto da curva de calibração.

4.7 Análise dos resultados das amostras

Os resultados obtidos foram discutidos com base na Portaria 2.914 do Ministério da Saúde de 2011 que estabelece o padrão de potabilidade da água, e com a resolução CONAMA 396 de 2008 que estabelece os parâmetros para a qualidade das águas subterrâneas; junto com a revisão da literatura sobre a toxicidade para à saúde humana dos níveis de poluentes encontrados na água subterrânea.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Diagnóstico da área e seleção dos poços de interesse para o estudo

A área selecionada para o desenvolvimento do estudo foi mapeada a partir de informações e *shapefiles* fornecidos pelo Departamento de Água e Energia (DAEE) do Estado de São Paulo e pela prefeitura municipal de Ribeirão Preto. O software utilizado para realizar a análise espacial da região foi o ArcGis 10.1 que permitiu georreferenciar os poços de abastecimento de água agregando informações e desenvolvendo o mapa temático para o estudo, possibilitando a seleção dos poços para coleta.

Em posse desses mapas foi nos permitido observar o local de afloramento do SAG na região (áreas dentro do traçado azul na Figura 13) que apresenta predominância na região leste da cidade, e a partir do mapeamento do uso solo observou-se a soberania de atividades agrícolas canavieiras sobre estas áreas (áreas em marrom na Figura 13, no entanto a tonalidade do marrom não representa a densidade da cultura agrícola, e sim a altimetria do terreno). Um *layer* com as informações de altimetria apresentada pela diferença de tonalidades foi criado possibilitando observar as regiões mais baixas de afloramento do SAG (nas cores marrom mais claras na Figura 13), que conseqüentemente tem maior infiltração das águas pluviais devida ao escoamento superficial.

Com as informações fornecidas pelo DAEE e pela DAERP georreferenciou-se todos os poços registrados em Ribeirão Preto, tanto particulares quanto públicos, inserindo-se as informações de localização, nível piezométrico e vazão as quais foram apresentadas visualmente em um *shape* específico. Construiu-se um mapa temático com os *shapes* criados e os obtidos juntos aos órgãos públicos, assim pode-se correlacionar as informações e observar os poços na região de recarga do SAG mais suscetíveis a contaminação por agrotóxicos; dada a proximidade dos poços com as áreas de cultivo de cana-de-açúcar, os menores níveis piezométricos que informam menores distâncias para a percolação das substâncias, e as suas localizações em regiões com menor altimetria que apresentam locais com maior infiltração de águas pluviais.

Optaram-se preferencialmente pelos poços de abastecimento público, pois são fechados com melhores condições de conservação e acesso, por possuírem elevada vazão tornando

desnecessária a purga, e também por representarem grande interesse para a saúde pública. Sendo assim obteve-se como produto final o mapa apresentado na Figura 14, com a definição dos pontos de coleta de água considerados mais suscetíveis à contaminação do SAG pelas atividades agrícolas canavieiras e de relevância para a saúde pública para o monitoramento de agrotóxicos nas áreas de recarga do SAG da cidade de Ribeirão Preto.

Figura 14 – Mapa dos pontos de coleta nos poços do SAG em Ribeirão Preto-SP (Adaptado de SÃO PAULO, 2004)

5.2 Seleção dos compostos de interesse para o estudo

Consultando o principal revendedor de agrotóxicos da cidade, obteve-se a informação sobre a proporção de venda dos princípios ativos utilizados no cultivo da cultura de cana-de-açúcar. Os herbicidas têm mais de 75% de participação nas vendas do ano de 2012, o glifosato com 23%, ametrina 11,91%, diuron 9,82%, hexazinona 9%, MSMA 7,44%, tebuthiuron 7,04%, ácido 2,4 D 4,68%, clomazona 1,9%, sulfentrazone 1,72%, trifluralina 1,66%; s-metolaclo 1,54%, amicarbazona 1,3%, picloran 1,13%, metribuzim 0,46%, dicloreto de paraquate 0,28%, imazapir 0,2%, mesotriona 0,17%, isoxaflutol 0,14%, imazapir 0,08%, flumioxazin 0,05% e com menos de 0,01% carfentrazone-etílico, halossulfurom-metílico, metsulfurom-metílico, flazassulfurom, trifloxissulfurom-sódico.

Os inseticidas tiveram cerca de 4% de participação das vendas do ano, imidacloprido com 1,69%, tiametoxam 1,12%, fipronil 0,65%, bifentrina 0,02%, e permetrina com menos de 0,01%. O maturadores cerca de 0,3%, etefom com 0,27% e com menos de 0,01% fluazifop-P-butílico, sulfometurom-metílico, trinexapaque-etílico. Já os nematicidas carbofurano tiveram 4,06 % e aldicarbe menos de 0,01%, assim como o fungicida triadimenol.

Segundo Armas et al. (2005) e Cerdeira et al. (2005), glifosato, atrazina, ametrina, ácido 2,4-D, metribuzim, acetocloro, simazina, tebuthiuron, diuron, picloran e hexazinona são os principais agrotóxicos consumidos pela cultura canavieira. Além destes compostos os autores avaliam que outros herbicidas também são importantes para monitoramento dos corpos hídricos subterrâneos, como imazapir, pela grande frequência de uso e, sulfentrazone, trifloxissulfurom sódico, paraquate, tebuthiuron e imazapir, pela toxicidade e alta mobilidade.

Considerando às questões técnico-analíticas-financeiras para realização do estudo, identificou-se através de revisão bibliográfica específica a possibilidade de aplicação de um único método multi-resíduos para analisar os agrotóxicos atrazina, ametrina, simazina, metribuzim, hexazinona, acetocloro, tebuthiuron, e o subproduto da atrazina, desetilatraxina, através da extração em fase sólida por disco de SPE com C18 e eluição com solvente acetato de etila, realizando a detecção por cromatografia gasosa com coluna DB-5, acoplado de detector termiônico específico de nitrogênio e fósforo (TSD).

