



MONITORAMENTO AMBIENTAL DA BACIA DO RIO PIRAPÓ NA REGIÃO METROPOLITANA DE MARINGÁ: ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS E IDENTIFICAÇÃO DE AGROQUÍMICOS

Daniele Matsuda Kumasaka¹; Mariana Rios Martins²; Maria de los Angeles Perez Lizama³; José Eduardo Gonçalves⁴

¹Acadêmica do Curso de Engenharia Química, UNICESUMAR, Maringá-PR. Bolsista PIBIC/FA-UniCesumar.

²Acadêmica do Curso de Engenharia Química, UNICESUMAR, Maringá-PR. Colaboradora.

³Co-orientadora, Doutora, Docente de Mestrado em Tecnologias Limpas, UNICESUMAR, Maringá-PR. Pesquisadora Bolsista do ICETI – Instituto Cesumar de Ciência, Tecnologia e Inovação.

⁴Orientador, Doutor, Docente do Programa de Mestrado em Tecnologias Limpas, UNICESUMAR, Maringá-PR. Pesquisadora Bolsista do ICETI – Instituto Cesumar de Ciência, Tecnologia e Inovação.

RESUMO: A boa qualidade da água, a não contaminação do solo, e, conseqüentemente dos alimentos só pode ser assegurada através de programas de monitoramento ambiental, os quais podem minimizar os riscos de poluição e efeitos adversos à saúde dos consumidores. Assim, o presente trabalho teve como objetivo o monitoramento ambiental de águas na Bacia do Rio Pirapó na região de Maringá através de análises físico-químicas e identificação de agroquímicos lançados por lixiviação no rio. Para tanto, foram realizadas coletas de água em pontos diferentes do rio Pirapó, principalmente nas proximidades do ponto de captação de água da empresa de tratamento em Maringá, e as coletas foram realizadas em períodos anteriores e posteriores à aplicação. A análise para identificação de pesticidas por CG/EM nas amostras mostrou a presença dos seguintes pesticidas identificados nas amostras coletadas: Heptacloro, Heptacloro epóxido, Aldrin, Endrin, Dieldrin e DDT. Os resultados das análises físico-químicas e a presença de pesticidas organoclorados encontrados na água do rio Pirapó, permitem concluir que dever ser realizado um constante monitoramento da qualidade da água e das atividades desenvolvidas no entorno do rio, para que possibilite uma maior conservação hídrica.

PALAVRAS-CHAVE: Controle ambiental; Análise Química; Análise multiparâmetros.

1 INTRODUÇÃO

No decorrer da evolução humana os primeiros grupamentos eram pequenos, dispersos e sua economia baseava-se nas atividades de caça, pesca e coleta de materiais vegetais e minerais para satisfazerem suas necessidades de alimentação, vestuário e de habitação (SÉ, 1992). Como as populações eram pequenas e não concentradas, os seus dejetos e resíduos eram assimilados, sem problemas, pelos ecossistemas dos quais participavam, não causando nenhum impacto ambiental grave (ODUM, 1996). Mas, com o passar do tempo alguns eventos da evolução humana como a descoberta do fogo, o desenvolvimento da agricultura, a revolução industrial e a formação de uma sociedade de consumo levaram ao surgimento das grandes cidades.

O desordenado crescimento populacional, o uso de novas tecnologias e a demanda por mais alimentos afeta não somente o solo, como também provoca grandes impactos na qualidade da água. O impacto das atividades modernas sobre a qualidade da água subterrânea tornou-se conhecido em alguns países industrializados durante a década de 70 (FOSTER et al, 1993).

Devido a tais fatos, os recursos hídricos têm sido ao longo dos anos contaminados por diversos tipos de substâncias químicas, fazendo com que o suprimento de água potável e de boa qualidade torne-se cada vez menor e de maior custo, principalmente nas zonas mais desenvolvidas, nas quais o emprego de substâncias químicas é de uso mais intenso. A boa qualidade da água, a não contaminação do solo, e, conseqüentemente dos alimentos só pode ser assegurada através de programas de monitoramento ambiental, os quais podem minimizar os riscos de poluição.

