

## ESTUDO DA PRESENÇA DE AGROTÓXICOS EM AMOSTRAS DE ÁGUA DA COMUNIDADE QUILOMBOLA SÃO FÉLIX – CANTAGALO, MG

Mariane Araujo Pereira<sup>1</sup> (IC), Daniel Crístian Ferreira Soares (PQ)<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Itajubá - Campus Itabira

**Palavras-chave:** Agrotóxicos em água; DEET em água potável; Aldrin;

### Introdução

Os agrotóxicos são classificados como produtos químicos sintéticos utilizados como forma de eliminação de fungos, ervas daninhas e insetos tanto em ambientes rurais quanto urbanos (BRASIL, 2022). O Brasil é o maior consumidor mundial de agrotóxico, desde 2008 (ABRASCO, 2015). O crescimento do uso desses compostos no país se intensificou entre as décadas de 60 e 70 após a revolução verde, que provocou diversas mudanças na agricultura como mecanização de processos, ampla utilização de fertilizantes e agrotóxicos, modificação genética das plantas, variedades de sementes e melhorias no processo de irrigação. A revolução verde teve como objetivo central aumentar a capacidade da produção agrícola. Porém, aspectos como a toxicidade ambiental e humana dos pesticidas utilizados nos processos não foram levados em consideração (VASCONCELLOS, 2020).

A presença de agrotóxicos em água de consumo é um problema de saúde pública, pois a exposição prolongada pode ocasionar o surgimento de doenças como o câncer, alterações neurológicas e psiquiátricas, mutações, infertilidade e patologias renais (BASSIL, 2007). Um estudo recente detectou a presença de agrotóxicos em águas que abastecem as Comunidades Quilombolas Chumbo e Jejum, em Poconé-MT. Foram detectados cerca de 10 agrotóxicos em diferentes amostras, sendo herbicidas, fungicidas e inseticidas (CASTRO, 2022). Essa contaminação acarreta diversos problemas para essas comunidades trazendo potenciais efeitos negativos para a saúde, afetando a cultura, segurança alimentar, economia, meio ambiente e os recursos naturais (EMBRAPA, 2005).

Considerando esta realidade, a identificação de potenciais agentes contaminantes como os pesticidas em águas de abastecimento humano é uma realidade iminente dentro do contexto da segurança hídrica de comunidades quilombolas. Neste sentido, o presente

trabalho teve como objetivo a determinação e quantificação de dois contaminantes: DEET (N,N-dietil meta-toluamida) e Aldrin nos recursos hídricos, presentes em amostras de água de abastecimento da Comunidade Quilombola São Félix, situada no município de Cantagalo-MG. Tais pesticidas foram escolhidos em função de uma ampla utilização comercial (DEET), já no caso do Aldrin, a motivação está relacionada ao fato de que mesmo após ter sido proibido em 1985 atualmente ainda pode ser detectado em amostras de recursos hídricos devido a sua alta persistência no ambiente.

Os objetivos específicos consistiram em definir e caracterizar os locais para a coleta de amostras de água; realizar a coleta e a preparação de amostras; desenvolver metodologias analíticas para a identificação e quantificação de dois contaminantes emergentes presentes em amostras de água de abastecimento por meio da técnica de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).

### Metodologia

#### Caracterização da área de estudo e pontos de amostragem

A área de estudo escolhida para o desenvolvimento da pesquisa é a comunidade Quilombola São Félix -Cantagalo/MG. A comunidade é abastecida por um poço artesiano que bombeia água para uma caixa d'água com capacidade de 10.000 litros e distribui para as casas existentes na comunidade. Para a realização deste estudo foram colhidas duas amostras de água, cabe salientar que a localização dos pontos de amostragens de foram estabelecidos em torneiras.

## Curva de Calibração

Para a determinação quantitativa da presença dos herbicidas Aldrin e DEET, nos recursos hídricos, foi usada a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência. Foi utilizado um sistema cromatográfico VWR Hitachi, modelo 903-0355, equipado com uma purga de acionamento manual 5160, auto injetor 5260, forno coluna 5310 e detector de arranjo de diodos 5430 conectado a um computador.

Os padrões químicos foram fornecidos pela empresa Merck (São Paulo, Brasil) e a quantificação dos compostos foi realizada por meio da construção de curvas de calibração, segundo a recomendação da Resolução RDC nº 166 de 24 de julho de 2017 (BRASIL, 2017a). Todas as análises foram feitas em duplicatas, em função dos elevados custos de cada análise.