Através do Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários (AGROFIT) do Ministério da Agricultura, confirmou-se sobre a atual recomendação e respectivas licenças de utilização no

cultivo de cana-de-açúcar dos herbicidas atrazina, ametrina, simazina, metribuzim, hexazinona, acetocloro, tebuthiuron selecionados para a pesquisa. Os agrotóxicos imazapir, picloran, imazapique, paraquate e 2,4-D não foram incluídos no estudo pelas dificuldades apresentadas pela técnica analítica escolhida em analisar tais moléculas, e o trifloxissulfurom-sódico e a sulfentrazone pela baixíssima utilização relatada pelo fornecedor regional e pelo elevado preço do padrão analítico respectivamente.

No entanto, considera-se que as seguintes moléculas usualmente empregadas no cultivo de cana-de-açúcar, glifosato, atrazina, ametrina, 2,4-D, metribuzim, diuron, acetocloro, imazapir, sulfentrazone, trifloxissulfurom sódico, paraquate, tebuthiuron, imazapique, simazina, hexazinona, MSMA, carbofurano, s-metolacoloro, imidacloprido, trifluralina, s-metolacoloro, amicarbazona, picloran, tiametoxam e clomazona, têm importante relevância para a saúde ambiental regional na avaliação da qualidade das águas subterrâneas, seja pela sua elevada utilização no cultivo da cultura, e ou pela sua considerada toxicidade, e ou pelo seu potencial de lixiviação; assim como, os subprodutos das moléculas citadas quando apresentarem alguma destas características, como por exemplo a desetilatrazina subproduto da atrazina, dada sua alta persistência no ambiente, e elevada toxicidade.

5.3 Desenvolvimento da metodologia de análise de agrotóxicos

Os cromatogramas das Figuras de 15 a 22 apresentam a identificação dos picos dos analitos e seus respectivos tempo de retenção nas condições cromatográficas estabelecidas. Para a plena separação dos analitos foram testadas diferentes condições cromatográficas através da mudança das temperaturas do injetor, do detector e da programação do forno. No entanto, somente através da mudança de coluna de 20 metros por outra de comprimento de 60 metros e mesma fase estacionária DB-5, foi possível a plena separação dos analitos simazina e atrazina no cromatograma. Após a otimização das condições cromatográficas obteve-se uma boa separação dos analitos de interesse com uma corrida cromatográfica de 28 minutos.

Figura 15 – Cromatograma da análise de uma solução de diuron 20 $\mu\text{g/mL}$.

Figura 16 – Cromatograma da análise de uma solução de tebuthiuron 20 $\mu\text{g/mL}$.

Figura 17 – Cromatograma da análise de uma solução de desetilatrazina 20 µg/mL.

Figura 18 – Cromatograma da análise de uma solução de simazina de 20 µg/mL.

Figura 19 – Cromatograma da análise de uma solução de atrazina de 20 µg/mL.

Figura 20 – Cromatograma da análise de uma solução de metribuzim de 20 µg/mL.

Figura 21 – Cromatograma da análise de uma solução de ametrina de 20 $\mu\text{g/mL}$.

Figura 22 – Cromatograma da análise de uma solução de hexazinona de 20 $\mu\text{g/mL}$.

Foram testados dois diferentes discos de extração, o Envi-disk e o Empore disk. O Envi-disk apresentou maior permeabilidade para a extração das amostras de água, e o Empore disk também apresentou permeabilidade adequada para a extração de amostras de águas subterrâneas obtidas dos poços de abastecimento público selecionados para o estudo. O Empore disk foi selecionado para o estudo por obter maior recuperação do analito desetilatrizona, como se pode observar na Figura 22, que apresenta a sobreposição dos cromatogramas gerados pela análise dos

extratos produzidos pelos diferentes discos, na qual podemos observar a diferença significativa dos sinais analíticos gerados.

Figura 23 - Comparação da extração dos analitos entre os discos de C18 Empore e Envi-disk.

O emprego de discos de SPE possibilitou a passagem das amostras de 1 litro de água subterrânea com fluidez em aproximadamente 13 min, a uma taxa de cerca de 75 mL/min. sem que ocorresse entupimentos.

Com o objetivo de se alcançar baixos limites de detecção da ordem de dezenas de nanogramas por litro, calculou-se que o volume de ressuspensão dos analitos após a extração seria de aproximadamente 200 μ L de acetato de etila, verificando-se empiricamente a efetividade de extração e análise com este volume de ressuspensão.

Na Figura 23 é apresentado o cromatograma de uma água fortificada com todos os analitos em concentração de 2,2 μ g/L, mais o padrão interno, demonstrando a plena separação dos analitos e os seus respectivos tempos de retenção.

Figura 24 – Cromatograma de uma água fortificada com todos os analitos em 2,2µg/L e P.I

O analito diuron apresentou o tempo de retenção de 8,95 min., o tebuthiuron de 13,87 min., o desetilatrizona de 17,26 min., a simazina de 18,83 min., a atrazina de 19,02 min., o metribuzim de 21,07 min., a ametrina de 21,40 min. e a hexazinona de 26,67 min.

5.4 Validação da metodologia

O agrotóxico acetocloro selecionado para o estudo inicialmente, foi excluído da pesquisa por apresentar resultados insatisfatórios para a validação da análise da molécula pelo método proposto. Todos os outros analitos selecionados para o estudo apresentaram resultados dentro dos critérios de validação estabelecidos quanto aos parâmetros averiguados, demonstrando que a técnica desenvolvida e aplicada é capaz de analisar as substâncias de interesse na matriz selecionada para o estudo, a água subterrânea das áreas de recarga do SAG.

5.4.1 Limites de detecção e limites de quantificação

Os limites de detecção (LD) obtidos através do método de diluições sucessivas para os analitos diuron, tebuthiuron, desetilatrizona, metribuzim e hexazinona foram de 0,05µg/L e de

0,01µg/L para a simazina, atrazina e ametrina. Na Tabela 3 são apresentados os resultados para os LDs e limites inferiores de quantificação (LIQ) e limites superiores de quantificação (LSQ) do método desenvolvido.

