

## **AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DE ÁGUAS SUPERFICIAIS NA BACIA DO RIO PIRAPÓ: IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE AGROQUÍMICOS**

Rodrigo Sadao Inumaro<sup>1</sup>  
Natália Delfini Bastista Ribeiro<sup>2</sup>  
Laura Paulino Mardigan<sup>3</sup>  
Gilsemara dos Santos Cagni<sup>4</sup>  
Maria de los Angeles Perez Lizama<sup>5</sup>  
José Eduardo Gonçalves<sup>6</sup>

### **Recursos Hídricos e Qualidade da Água**

#### *Resumo*

Os agrotóxicos são os principais produtos da contaminação ambiental na área agrícola, principalmente de corpos d'água, e o uso extensivo está ligado ao desenvolvimento de novas substâncias que aumentou significativamente o número e a variedade desses poluentes no ambiente. Portanto, a investigação da exposição ambiental exige uma melhor compreensão da disseminação dos contaminantes nas águas superficiais e métodos eficientes de vigilância da qualidade da água. Este estudo verificou a presença de agroquímicos em águas superficiais por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) em um trecho do rio Pirapó, estado do Paraná, que é circundado por lavouras de soja e milho. As coletas foram realizadas em três locais de amostragem: próximo à nascente, a montante da estação de captação de água para abastecimento do município de Maringá e a jusante do município. Para a identificação dos agrotóxicos, foi realizada a extração por cartucho SPE e analisada por CG-EM. A análise cromatográfica apontou para a presença de 25 pesticidas comuns nos pontos amostrais, contendo sete desses que são proibidos ou regulamentados. Os compostos identificados nas amostras de águas superficiais extraídas da bacia do rio Pirapó estão relacionados ao aumento das áreas agrícolas e o desenvolvimento urbano. Através desses resultados, sugere-se que as campanhas de conscientização e os programas de capacitação dos produtores rurais sejam priorizados para a redução/eliminação definitiva do uso de agrotóxicos proibidos.

**Palavras-chave:** Pesticidas; Cromatografia; Qualidade da água.

---

<sup>1</sup>Aluno do Curso de Mestrado em Tecnologias Limpas, Universidade Cesumar/UNICESUMAR, [rodrigoinumaro@gmail.com](mailto:rodrigoinumaro@gmail.com).

<sup>2</sup>Graduada em Biomedicina, Universidade Cesumar/UNICESUMAR, [natalia\\_delfini@hotmail.com](mailto:natalia_delfini@hotmail.com).

<sup>3</sup>Pós doutoranda, Universidade Estadual de Maringá, UEM, [mardiganlaura@gmail.com](mailto:mardiganlaura@gmail.com).

<sup>4</sup>Doutoranda em Biotecnologia Ambiental, Universidade Estadual de Maringá, UEM, Departamento de Biotecnologia, [gscagni@hotmail.com](mailto:gscagni@hotmail.com)

<sup>5</sup>Profª. Drª. Programa de pós-graduação em Tecnologias Limpas, ICETI, Universidade Cesumar/UNICESUMAR, [maria.lizama@unicesumar.edu.br](mailto:maria.lizama@unicesumar.edu.br).

<sup>6</sup>Prof. Dr. Programa de pós-graduação em Tecnologias Limpas, ICETI, Universidade Cesumar/UNICESUMAR, [jose.goncalves@unicesumar.edu.br](mailto:jose.goncalves@unicesumar.edu.br).



## INTRODUÇÃO

O recurso hídrico mais importante para a manutenção da biodiversidade do planeta é a água. Sua contaminação pode acontecer tanto nas águas superficiais quanto nas profundas de rios, lagos e oceanos, trazendo consequências negativas a biota, o meio ambiente e a saúde humana (SAH; BAROTH; HUSSAIN, 2020). A demanda global por alimentos tem aumentado, assim como o acometimento das plantações por diferentes pragas, incentivando o uso de pesticidas com o intuito de impulsionar a produção agrícola (NASCIMENTO; ROCHA; ANDRADE, 2018).