A conservação da quantidade e qualidade da água depende das condições naturais e, principalmente, das ações humanas nas Bacias Hidrográficas onde ela se origina e circula. Infelizmente, as Bacias Hidrográficas nas últimas décadas vêm sofrendo com as ações pouco planejadas do homem contemporâneo que apresenta uma cultura na qual o objetivo principal é o mínimo custo e o máximo benefício de seus usuários, sem preocupação alguma com o ecossistema ao seu redor, e consequentemente, com a sua própria qualidade de vida (TUCCI e SILVEIRA, 2001).

A contaminação de águas superficiais por fontes não pontuais é um importante problema ambiental devido à dificuldade de detecção. Quando essas águas estão em áreas populosas faz-se necessário um controle, principalmente quando as fontes de contaminação estão dispersas ao longo do curso de um rio e, além disso, os contaminantes mudam ao longo do ano e talvez sejam diferentes de um ano para o outro. Nesta situação monitorar cada agroquímico é, além de muito caro, pouco produtivo sendo então recomendada uma análise de multiresíduos de agroquímicos.

Assim, este trabalho tem como objetivo fazer o monitoramento ambiental das águas da Bacia do Rio Pirapó na extensão da região metropolitana de Maringá e identificar e quantificar a presença de agroquímicos em amostras de águas, bem como pesquisar seus efeitos na estrutura de comunidades zooplancônicas, de peixes.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 ÁREA DE ESTUDO

A bacia hidrográfica do Pirapó possui área total de 5.098,10 km². O Rio Pirapó nasce no município de Apucarana e percorrendo uma extensão de 168 km até a foz no rio Paranapanema.

A Figura 1 mostra os pontos de amostragem do presente trabalho rio Pirapó. O ponto (P1) é localizado na cabeceira do rio Pirapó, na cidade de Apucarana. É o local mais preservado, com mata ciliar estabelecida e boa cobertura vegetal. O ponto intermediário (P2) situado em Maringá, antes da captação de água para o abastecimento público, apresenta agricultura intensiva e atividade industrial nas proximidades das margens (mata ciliar bastante degradada). O ponto a jusante (P3) está situado em Maringá, com mata menos densa nas margens e menor influência agrícola, mas com influência dos lançamentos de efluentes da estação de tratamento de esgoto municipal e de indústrias próximas.

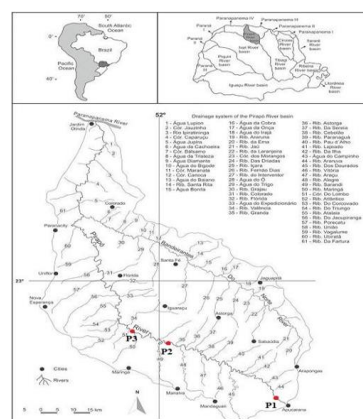


Figura 1 – Área de estudo com a localização dos pontos amostrais, distribuídos ao longo do rio Pirapó, região norte do estado do Paraná, Brasil. O ponto a Montante (P1) na nascente, situa-se na cidade de Apucarana, enquanto que os pontos Intermediário (P2) e Jusante (P3) localizam-se em Maringá.

Fonte: Adaptado de MARTINEZ (2011).

2.2 AMOSTRAS E COLETAS

As amostras das águas foram obtidas dos pontos de coletas pré-estabelecidos na Bacia do Rio Pirapó. Estas amostras foram coletadas (entre os anos de 2017 e 2018, nos períodos anteriores e



posteriores à aplicação dos agroquímicos). De acordo com o perfil das amostras, foi analisada a sua composição química e se possíveis substâncias foram adicionadas a sua matriz através de uma incorporação biotecnológica ou de pesticidas.

Para selecionar as moléculas a serem analisadas, foi realizado um levantamento dos agroquímicos aplicados nas proximidades dos pontos de coleta à área estudada, com base no banco de dados da Secretaria da Agricultura e do Abastecimento do Paraná – SEAB e pela Agência de Defesa Agropecuária do Paraná (ADAPAR) referente aos anos de 2015 e 2017. A partir destes dados, foi quantificado em massa os ingredientes ativos (IA) empregados na área do estudo. O levantamento de dados também foi realizado no período de desenvolvimento do projeto que compreende 2017 até 2018.