Os LIQ foram estabelecidos a partir das concentrações que apresentaram sinal analítico com a relação sinal/ruído maior que 10 e obtiveram precisão e exatidão adequada aos critérios de validação. Para o diuron, desetilatrastina, simazina, atrazina e metribuzim obtiveram-se os limites inferiores de quantificação de 0,3µg/L; e para o tebuthiuron, ametrina e hexazinona obtiveram-se os limites inferiores de quantificação de 0,1µg/L.

Os LSQ obtidos para a maioria do analitos foi de 2,5µg/L, apenas o tebuthiuron que obteve LSQ de 1,9µg/L e a hexazinona de 2,2µg/L.

Tabela 3 – Limites de detecção e de quantificação por analitos

Analito	LD (µg/L)	LIQ (µg/L)	LSQ (µg/L)
Diuron	0,05	0,3	2,5
Tebuthiuron	0,05	0,1	1,9
Desetilatrastina	0,05	0,3	2,5
Simazina	0,01	0,3	2,5
Atrazina	0,01	0,3	2,5
Metribuzim	0,05	0,3	2,5
Ametrina	0,01	0,1	2,5
Hexazinona	0,05	0,1	2,2

Os LDs obtidos estiveram entre 0,01 e 0,05 µg/L em consonância, próximos ou menores que os estudos de Dores et. al (2006) que obteve os LDs entre 0,023 e 0,088 µg/L para simazina, metribuzim, atrazina e desetilatrastina, de Ballejo (2008) que obteve os LDs de 0,1 µg/L para o diuron e 0,01 µg/L para hexazinona, e de Brondi e Lanças (2005) que obtiveram os LDs de 10 µg/L e 30 µg/L para tebuthiuron e ametrina respectivamente.

Os LIQs estiveram entre 0,1 e 0,3 µg/L em consonância, próximos ou menores que os estudos de Dores et. al (2006) que obteve os LIQs entre 0,05 e 0,21 µg/L para simazina, metribuzim, atrazina e para desetilatrastina, de Ballejo (2008) que obteve os LIQs de 0,5 µg/L para o diuron e 0,05 µg/L para hexazinona, e de Brondi e Lanças (2005) que obtiveram os LIQs de 35 µg/L e 100 µg/L para tebuthiuron e ametrina, respectivamente.

5.4.2 Linearidade

Para a avaliação do parâmetro linearidade na matriz de estudo, analisou-se seis níveis de concentração dentro de uma faixa de aplicação que atendesse a legislação brasileira de potabilidade de água, a qual estabelece para alguns dos agrotóxicos do estudo o valor máximo permitido de 2µg/L, e que se aproxima do estabelecido como valor máximo permitido pela União Europeia, no caso 0,1µg/L para cada agrotóxico individualmente e 0,5µg/L para a soma de agrotóxicos presentes.

Todas as curvas de calibração dos analitos obtiveram coeficiente de correlação maior que 0,99. Para o tebuthiuron a faixa de linearidade estabelecida para aplicação do método foi de 0,1µg/L à 1,9µg/L, para a hexazinona foi de 0,1µg/L à 2,2µg/L, para a ametrina foi de 0,1µg/L à 2,5µg/L e para o diuron, a desetilatrazina, a simazina, a atrazina e o metribuzim a faixa linearidade foi de 0,3µg/L a 2,5µg/L.

As Figuras de 25 a 32 apresentam as curvas de calibração e as respectivas equações de regressão linear que possibilitam calcular a concentração dos analitos nas amostras analisadas ao apresentarem sinais analíticos nos respectivos tempos de retenção das substâncias de interesse. O eixo Y representa a razão entre a área do analito pela área do padrão interno (AP/ Ap int.) e o eixo X a concentração do analito na amostra em µg/L.

Figura 25 - Curva de calibração e a equação de regressão linear para o diuron

Figura 26 - curva de calibração e a equação de regressão linear para o tebuthiuron

Figura 27 - Curva de calibração e a equação de regressão linear para a desetilatrazina

Figura 28 - Curva de calibração e a equação de regressão linear para a atrazina

Figura 29 - Curva de calibração e a equação de regressão linear para a simazina

Figura 30 - Curva de calibração e a equação de regressão linear para o metribuzim

Figura 31 - Curva de calibração e a equação de regressão linear para a ametrina

Figura 32 - Curva de calibração e a equação de regressão linear para a hexazinona

5.4.3 Exatidão

Os resultados obtidos para exatidão apresentaram valores de 80,38 a 113,65 % e ficaram dentro dos critérios de validação sugeridos pela EPA, na análise de alguns compostos orgânicos em água quanto a este parâmetro, que são de valores percentuais de $\pm 25\%$. Os controles de qualidade baixa concentração (CQB), média concentração (CQM) e alta concentração (CQA) foram estabelecidos conforme as recomendações da ANVISA, sendo o CQB $\leq$ três x LIQ, o CQM de aproximadamente a média entre CQB e CQA, e o CQA: 75 a 90% da maior concentração da curva de calibração, analisando-se todos em triplicata. Os resultados para exatidão são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Exatidão obtida pela análise dos Controles de Qualidade dos analitos.

Analito	CQB	CQM	CQA
Diuron	96,10	97,41	90,64
Tebuthiurum	92,94	103,32	92,15
Desetilatrazina	100,83	80,38	113,65
Simazina	105,65	88,11	101,22
Atrazina	109,59	94,93	101,43
Metribuzim	97,12	84,29	104,20
Ametrina	98,64	109,84	101,03
Hexazinona	100,78	98,16	100,24

5.4.4 Precisão

A precisão do método foi determinada pela análise em duplicata de seis níveis de fortificação dentro da faixa de aplicação do método através da obtenção da diferença percentual relativa (RPD) entre uma matriz fortificada e a duplicata da matriz fortificada. Os valores encontrados variaram entre 0,02 e 17,84% e atenderam os critérios de validação sugeridos pela EPA que considera aceitáveis valores de RPD de até 20%. Os resultados para precisão são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Valores de precisão obtidos para o método aplicado.