As curvas de calibração foram desenvolvidas por meio de soluções de trabalho contendo os agrotóxicos em diferentes concentrações. Foram construídas curvas, projetando-se no eixo das abcissas as concentrações dos agrotóxicos em  $\mu\text{g.mL}$  e no eixo das ordenadas as relações de áreas obtidas entre os picos de concentração obtidos a partir da diluição da solução padrão. As curvas de calibração foram elaboradas tendo como critério mínimo aceitável o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) igual a 0,9 trabalhando-se com seis concentrações diferentes e com análises de regressão linear para a obtenção da equação da reta, usada para quantificação dos compostos (Brasil 2017).

Para a construção da curva analítica, inicialmente, preparou-se solução-mãe (solução padrão DEET –Sigma-Aldrich - SP) pela diluição de 0,003 ml do padrão em 10 mL da fase móvel. A partir da solução mãe, por diluição seriada, foram obtidos os padrões nas concentrações de 10; 20; 40; 60; 80; 100  $\mu\text{g.mL}$  ( $n=6$ ).

As condições experimentais para o desenvolvimento das curvas de calibração e análises do DEET foram baseadas na metodologia desenvolvida e validada por Villar e colaboradores (2018), com algumas alterações. As seguintes condições cromatográficas foram empregadas: coluna C-18-Purospher® (100 mm x 4,6 mm; 5  $\mu\text{m}$ , Merck, São Paulo, Brasil); fase móvel constituída de acetonitrila (CRQ, São Paulo, Brasil) e  $\text{H}_2\text{O}$ (água) contendo 1%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Synth, São Paulo, Brasil) na razão de 80:20. Foi empregado o volume de injeção de 90  $\mu\text{L}$ ; fluxo da fase móvel de 5  $\text{mL.min}^{-1}$ ; temperatura do forno de coluna igual a 30°C; comprimento de onda de detecção de 210 nm; eluição isocrática; temperatura do porta amostras igual a 25°C. A partir da curva analítica, calculou-se o coeficiente de determinação ( $R^2$ ).

As condições experimentais para a desenvolvimento da curva de calibração e análises do Aldrin foram baseadas na metodologia desenvolvida e validada por Sakakibara e colaboradores (2011), com algumas alterações. As seguintes condições cromatográficas foram empregadas: coluna C-18-Purospher® (100 mm x 4,6 mm; 5  $\mu\text{m}$ , Merck, São Paulo, Brasil); fase móvel constituída de acetonitrila (CRQ, São Paulo, Brasil) e tampão fosfato salino-PBS (pH 3,5) na razão de 80:20. Foi empregado o volume de injeção de 90  $\mu\text{L}$ ; fluxo da fase móvel de 5  $\text{mL.min}^{-1}$ ; temperatura do forno de coluna igual a 25°C; comprimento de onda de detecção de 245 nm; eluição isocrática; temperatura do porta amostras igual a 10°C. Para a construção da curva analítica, inicialmente, preparou-se a solução mãe (solução padrão Aldrin –Sigma-Aldrich - SP) pela diluição de 0,003 ml de Aldrin em 10 mL da fase móvel. A partir da solução mãe, por diluição seriada, foram obtidos os padrões nas concentrações de 10; 20; 40; 60; 80; 100  $\mu\text{g.mL}$ ( $n=6$ ). A partir da curva analítica, calculou-se o coeficiente de determinação ( $R^2$ ).

## Resultados e discussão

Para a coleta das amostras de água foram escolhidos dois pontos de amostragem na comunidade Quilombola São Félix. Os pontos selecionados tiveram como critério serem amostras de água de consumo diário dos moradores da comunidade. Os pontos de coleta consistiram em torneiras ligadas diretamente às redes de abastecimento. As coordenadas desses pontos estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1 - Coordenadas dos Pontos de Coleta

Ponto	Amostras	Latitude	Longitude
1	AM1/ALS1	18°29'39"S	42° 40'11" O
2	CM3/ALS3	18° 29'37"S	42°39'59" O

Fonte: Google Earth, 2022.

Na Figura 1 está detalhada uma fotografia aérea de parte da Comunidade Quilombola São Félix, localizada no município de Cantagalo - MG. Os pontos marcados com perceijos amarelos demonstram os locais em que as amostras foram coletadas.

Figura 1 – Imagem aérea da Comunidade São Félix - Cantagalo/MG

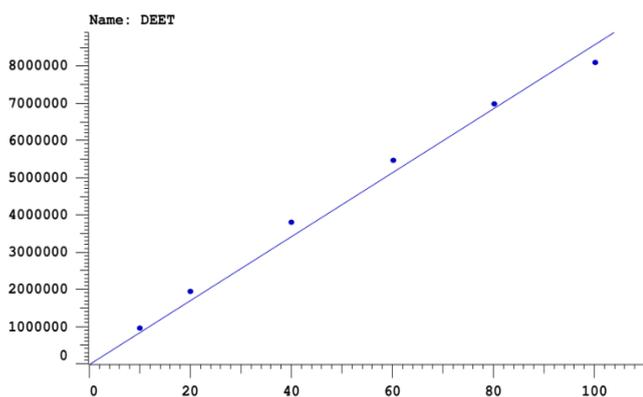


Fonte: Google Earth, 2022.