Água: As análises realizadas foram de pH, temperatura, condutividade, turbidez, oxigênio dissolvido, potencial de oxidação e redução, presença de coliforme fecais e totais presente no material coletado.

Método de extração de resíduos de agroquímicos em águas por GC/MS: Nas amostras de água, as análises de agroquímicos foram realizadas através da coleta de 1 litro de amostra de água, em seguida, filtrado em membrana de 13 cm de diâmetro e 0,22 µm de PVDF (fluoreto de polivinilideno) e posteriormente extraídas em funil de separação de 1 litro em três etapas: com uma solução de diclorometano:hexano 50:50 (duas vezes) e com diclorometano (uma vez).

Para a análise no GC/MS, os extratos foram concentrados à temperatura ambiente para um vial de 2 mL. O fator de concentração para as amostras de água foi de 500, como estabelecido pelo método aplicado no Instituto de Tecnologia do Paraná – TECPAR (APHA, 2005).

Condições Cromatográficas para análise no GC/MS: As análises no GC/MS foram realizadas em um cromatógrafo a gás (modelo Agilent 7890B) com injetor automático (CTC PAL Control), acoplado a um espectrômetro de massa (modelo Agilent 5977A MSD), equipado com coluna HP-5MS UI Agilent com fase de 5% de fenil metil siloxano (30,0 m x 250 µm d.i. x 0,25 µm de espessura do filme). Para a separação adequada dos analitos no sistema CG/EM, foi utilizada a seguinte programação otimizada de temperatura do forno: temperatura inicial de 92°C mantida por 2,5 min, em seguida rampa de 15°C/min até 175°C mantida por 13 min, e rampa de 20°C/min até 280°C, mantida por 15 min. As demais condições do método de análise foram: volume de injeção de 1,0 µL, fluxo do gás de arraste (He, pureza 99,99999%) igual a 1,0 mL/min, ionização por impacto eletrônico de 70 eV, temperatura da fonte de ionização de 230°C, do quadrupolo de 150°C, da linha de transferência de 280°C e do injetor de 250°C. O método do padrão interno foi utilizado para a quantificação em modo monitoramento de íon selecionado (SIM), sendo o íon principal utilizado para a quantificação e os íons secundários para a identificação. Para confirmação da identidade dos pesticidas detectados, foi considerado um máximo de 20% de diferença entre a abundância relativa esperada dos íons secundários em relação ao principal. A aquisição dos dados foi feito pelo software *MassHunter* e análise qualitativa dos espectros de massas pela biblioteca NIST 11.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os pontos de coleta de água foram identificados conforme a Tabela 1, que segue abaixo.

Tabela 1 - Planilha de Coordenadas Geográficas dos Pontos de Coleta e Análises de Amostras de Água

Pontos	Localização	Latitude	Longitude
01	Nascente	23°33'52,3"S	51°30'39,8"W
02	Montante Captação	23°19'42,6"S	51°50'39,0"W
03	Jusante Captação	23°18'44,2"S	51°50'52,7"W

Fonte: Autor



A Tabela 2 apresenta os dados de monitoramento da qualidade da água do rio Pirapó para os pontos de coleta a montante (P2) e jusante (P3) da captação de água.

Tabela 2 - Análises das Amostras de Água Realizadas por Multiparâmetros Horiba U-50

Mês / Ano	Ponto de coleta	T °C	pH 6 e 9	POR	Condutividade e Ω (mS/cm)	Turbidez até 100 UNT	OD não inferior a 5 mg/L O ₂	% OD	STD 500 mg/L
Agosto/2017	P2	21,34	9,17	27,00	0,34	25,43	18,68	216,70	0,21
	P3	20,98	7,78	109,33	0,31	1,27	9,13	116,10	0,20
Dezembro/2017	P2	24,08	8,20	145,00	0,40	41,25	8,88	107,50	0,62
	P3	23,15	8,15	245,00	0,26	17,83	10,73	128,10	0,17
Março/2018	P2	24,17	6,98	119,75	0,45	41,50	3,84	44,87	0,29
	P3	25,34	7,54	165,80	0,43	19,80	8,42	92,50	0,27
Maio/2018	P2	23,22	7,23	125,25	0,45	51,81	8,84	104,87	0,30
	P3	24,55	7,49	161,80	0,43	15,51	11,24	133,11	0,25