Analito	1º Nível	2º Nível	3º Nível	4º Nível	5º Nível	6º Nível
Diuron	1,94	6,47	8,71	1,21	0,77	0,93
Tebuthiurum	14,23	2,31	2,91	17,90	5,89	12,82
Desetilatrazina	14,81	0,97	9,10	4,79	15,41	9,37
Simazina	13,40	0,13	4,66	17,84	0,83	7,66
Atrazina	3,34	4,31	9,81	7,86	3,09	2,15
Metribuzim	1,65	16,10	10,84	16,01	7,86	3,80
Ametrina	6,42	2,16	1,42	16,81	7,93	8,15
Hexazinona	4,63	0,02	8,45	2,52	9,45	1,05

5.4.5 Recuperação

As recuperações obtidas para cada controle de qualidade estão apresentadas na Tabela 6, o subproduto da atrazina, desetilatraxina teve baixa recuperação entre 17,54 a 18,37% esses valores de recuperações devem-se principalmente às características hidrofílicas da molécula. O metribuzim teve recuperação de 39,80 a 46,57%, todos os outros analitos apresentaram valores de recuperação entre 73,16 a 102,12%.

Tabela 6 – Recuperação dos analitos para os três níveis de controles de qualidade

Analitos	CQB	CQM	CQA
Diuron	91,13	89,74	94,84
Tebuthiuron	102,41	94,21	96,16
Desetilatraxina	18,37	17,81	17,54
Simazina	83,46	73,16	75,44
Atrazina	100,37	80,51	97,98
Metribuzim	46,16	39,80	46,57
Ametrina	98,77	94,03	102,12
Hexazinona	80,10	97,63	89,48

5.4.6 Seletividade

O método obteve boa seletividade para os interferentes analisados conforme são apresentadas as concentrações determinadas dos analitos na análise do CQB na presença dos interferentes investigados pela Tabela 7. No entanto a ametrina apresentou o valor de 0,39 µg/L variando a concentração em 29,93 % em relação ao CQB de 0,3µg/L, ficando acima do limite máximo estipulado de 20%, provavelmente devido ao sinal analítico gerado pela molécula metil paration que exerce influência na linha de base do tempo de retenção da ametrina, através de efeito de cauda gerada pelo seu pico.

Tabela 7 – Concentrações obtidas na análise do CQB na presença dos interferentes.

Analito CQB	DIU 0,65µg/L	TEBU 0,3µg/L	DST-A 0,65µg/L	SMZ 0,65µg/L	ATZ 0,65µg/L	MTZ 0,65µg/L	AMT 0,3µg/L	HXZ 0,3µg/L
Concentração detectada (µg/L)	0,61	0,30	0,55	0,59	0,66	0,69	0,39	0,32

5.4.7 Carry over

Nenhum dos analitos apresentou *carry over* após a injeção da matriz fortificada com a maior concentração da faixa de aplicação do método.

5.5 Coleta no período chuvoso

A amostragem iniciou-se no ponto de coleta de localização geográfica mais ao sul dos pontos selecionados seguindo ao norte e o resultado do pH demonstrou uma tendência decrescente, quanto mais ao norte estava localizado o ponto de coleta.

A temperatura das amostras verificadas apresentou valores de aproximadamente 25°C com variação máxima de 0,8°C para todos os pontos de coleta conforme a tabela 8; apenas no ponto de coleta 7 a temperatura da água apresentou o valor de 27,3°C.

Nos pontos de coleta 2 e 3 o método detectou a presença do agrotóxico metribuzim (MTB) em concentração abaixo do limite inferior de quantificação. Na Figura 33 do cromatograma da amostra coletada no ponto 3 observar-se a identificação do analito. Apesar da concentração do metribuzim presente nas amostras não estar dentro da faixa de quantificação do método, estima-se que ela seja igual ou maior que o limite de detecção do método para a molécula, 0,05 µg/L, e menor que o limite inferior de quantificação 0,3 µg/L.

Tabela 8 - Temperatura e pH das amostras coletadas no período chuvoso de 2014.

Ponto de Coleta	Temperatura (°C)	pH
1 - São José II	25,3	6,8
2 - Recreio Internacional	25,2	6,1
3 - Pq. Lagos	25,6	6,0
4 - Pq. São Sebastião	24,7	5,7
5 - Palmares II	25,5	5,4
6 - Portinari II	24,9	5,5
7 - Ribeirão Verde I	27,3	5,8
8 - Antônio Palocci II	25,3	5,3
9 - Avelino Palma II	25,1	5,2
10 - Avelino Palma I	25,0	4,5
11 - Distrito Empresarial	25,8	4,9

Figura 33 - Cromatograma da amostra do ponto de coleta 3 do período chuvoso.

O metribuzim é um dos analitos que apresenta características que indicam um considerável potencial de lixiviação, como a solubilidade em água de $1,03 \cdot 10^3$ mg/L e baixo valor de Koc, tendo ainda uma persistência considerável no solo, apresentando um tempo de meia-vida de 140 dias (CHEMIDPLUS LITE, 2013).

Quando ingerido o metribuzim, o indivíduo pode apresentar efeitos adversos como atrasos na ossificação com redução do peso corporal; e em estudos realizados com ratos a exposição à substância demonstrou o aumento da mortalidade das crias da próxima geração

(EFSA, 2006). Embora a molécula tenha sido detectada em algumas amostras de água do estudo, não se pode afirmar que a quantidade encontrada possa induzir algum efeito adverso na população abastecida pela água. Contudo, se reconhece que a água de consumo torna-se para a população mais uma via de exposição à molécula, ressaltando a necessidade contínua da avaliação dos níveis de agrotóxicos pelos órgãos fiscalizadores.