Por meio da metodologia descrita, as curvas de calibração dos agrotóxicos Aldrin e DEET foram obtidas. Através dessas curvas obteve-se os dados analíticos que foram usados para a quantificação dos químicos em ambientes aquáticos. As amostras analisadas foram coletadas no mês de maio de 2022.

Na Figura 2 e 3 estão demonstrados as curvas obtidas através do pico formado pelos padrões de diferentes concentrações de 10; 20; 40; 60; 80; 100 µg.mL, para as duas substâncias analisadas.

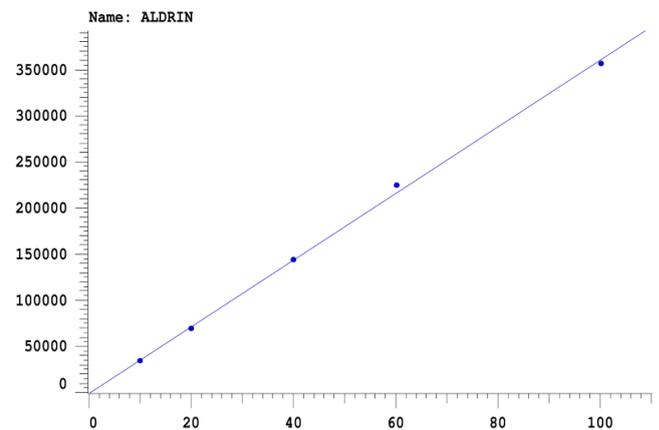
Figura 2 - Curva de calibração DEET.



Fonte: HPLC

Com a análise dos pontos na curva de calibração obtida para o DEET observa-se nas amostras ocorreu uma pequena variação no tempo de retenção que ficou entre os valores de 3,7 e 3,9 min, os picos foram praticamente simétricos, apresentando um coeficiente de correlação ( $R^2$ ) de 0,9879.

Figura 3- Curva de Calibração Aldrin



Fonte: HPLC

A curva de calibração do Aldrin representada na Figura 3 observa-se também que os picos mantiveram a simetria, com um tempo de retenção de 1,30min, e coeficiente de correlação linear ( $R^2$ ) de 0,9986. Para ambos os agrotóxicos estudados foram obtidas curvas de calibração com o coeficiente de determinação próximos a 1 e tempo de retenção relativamente curtos, o que demonstra de forma geral um bom ajuste do método localmente desenvolvido.

Após a obtenção da curva e preparação das amostras de água, por meio da filtração a vácuo com o objetivo de retirar as partículas sólidas e visíveis, foram realizadas as análises, identificações e quantificações dos contaminantes. Os resultados estão detalhados na tabela 2.

Tabela 2 - Resultado das Amostras de Água.

Localização	Amostra	Agrotóxico	Conc. µg.mL	Conc
1	AM1	DEET	4,18111	4,18111
1	ALS1	DEET	3,93442	3,93442
2	CM3	Aldrin	ND	ND
2	ALS3	Aldrin	ND	ND

\*ND = Não Detectado

Fonte: Da autora, 2022.

As amostras analisadas apresentam baixa concentração do agrotóxico DEET e o Aldrin não foi quantificado dentro das faixas de detecção do método adotado. Dessa forma, os valores encontrados não representam uma quantidade significativa, mas observa-se a ocorrência do contaminante em recursos hídricos. Destaca-se a necessidade da realização de estudos mais aprofundados

em relação à toxicidade da presença do composto químico DEET em pequenas concentrações em amostras de água.

## Conclusões

Foram definidos 2 pontos de amostragem de água de abastecimento da Comunidade Quilombola São Félix. As amostras foram coletadas das torneiras ligadas ao poço artesiano que abastece a comunidade. Os pontos de coleta foram escolhidos levando-se em conta a forma de abastecimento de água para consumo e agricultura. A coleta das amostras ocorreu no dia 14 de maio, foi realizada apenas uma coleta pois não houve um período chuvoso muito intenso.

O desenvolvimento das metodologias analíticas aconteceu por meio da técnica CLAE, que demonstrou excelente linearidade para as metodologias adaptadas, as curvas desenvolvidas apresentaram valores de R<sup>2</sup> próximos a 1,0. Os cromatogramas demonstraram que o tempo de retenção médio para o Aldrin foi de 1,300 min e para o DEET foi de 3,700 min. A partir dessas curvas foi possível obter os dados que foram utilizados para a quantificação dos compostos nos recursos hídricos.

O DEET apresentou uma concentração média de 4,05 µg.mL nas amostras coletadas, já o aldrin por sua vez não foi encontrado dentro das faixas de detecção da técnica utilizada.