Fonte: Autor

A temperatura determinada nas análises ficou dentro dos parâmetros para a localização do ponto de coleta em questão, visto que a região possui clima tropical, chuvoso e sem estação seca, com verão longo e quente e, periodicamente, apresentando verão quente e úmido além de possuir inverno seco. Os valores para pH, de acordo com a Resolução CONAMA 357/2005, devem estar entre 6,0 e 9,0. A condutividade elétrica apresentou valores acima do valor de referência, segundo a CETESB (2017), valores acima de 0,100 mS/cm podem indicar a presença de poluentes. Nas análises, constatou-se que os resultados de turbidez ficaram acima dos parâmetros estabelecidos pelo CONAMA 357/2005, tendo como limite até 40 UNT. A turbidez pode ter ocorrido por partículas sólidas em suspensão na água no momento de inserção da sonda e também pelas características do próprio solo. Os valores para oxigênio dissolvido em água atenderam ao requisito da Resolução CONAMA 357/2005, não sendo inferiores à 5 mg/L.

Com base nos dados de comercialização de pesticidas referente aos anos de 2015 a 2017, fornecidos pela Agência de Defesa Agropecuária do Paraná (ADAPAR), foi possível levantar a quantidade disponível de cada Ingrediente Ativo (IA) na região do estudo. A partir dos volumes comercializados, é possível também calcular a concentração nominal de cada marca comercial por ingrediente ativo específico. Desta forma, foi possível obter a quantidade em massa dos ingredientes ativos (IA) empregados na região do estudo. Como exemplo pode-se citar massa do IA da Atrazina, utilizado próximo ao rio Pirapó (Tabela 2), na cultura de soja, milho e trigo e verificar sua possível presença nos resultados positivos obtidos na análise de água.

Seis compostos organoclorados foram utilizados como matrizes. São eles: aldrin, heptacloro, heptacloro B, dieldrin, endrin, 4,4 DDT. Todos os compostos foram eluidos em solvente hexano 95%. Soluções de diferentes concentrações foram preparadas com o intuito de verificar os limites de detecção, tempo de retenção e áreas dos picos encontrados.

A seguir são apresentados os tempos de retenção e curvas analíticas dos compostos organoclorados estudados (Tabela 3), bem como as equações de reta e seus respectivos coeficientes de determinação. Todos os padrões utilizados para a obtenção dos cromatogramas (Figura 2) que apontam os tempos de retenção, encontravam-se na concentração de $1\mu\text{g L}^{-1}$, enquanto que as curvas analíticas foram obtidas utilizando as concentrações de 1, 5, 10, 25, 50, 100, 250, 500 e $1000\mu\text{g L}^{-1}$.

Tabela 3 - Tempos de retenção e curvas analíticas dos compostos organoclorados estudados

Composto	Tempo Retenção (min)	Coefficientes de reta	Coefficiente de Determinação
Aldrin	5,15	A: 1097,64209; B: 36,24966	R ² : 0,99711
Dieldrin	8,55	A: 2627,82352; B: 114,366	R ² : 0,99554
Endrin	6,76	A: 4362,25075; B: 168,95092	R ² : 0,97054
Heptacloro	4,39	A: 11,35075; B: 674,72892	R ² : 0,99887
Heptacloro Epóxido	6,20	A: -200,51777; B: 38,68364	R ² : 0,99987
4,4 DDT	12,19	A: 183,80025; B: 23,22997	R ² : 0,99915