5.6 Coleta período seco

O pH das amostras ficaram entre 4,09 a 5,75 demonstrando uma tendência ácida como característica do SAG na região. Das 11 amostras analisadas, seis apresentaram pH na faixa de 4, sendo esta uma característica das águas do SAG conforme apresentado na tabela 9, estando 6 amostras com pH na faixa de 4.

As temperaturas das amostras estavam entre 24°C e 24,9°C, com exceção do último ponto de coleta que apresentou a temperatura de 26,4° C. Talvez a temperatura da amostra do último ponto de coleta, número 11, esteja mais alta que as outras, já que se iniciaram as coletas as 8:00 AM terminando as 11:30 AM e este ponto foi o último a ser coletado, horário em que a temperatura ambiente era a mais alta.

Tabela 9 - Temperatura e pH das amostras coletadas no período seco de 2014.

Ponto de Coleta	Temperatura (°C)	pH
1 - São José II	24,3	4,57
2 - Recreio Internacional	24,2	4,09
3 - Pq. Lagos	24,8	5,75
4 - Pq. São Sebastião	24,0	4,36
5 - Palmares II	24,9	4,59
6 - Portinari II	24,1	4,53
7 - Ribeirão Verde I	24,2	5,51
8 - Antônio Palocci II	24,8	5,11
9 - Avelino Palma II	24,6	5,09
10 - Avelino Palma I	24,5	4,54
11 - Distrito Empresarial	26,4	5,18

Após as análises das amostras não foram detectadas nenhuma das moléculas de agrotóxicos de análise validadas para o estudo. No entanto, no período seco avaliou-se a presença nas amostras dos possíveis interferentes utilizados para a validação do parâmetro seletividade do estudo, e as amostras dos pontos de coleta 2 e 10 apresentaram a presença de picos nos tempos de retenção característicos dos agrotóxicos organofosforados diazinona e fenitrothionna respectivamente, com uma relação sinal ruído maior que 3:1.

Neste momento não se pode verificar a concentração destas moléculas na água, sendo necessária para isto a validação do método também para estes compostos. No entanto, pode se constatar a presença dos princípios ativos diazinona e fenitrothionna nas amostras de água através de seus picos característicos, conforme os tempos de retenções das moléculas na análise cromatográfica.

Na Figura 34 tem-se o cromatograma da análise da amostra de água do ponto de coleta 2, no qual se pode verificar o pico característico da diazinona. Na Figura 35 o cromatograma do ponto de coleta 10 que apresentou a presença do agrotóxico fenitrothionna. E o cromatograma da Figura 36 é a análise da solução padrão somente com os agrotóxicos organofosforados, na qual se apresentam os respectivos tempos de retenção das moléculas.

Figura 34 - Cromatograma da amostra do ponto de coleta 2 do período seco.

Figura 35 - Cromatograma da amostra do ponto de coleta 10 do período seco.

Figura 36 - Cromatograma de uma solução de 20 µg/mL dos padrões de organofosforados.

Com a detecção e separação de agrotóxicos também não incluídos na validação desta pesquisa, porém com possibilidades de inclusão no método desenvolvido, sugere-se o monitoramento contínuo dos princípios ativos nos pontos de coleta selecionados do SAG, avaliando-se a possibilidade de validação destas e outras mais moléculas de agrotóxicos consideradas de relevância pelo estudo; como a sulfentrazone, trifloxissulfuom sódico, carbofurano, s-metolacloro, imidacloprido, trifluralina, amicarbazona, picloran, tiametoxam e clomazona. Esses princípios ativos também são utilizados no cultivo de cana-de-açúcar e possuem na sua composição química moléculas de nitrogênio ou fósforo, apresentando sensibilidade ao detector TSD.

As análises de água das áreas de recarga do SAG realizadas no período seco e chuvoso pelo estudo não representam o impacto real do uso de agrotóxicos pelas atividades canavieiras sobre a qualidade das águas do SAG na região, pois se tratam de análises pontuais, embora seja bem distribuída espacialmente sobre as áreas sensíveis do aquífero e verifique uma considerável variedade de moléculas utilizadas no principal cultivo e uso do solo da região.

Para uma avaliação ambiental completa do impacto do uso de agrotóxicos, na qualidade da água do SAG na região, é necessário um monitoramento de rotina nos poços de abastecimento de água selecionados, com a verificação do maior número de substâncias químicas possíveis utilizadas como agrotóxicos pela cultura agrícola da cana-de-açúcar, assim como se faz necessário também à análise de subprodutos destas moléculas, quando apresentarem alta persistência no ambiente, ou elevada toxicidade, ou grande utilização na região, ou considerável potencial de lixiviação.

Logo, são necessários esforços e investimento governamental nas instituições públicas de pesquisa, controle, fiscalização e monitoramento ambiental, com a modernização de uma rede de monitoramento a partir de equipes treinadas e capacitadas, com infraestruturas de laboratórios e de coleta adequadas, permitindo um bom planejamento e execução de um plano de monitoramento das águas subterrâneas.

CONCLUSÃO

6 CONCLUSÃO

O estudo verificou que as moléculas usualmente empregadas no cultivo de cana-de-açúcar com importante relevância para a saúde ambiental regional na avaliação da qualidade das águas subterrâneas são o glifosato, atrazina, ametrina, 2,4-D, metribuzim, diuron, acetocloro, imazapir, sulfentrazone, trifloxissulfurom sódico, paraquate, tebuthiuron, imazapique, simazina, hexazinona, MSMA, carbofurano, s-metolacoloro, imidacloprido, trifluralina, amicarbazona, picloran, tiametoxam e clomazona, assim como os subprodutos das moléculas citadas quando apresentarem considerada toxicidade e ou alta persistência no ambiente e ou alto potencial de lixiviação.