O Brasil se destaca, mundialmente, por ser um dos maiores consumidores de agroquímicos e a grande maioria dessas substâncias comercializadas no país são de uso restrito ou proibido na comunidade Europeia e nos Estados Unidos. Já o Estado do Paraná é um dos maiores produtores agrícolas e o maior consumidor de pesticidas no Brasil (FAO, 2016). A determinação dos contaminantes nas amostras ambientais pode ser realizada com a técnica da extração por fase sólida (SPE) que é considerada seletiva e uma ferramenta útil para a caracterização, ainda, a identificação e quantificação da maioria dos pesticidas em amostras de águas superficiais é possível utilizar a cromatografia gasosa (GC) e o espectrômetro de massa (MS) (CLIMENT et al., 2019).

Portanto, esse trabalho objetivou-se em identificar e quantificar a presença de agroquímicos pelo método de extração SPE, combinado com a técnica de detecção GC-MS no trecho do rio Pirapó, no estado do Paraná, que em suas margens possuem diversas plantações de soja e milho.

## METODOLOGIA

### Área de Estudo

A bacia do rio Pirapó está localizada na mesorregião norte-central do estado do Paraná (SCHNEIDER et al., 2011). Sua nascente fica localizada no município de Apucarana a uma altitude de 1.000 metros, se estendendo por 168 km ao norte, sua foz está no Rio Paranapanema com a altitude de 300 metros no município de Jardim Olinda.

Dentro desta área de estudo três pontos foram selecionados, que são margeados por

Realização

Apoio Institucional

produções de soja e milho. Estes pontos apresentam diferentes características entre si, onde o primeiro ponto fica próximo a nascente, segundo ponto perto da estação de captação de água de abastecimento público do município de Maringá e o terceiro ponto adjacente com o encontro do rio Bandeirantes.

### **Amostra de Água**

Nos pontos de coleta foram recolhidas três amostras das águas superficiais, para análise da presença de pesticidas, com uma profundidade de 10 cm contra a correnteza da água em garrafas esterilizadas de 1 litro cada, totalizando três garrafas por ponto.

### **Pesticidas Investigados**

A análise investigativa dos pesticidas foi baseada na lista daqueles que são utilizados nas plantações de soja e milho da área de estudo do rio Pirapó, em documentos das cooperativas locais e dos arquivos da Agência de Defesa Agrícola do Estado do Paraná (ADAPAR, 2018).

### **Extração e Análise Cromatográfica das Amostras de Água**

A análise de pesticidas das amostras coletadas foi realizada por pré concentração e purificação através da extração de fase sólida (SPE) com o cartucho Agilent Bond Elut Nexus como adsorvente e um manifold Supelco Visiprep SPE ligado à uma bomba a vácuo. A análise por CG-MS foi processada em um cromatógrafo a gás (Agilent, 7890 B) com um injetor automático (CTC PAL Control) acoplado ao espectrômetro de massa (Agilent 5977A MSD) equipado com uma coluna Agilent HP-5MS UI com uma fase de 5% fenilmetil siloxano (30.0 m × 0.250 mm × 0.25 µm). A aquisição de dados foi realizada utilizando o software MassHunter e a identificação do pesticida por comparação do espectro de massas dos respectivos padrões e comparação do espectro de massas de cada substância disponível na biblioteca NIST 11.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **Análise Cromatográfica – Presença de Pesticidas na Água**

A análise de pesticida revelou 25 diferentes substâncias, em que apenas 7 são controladas pela resolução 357/2005 da CONAMA (dieldrin, carbaryl, endosulfan, malathion, metolachlor, simazine e toxafeno), os outros não estão inclusos nessa resolução.



A substância toxafeno foi detectada com uma concentração superior ao permitido na resolução do CONAMA, sendo um inseticida derivado do DDT e é banido nos Estados Unidos desde 1990 por ter um efeito cumulativo no organismo humano. Outro composto encontrado em concentração maior ao limite autorizado pela resolução 357/2005 da CONAMA foi a simazina, um herbicida de classe III de toxicidade, com característica de toxicidade persistente ao meio ambiente (DO CARMO et al., 2013).

Além disso, foi determinado a presença do organoclorado endossulfan, que é classificado pelo MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento) como altamente tóxico a natureza e na saúde humana, podendo afetar o sistema endócrino na síntese hormonal e provocar a redução da fertilidade dos seres humanos (MNIF et al., 2011). A falta de controle destes pesticidas e de estudos dos seus efeitos à saúde, biodiversidade e meio ambiente, pode causar danos na qualidade ambiental, assim como: problemas da saúde pública e dos corpos d'água de abastecimento público.