## Agradecimento



## Referências

ABRASCO. Associação Brasileira de Saúde Coletiva. **Os Impactos do Agrotóxico na Saúde**. Brasil, 2015. Disponível em: <[https://www.abrasco.org.br/dossieagrototoxicos/wp-content/uploads/2013/10/DossieAbrasco\\_2015\\_web.pdf](https://www.abrasco.org.br/dossieagrototoxicos/wp-content/uploads/2013/10/DossieAbrasco_2015_web.pdf)>

Bassil KL, Vakil C, Sanborn M, Cole DC, Kaur JS, Kerr KJ. **Cancer health effects of pesticides: Systematic review**. *Can Fam Physician* 2007; 53:1704-1711.

BRASIL. **Decreto nº 4.074, DE 4 DE JANEIRO DE 2022**. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/decreto/2002/d4074.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/2002/d4074.htm)>

BRASIL. **LEI Nº 7.802, DE 11 DE JULHO DE 1989**. Disponível em: <[https://www.camara.leg.br/proposicoesWeb/prop\\_mostrarintegra;jsessionid=614EC16F7D8D7AE269B0505528F1B7D.proposicoesWebExterno1?codteor=356265&filename=LegislacaoCitada+-PL+6189/2005](https://www.camara.leg.br/proposicoesWeb/prop_mostrarintegra;jsessionid=614EC16F7D8D7AE269B0505528F1B7D.proposicoesWebExterno1?codteor=356265&filename=LegislacaoCitada+-PL+6189/2005)>

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Histórico e Legislação de Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) no Brasil**. Introdução a Convenção de Estocolmo Sobre Poluentes orgânicos Persistentes. Brasília, São Paulo: CETESB, 2015. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/pops/wp-content/uploads/sites/19/2018/06/Hist%C3%B3rico-e-legisla%C3%A7%C3%A3o-de-poluentes-org%C3%A2nicos-persistentes-POPs-no-Brasil.pdf>>

BRASIL. **Resolução RDC nº 166, de 24 de julho de 2017**. Dispõe sobre a validação de métodos analíticos e dá outras providências. Brasília: Diário Oficial da União, p.87, 2017a.

Calza, P.; Medana, C.; Raso, E. Giacotti, V.; Minero, C.; *Sci. Total Environ.*, 2011, 409, 3894.

CASTRO. Francisleia Paula et.al. **Agrotóxicos no Pantanal. Contaminação das Águas e Impacto na Saúde e no Ambiente em Mato Grosso**. Cuiabá-Mato Grosso Julho de 2022. Disponível em: <[https://fase.org.br/wp-content/uploads/2022/08/cartilha\\_agrotoxico\\_o\\_2022.pdf](https://fase.org.br/wp-content/uploads/2022/08/cartilha_agrotoxico_o_2022.pdf)>

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Produção Agropecuária. Nota Técnica. **Agrotóxicos na Bacia do Alto Taquari e potenciais impactos no Pantanal**. Luiz Marques Vieira, Sérgio Galdino (2005).

SANTANA, Joyce da Silva. **Determinação de contaminantes emergentes em mananciais de água bruta e na água para consumo humano do Distrito Federal**. 2013. Dissertação (MESTRADO). Universidade de Brasília, Brasília, 2013. Disponível em: <[https://repositorio.unb.br/bitstream/10482/13822/1/2013\\_JoyceSilvaSantana.pdf](https://repositorio.unb.br/bitstream/10482/13822/1/2013_JoyceSilvaSantana.pdf)>

SAKAKIBARA F, Takagi K, Kataoka R, Kiyota H, Sato Y, Okada S. **Isolation and identification of dieldrin-degrading Pseudonocardia sp. strain KSF27 using a soil-charcoal perfusion method with aldrin trans-diol as a structural analog of dieldrin**. *Biochem Biophys Res Commun*. 2011 Jul 22;411(1):76-81. doi: 10.1016/j.bbrc.2011.06.096. Epub 2011 Jun 17. PMID: 21708128

VASCONCELLOS., Paula Renata Olegini et al. **Exposição a agrotóxicos na agricultura e doença de Parkinson em usuários de um serviço público de saúde do Paraná, Brasil**. *Cadernos Saúde Coletiva* [online]. 2020, v. 28, n. 4 [Acessado 18 Setembro 2022], pp. 567-578. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/1414-462X202028040109>>. Epub 16 Dez 2020. ISSN 2358-291X. <<https://doi.org/10.1590/1414-462X202028040109>>

VILLAR, Welma Thaise Silva. **Desenvolvimento de metodologias analíticas baseadas em HPLC-DAD, espectrometria no infravermelho e quimiometria para controle da qualidade de repelentes de insetos**. 2018. Tese (DOUTORADO). Universidade Federal da Paraíba, 2018.