Os poços de abastecimento de água do Departamento de Água e Esgoto de Ribeirão Preto nos bairros São José, Recreio Internacional, Pq. Lagos, Pq. São Sebastião, Palmares, Portinari, Ribeirão Verde, Antônio Palocci, Avelino Palma II, Avelino Palma I e Distrito Empresarial são os pontos de coleta prioritários para amostragem das águas subterrâneas das áreas de recarga do SAG na cidade de Ribeirão Preto.

O método proposto desenvolvido para análise dos agrotóxicos atrazina, ametrina, simazina, metribuzim, hexazinona, tebuthiuron, e do subproduto da atrazina, desetilatraxina (DEA) em amostras de água subterrânea permite quantificar os analitos com precisão, exatidão, sensibilidade e eficiência satisfatórias para ser empregado em análises de rotina de monitoramento.

As amostras de água subterrânea da área de recarga do SAG apresentam tendência a serem ácidas. No período chuvoso foi identificada a presença de traços de metribuzim em duas amostras e no período seco foi detectada em dois pontos de coleta a presença dos agrotóxicos organofosforados utilizados na análise de interferentes de validação do método, os agrotóxicos diazinona e fenitrotona.

Para uma avaliação concreta do impacto dos agrotóxicos utilizados em atividades agrícolas canavieiras na qualidade das águas subterrâneas do SAG da região, faz-se necessário um monitoramento contínuo e frequente nos poços selecionados com a avaliação da maioria das moléculas indicadas pelo estudo e dos seus subprodutos de importância ambiental.

REFERÊNCIAS

7 REFERÊNCIAS

- AGROFIT. Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários. Disponível em: http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons. Acesso em: 05 jun. 2012.
- ANVISA - AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA)**. Relatório de Atividades de 2010. Brasília, DF, 2011
- ANVISA - AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução RE nº 899, 29 de maio de 2003. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/legis>. Acesso em: 05 fev. 2013.
- ANVISA - AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Seminário volta a discutir mercado de agrotóxicos em 2012. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/content/anvisa+portal/anvisa/sala+de+imprensa/menu+-+noticias+anos/2012+noticias/seminario+volta+a+discutir+mercado+de+agrotoxicos+em+2012>. Acesso em: 31 Jan. 2013.
- AQUIFERO GUARANI. PROGRAMA ESTRATÉGICO DE AÇÃO. **Projeto Sistema aquífero Guarani. Símbolo da união e cooperação de quatro países**. 2009.
- ARAUJO, A. J. et al. Exposição múltipla a agrotóxicos e efeitos à saúde: estudo transversal em amostra de 102 trabalhadores rurais. **Ciência & Saúde Coletiva**, Nova Friburgo, v. 12, n. 1, p. 115-130, 2007.
- ARMAS, E. D.; MONTEIRO, R. T. R.; AMÂNCIO, A. V.; CORREA, R. M. L.; GNERCIO, M.A. Uso de agrotóxicos em cana-de-açúcar na bacia do rio Corumbataí e o risco da poluição hídrica. **Química Nova**, v. 28, n. 6, p. 975-982, 2005.
- ARMAS, E. D.; MONTEIRO, R. T. R.; ANTUNES, P. A.; SANTOS, M. A. P. F.; CAMARGO P. B.; ABAKERLI R. B. Diagnóstico espaço-temporal da ocorrência de herbicidas nas águas superficiais e sedimentos do rio Corumbataí e principais afluentes. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1119-1127, 2007.
- AZEVEDO, F., A.; CHASIN, A., M. **As Bases Toxicológicas da Ecotoxicologia**. São Paulo: Rima, 2003. 322 p.
- BALLEJO, R. R. Pré-oxidação e adsorção em carvão ativado granular para remoção de herbicidas diuron e hexazinona de água subterrânea. 2008. 102 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) - Universidade de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto, 2008.
- BORGUETTI, N.; BORGUETTI, J. R.; ROSA, E. F. F. Aquífero Guarani – A verdadeira integração dos países do Mercosul. Curitiba, 2004. 214 p.
- BRAIBANTE, M. E. F.; ZAPPE, J. A. A química dos agrotóxicos. **Química Nova na Escola**, v. 34, n 1, p. 10-15, 2012.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 2.914 de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília. 2011.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 396 de 17 de abril de 2008. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. **Diário Oficial da União** nº 66, de 7 abr. 2008. Seção 1, p. 64-68.

BRONDI, S. H. G.; LANÇAS, F. M. Development and validation of a multi-residue analytical methodology to determine the presence of selected pesticides in water through liquid chromatography. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v.16, n.3, 2005.

CALDAS, S. S.; GONÇALVES, F. F.; PRIMEL, E. G.; PRESTES, O. D.; MARTINS, M. L.; ZANELLA, R. Principais técnicas de preparo de amostra para a determinação de resíduos de agrotóxicos em água por cromatografia líquida com detecção por arranjo de diodos e por espectrometria de massas. **Química Nova**, v.34, n.9, p. 1604-1617, 2011.

CALDAS, S. S.; DEMOLINER, A; COSTA, F. P.; D'OCA, M. G. M.; PRIMEL, E. G. Pesticide residue determination in groundwater using solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography with diode array detector and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v.21, n.4, p.642-650, 2010.

CARAFÀ, R.; WOLLGAST, J.; CANUTI, E.; LIGTHART, J.; DUERI, S.; HANKE, G.; EISENREICH, S.J.; VIAROLI, P.; J.M. Seasonal variations of selected herbicides and related metabolites in water, sediment, seaweed and clams in the Sacca di Goro coastal lagoon (Northern Adriatic) **Chemosphere**, Ispra, v.69, n.10, p.1625-1637, 2007.

CARBO, L.; SOUZA, V.; DORES, E. F. G. C.; RIBEIRO, M. L. Determination of pesticides multiresidues in shallow groundwater in a cotton-growing region of Mato Grosso, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v.19, n.6, p.1111-1117, 2008.

CASARA, K. P.; VECCHIATO, A. B.; LOURENCETTI, C.; PINTO, A. A.; DORES, E. F. G. C. Environmental dynamics of pesticides in the drainage area of the São Lourenço River headwaters, Mato Grosso State, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v.23, n.9, p. 1719-1731, 2012.