No ponto 2, foi observado os maiores números de contaminantes, com maior intensidade de sinal (maior concentração dos compostos encontrados), que revela uma grande quantidade desses componentes na água. Este ponto é de grande importância por estar perto do ponto de captação de água da empresa de saneamento básico de Maringá-PR, mostram a necessidade de um controle de qualidade da água mais severo devido a intensa atividade agrícola realizadas em torno. Já no ponto 3 possui os menores níveis de poluentes, que possivelmente está relacionado com o volume de água, por estar perto da confluência com o rio Bandeirantes permitindo a diluição dos contaminantes ao longo do rio.

A presença de agrotóxicos organoclorados e organofosforados de uso proibido nas águas superficiais do rio Pirapó, em concentrações acima do limite máximo permitido pelos órgãos de fiscalização nacional, representa uma potencial ameaça de contaminação ambiental ao longo do curso do rio, à biodiversidade aquática do rio e à saúde da população das cidades que utilizam este recurso hídrico para o abastecimento público.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os elementos identificados nesse estudo revelam a necessidade de futuras

investigações na origem desses, das consequências geradas na biota e da população que é fornecida com esse recurso hídrico. Portanto, a pesquisa se mostrou como uma importante ferramenta para a gestão dos recursos hídricos e das políticas públicas para alcançar os objetivos de desenvolvimento sustentável no que se refere à qualidade da água e o abastecimento público de qualidade.

## REFERÊNCIAS

Agência de Defesa Agropecuária do Paraná – Gerência de Sanidade Vegetal. **ADAPAR**. Lista de Agroquímicos aptos para comércio e uso no Paraná, Curitiba, PR, 2018. Disponível em: <<http://www.adapar.pr.gov.br/arquivos/File/GAT/lista.pdf>>.

CLIMENT, M. J.; HERRERO-HERNANDEZ, E.; SANCHEZ-MARTÍN, M. J.; RODRÍGUEZ-CRUZ, M. S.; PEDREROS, P.; URRUTIA, R. Residues of pesticides and some metabolites in dissolved and particulate phase in surface stream water of Cachapoal River basin, central Chile. **Environmental Pollution**, v. 251, p. 90-101, 2019.

Conselho Nacional Do Meio Ambiente, 2005. Resolução nº 357 de 17 de março de 2005 **CONAMA**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e da outras providencias, 2005. Disponível em: <[http://pnqa.ana.gov.br/Publicacao/RESOLUCAO\\_CONAMA\\_n\\_357.pdf](http://pnqa.ana.gov.br/Publicacao/RESOLUCAO_CONAMA_n_357.pdf)>

DO CARMO, D. A.; DO CARMO, A. P. B.; PIRES, J. M. B.; OLIVEIRA, J. L. Comportamento ambiental e toxicidade dos herbicidas atrazina e simazina. **Revista Ambiente Água**. v.8, p.133-143, 2013.

Food and Agriculture Organization of the United Nations. Pesticides Trade, **FAO**. Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/#data/RT/visualize> 2016>. Acessado em: 16 abril 2020.

MNIF, W.; HASSINE, AZI. I. H.; BOUAZIZ, A.; BARTEGI, A.; THOMAS, O.; Roig, B. Effect of Endocrine Disruptor Pesticides: A Review. **International journal of environmental research and public health**, v. 8, n. 6, p. 2265-2303, 2011.; DOI 10.3390/ijerph8062265.

NASCIMENTO, M. M.; ROCHA, G. O.; ANDRADE, J. B. Rapid low-consuming solvent extraction procedure for simultaneous determination of 34 multiclass pesticides associated to respirable atmospheric particulate matter (PM2.5) by GC-MS. **Microchemical Journal**, v. 139, p. 424-436, 2018. DOI 10.1016/j.microc.2018.03.023

SAH, R.; BAROTH, A.; HUSSAIN, S. A. First account of spatio-temporal analysis, historical trends, source apportionment and ecological risk assessment of banned organochlorine pesticides along the Ganga River. **Environmental Pollution**, v. 263, p. 114229, 2020. DOI: 10.1016/j.envpol.2020.114229.

SCHNEIDER, Roselene Maria et al. Estudo da influência do uso e ocupação de solo na qualidade da água de dois córregos da Bacia hidrográfica do rio Pirapó. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 33, n. 3, p. 295-303, 2011.