Fonte: Autor

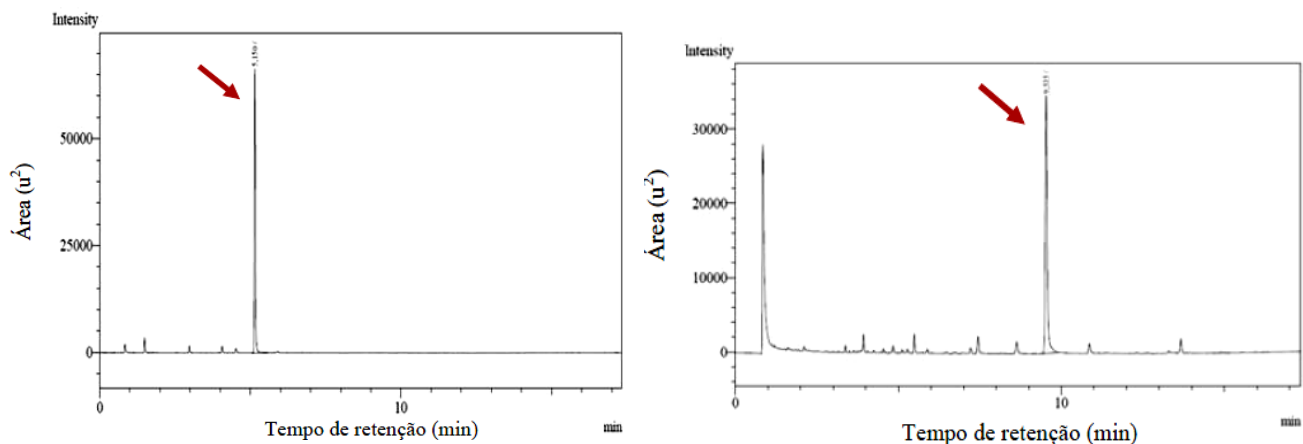


Figura 2 – Cromatograma com tempo de retenção: (A) Aldrin; (B) Eldrin

Fonte: Autor

Com base nos cromatogramas apresentados na Figura 2, foi possível detectar a presença de compostos organoclorados nos diferentes pontos coletados, tais como, Heptacloro, Aldrin, Endrin e 4,4 DDT. A contaminação deste corpo d'água pode estar relacionada ao fato de ainda persistir o uso destes pesticidas nas áreas próximas a bacia.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Como o uso do solo no entorno da bacia do Rio Pirapó é explorado pela agricultura, as consequências das ações antrópicas são preocupantes em relação à qualidade da água disponível, pois trata-se de um manancial de captação para abastecimento público. Sua preservação, no entanto, deveria ser realizada de forma mais ampla nas nascentes que produzem a água, até o ponto de captação.

Comparando-se os valores determinados neste trabalho com a legislação, percebe-se que os compostos endrin, heptacloro e heptacloro epóxido podem ser quantificados e atendem à legislação. Ressalta-se que o composto heptacloro nem tampouco o heptacloro epóxido são contemplados na referida legislação. Os compostos dieldrin e 4,4 DDT são detectados em valores próximos aos valores máximos permitidos (VMP), no entanto, o composto aldrin é detectado em valores superiores aos do VMP estabelecido.

REFERÊNCIAS

ANVISA. **Agência Nacional de Vigilância Sanitária**. Brasília. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 23 de abril de 2016.

DESCHLER, U.; P. KLEINSCHMIT, P. PANSTER, *Angewandte Chemie International Edition in English*, v. 25, p. 236, 1986.



FOSTER, S.; VENTURA, M.; HIRATA, R. *Poluição das águas subterrâneas: um documento executivo da situação da América Latina e Caribe com relação ao abastecimento de água potável*, São Paulo: Instituto Geológico, 55 p., 1993.

JAL, P. K.; S. PATEL, B. K. MISHRA, *Talanta*, v. 62, p. 1005-1028, 2004.

ODUM, H.T., *Environmental accounting: Emergy and decision making*. New York: Wiley, 1996.

SÉ, J.A.S. *O rio do Monjolinho e sua Bacia Hidrográfica (São Carlos, Ibaté/SP) como integradores de sistemas ecológicos. Um conjunto de 82 informações para o início de um processo de pesquisas ecológicas, de educação, planejamento e gerenciamento ambientais a longo prazo*. Dissertação para obtenção do título em mestre em Hidráulica e Saneamento. Universidade de São Paulo-USP, São Carlos, 1992.

TUCCI, C.E.M.; SILVEIRA, A. *Gerenciamento da Drenagem Urbana*. Porto Alegre - RS, 2001. Departamento de Hidromecânica e Hidrologia – Instituto de Pesquisas Hidráulicas – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006. Disponível em:

<<http://www.iph.ufrgs.br/grad/disciplina/dhh/iph01014/gerdre.pdf>>. Acesso em: 23 de abril de 2016.