CERDEIRA, A. L.; SANTOS, N. A. G.; PESSOA, M. C. P. Y.; GOMES, M. A. F.; LANCHOTE, V. L. Herbicide Leaching on a Recharge Area of the Guarany Aquifer in Brazil. **Journal of Environmental Science and Health**, London, v. 40, p. 159–165, 2005.

CHEMIDPLUS LITE. Disponível em: <<http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus/chemidlite.jsp>>. Acesso em: 30 Jan. 2013.

CIIAGRO. Centro Integrado de Informações Agrometeorológicas, 2014. **Ciiagro Online**. Disponível em: <www.ciiagro.sp.gov.br/ciiagroonline>. Acesso em: 12 Fev. 2014.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de Cromatografia**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2006. 445p.

COLOMBINI, M. P.; FUOCO R.; GIANNARELLI, S.; POSPISIL, L.; TRSKOVA, R. Protonation and degradation reactions of s-triazine herbicides. **Microchemical Journal**, v.59, n.2, p.239-245, 1998.

DEGANI, A. L. G., CASS, Q. B., VIEIRA, P. C. Cromatografia um breve ensaio. **Química Nova na Escola**, n. 7, p. 21-25, 1998.

DORES, E. F. G. C.; NAVICKIENE, S.; CUNHA, M. L. F.; CARBO, L.; RIBEIRO, M. L.; DE-LAMONICA-FREIRE, E. M. Multiresidue Determination of Herbicides in Environmental Waters from Primavera do Leste Region (Middle West of Brazil) by SPE-GC-NPD **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 17, n. 5, p. 866-873, 2006.

DORES, E. F. G. C.; CARBO, L.; RIBEIRO, M. L.; DE-LAMONICA-FREIRE, E. M. Pesticide levels in ground and surface waters of primavera do Leste Region, Mato Grosso, Brazil. **Journal of Chromatographic Science**, v. 46, n. 7, p. 585-590, 2008.

EFSA – EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY. Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance metribuzin. **EFSA Scientific Report**, v. 88, p. 1-74, 2006.

EFSA - EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY. Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance acetochlor. **EFSA Journal**, v.9, n.5, p. 2143, 2011.

EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Monitoramento do Herbicida hexazinone em Água Subterrânea na Microbacia do Córrego Espriado, Ribeirão Preto/SP**. 2005

EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Caracterização das Áreas de Afloramento do Aquífero Guarani no Brasil - Base para uma Proposta de Gestão Sustentável**. Jaguariúna, 2006a.

EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Monitoramento do Herbicida Diuron em Água Subterrânea na Microbacia do Córrego Espriado, Ribeirão Preto/SP**. 2006b.

EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Monitoramento do Herbicida Tebutiuron em Água Subterrânea na Microbacia do Córrego Espriado, Região de Ribeirão Preto, SP**. 2006c.

EURACHEM/CITAC. Guide Traceability in Chemical Measurements. A guide to achieving comparable measurement results. 2003. 37p.

FILHO, A. M.; SANTOS, F. N.; PEREIRA, P. A.. Development, validation and application of a method based on DI-SPME and GC-MS for determination of pesticides of different chemical groups in surface and groundwater samples. **Microchemical Journal**, v. 96, n. 1, p. 139-145, 2010.

FIOCRUZ - FUNDAÇÃO OSWALDO CRUZ / CENTRO DE INFORMAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA/SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES TÓXICO-FARMACOLÓGICAS. **Estatística Anual de Casos de Intoxicação e Envenenamento**. Brasil, 2009.

GOMES, M. A. F.; FILIZOLA, H. F.; SPADOTTO, C. A. Classificação das áreas de recarga do sistema aquífero Guarani no Brasil em domínios pedomorfoagroclicmáticos – Subsídio aos estudos de avaliação de risco de contaminação das águas subterrâneas. **Revista do Departamento de Geografia**, v. 18, n. 67, p. 67-74, 2006.

GOMES, M. A. F.; SPADOTTO, C. A.; LANCHOTTE, V. F. Ocorrência do herbicida tebuthiuron na água subterrânea da microbacia do córrego espreado, ribeirão preto – sp. **Revista Ecotoxicol. e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 11, p. 65-76, 2001.

GONCALVES, C. M.; SILVA, J. C. G. E.; ALPENDURADA, M. F. Evaluation of the Pesticide Contamination of Groundwater Sampled over Two Years from a Vulnerable Zone in Portugal. **J. Agric. Food Chem.** v. 55, n. 15, p. 6227-6235, 2007.

IAC. INSTITUTO AGRONOMICO DE CAMPINAS. Plano cartográfico do estado de São Paulo: carta pedológica do estado de São Paulo – Ribeirão Preto. Campinas, 1991.

JOWA, L.; HOWD, R. Should atrazine and related chlorotriazines be considered carcinogenic for human health risk assessment? **Journal of environmental science and health. Part C, Environmental carcinogenesis & ecotoxicology reviews**, v. 29, n. 2, p. 91-144, 2011.

KONDA, L. N.; PÁSZTOR, Z. Environmental Distribution of Acetochlor, Atrazine, Chlorpyrifos, and Propisochlor under Field Conditions. **J. Agric. Food Chem.**, Budapest, v. 4, n. 8, p. 3859-3863, 2001.

LANÇAS, F. M., Extração em Fase Sólida (SPE). São Carlos: Ed. Rima, 2004a.

LANÇAS, F. M., Validação de Métodos Cromatográficos de Análise. São Carlos: Ed. Rima, 2004b.

LANCHOTE, V. L.; BONATO, P. S.; CERDEIRA, A. L.; SANTOS, N. A. G.; CARVALHO, D.; GOMES, M. A. HPLC screening and gc-ms confirmation of triazine herbicides residues in drinking water from sugar cane area in brazil. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 118, n. 3-4, p. 329-338, 2000.

LONDRES, F. Agrotóxicos no Brasil: um guia para ação em defesa da vida. Rio de Janeiro: AS-PTA, 2012. 190p.

MARTINEZ, C. O.; SILVA, C. M. M.S.; FAYA, E. F.; MAIA, A. H. N.; ABAKERLI, R. B.; DURRANT, L. R. Degradation of the herbicide sulfentrazone in a brazilian typic hapludox soil. **Soil biology and biochemistry**, v. 40, n. 4, p. 879–886, 2008.

MIKLÓS, A. A. de W. ; GOMES, M.A .F. **Levantamento semi-detalhado dos solos da Bacia Hidrográfica do Córrego do Espraiado, Ribeirão Preto - SP**. Jaguariúna, 48 p. 1996. (Relatório de consultoria).

PASCHOAL, J. A. R.; RATH, S.; AIROLDI, F. P. S.; REYES, F. G. R. Validação de métodos cromatográficos para a determinação de resíduos de medicamentos veterinários em alimentos. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 1190-1198, 2008.

PENNSYLVANIA STATE UNIVERSITY. **Pesticide Education Program “Potential Health Effects of Pesticides”**, Pesticide Safety Fact Sheet. Penn State’s College of Agricultural Sciences. Pennsylvania, 2009.

PORTO, M. F.; SOARES, W. L. Modelo de desenvolvimento, agrotóxicos e saúde: um panorama da realidade agrícola brasileira e propostas para uma agenda de pesquisa inovadora. **Revista Brasileira de Saúde Ocupacional**. São Paulo, v. 37, n. 125, p. 17-31, 2012.

PRATA, FÁBIO. **Comportamento do Glifosfato no Solo e deslocamento Miscível da Atrazina**. 148 f. Tese (Doutorado em Agronomia). Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba. 2002.

RIBANI, M., BOTTOLI, C. B. G., COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, COSTA, L. F. Validação em Métodos Cromatográficos e Eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, p. 771-780, 2004.

RIBEIRO, W., C. Aquifero Guarani: Gestão compartilhada e soberania. **Estudo Avançados**, v.22, p. 64, 2008.

SÃO PAULO (Estado). Secretaria do Meio Ambiente. **Relatório final do Projeto “Sistema de Informação para o Gerenciamento Ambiental dos Recursos Hídricos Subterrâneos na Área de Afloramento do Aquífero Guarani no Estado de São Paulo”**. Cooperação entre a Secretaria de Meio Ambiente do Estado de São Paulo (Brasil) e a Secretaria de Meio Ambiente, Saúde Pública e Proteção ao Consumidor do Estado da Baviera (Alemanha): 1999-2004. São Paulo, CD ROM. 2004.

SÃO PAULO (Estado). **Sistema Aquifero Guarani** – Subsídios ao plano de desenvolvimento e proteção ambiental da área de afloramento do Sistema Aquifero Guarani no estado de São Paulo. São Paulo, 2011. p. 102.

SILVA, C. L. **Análise da Vulnerabilidade ambiental aos Principais Pesticidas Recomendados para os Sistemas de Produção de algodão, Arroz, Café, Cana-de-Açúcar, Citros, Milho e Soja**, 116 f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) - Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

SILVA, D. R. O.; AVILA, L. A.; AGOSTINETTO, D.; BUNDT, A. D. C.; PRIMEL, E. G.; CALDAS, S. S.. Ocorrência de agrotóxicos em águas subterrâneas de áreas adjacentes a lavouras de arroz irrigado. **Quim. Nova**, v. 34, n. 5, 748-752, 2011.

SOUZA, L. C. A efetividade da proteção das águas subterrâneas no Brasil. In: 8º Congresso Brasileiro do Magistério Superior de Direito Ambiental, Rio de Janeiro, 2010.

TERRA, F. H. B. A Indústria de Agrotóxicos no Brasil. 156f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento Econômico) Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

THURMAN, E. M.; SNAVELY, K. Advances in solid-phase extraction disks for environmental chemistry. **Trends in analytical chemistry**, USA, v. 19, n. 1, p. 18-26, 2000

UNESCO – United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization. **Groundwater contamination inventory**. A methodological guide. 2002. 160 p.

USEPA - US ENVIROMENTAL PROTECTION AGENCY. **Method 507**. Determination of nitrogen - and phosphorus-containing pesticides in water by gas chromatography with a nitrogen-phosphorus detector. OHIO, 1995.

USEPA - US ENVIROMENTAL PROTECTION AGENCY. **R.E.D. FACTS Hexazinone**. 1994a.

USEPA - US ENVIROMENTAL PROTECTION AGENCY. **R.E.D. FACTS Tebuthiuron**. 1994b.

USEPA - US ENVIROMENTAL PROTECTION AGENCY. **R6sample_handling_tables**. Disponível em:

http://www.epa.gov/region6/qa/qadevtools/mod5_sops/sample_handling_preservation/r6sample_handling_tables.pdf Acesso em: 08 Fev. 2013

USEPA - US ENVIROMENTAL PROTECTION AGENCY. **Reregistration Eligibility Decision (RED) for Diuron**. WASHINGTON, D.C., 2003.

USEPA - US ENVIROMENTAL PROTECTION AGENCY. **Tier I Data Validation Manual**. OHIO, 2012.

USEPA - US ENVIROMENTAL PROTECTION AGENCY. **Triazine Cumulative Risk Assessment**. 2006.

VILLAR, P. C. **Gestão das áreas de recarga do aquífero Guarani: O caso do município de Ribeirão Preto, São Paulo**. 184p. Dissertação (Mestrado em Ciência Ambiental). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

WHO – World Health Organization. **Noncommunicable Diseases Country Profiles**. Geneva, 2011. 207 p.

WORRALL, F.; BESIEN, T. Vulnerability of groundwater to pesticide contamination estimated directly from observations of presence or absence in Wells. **Journal of Hydrology**, v. 303, p. 92–107, 2005.