



DETECÇÃO DE PESTICIDAS EM SEDIMENTOS AQUÁTICOS DO RIO PIRAPÓ

Giovanna Silva de Oliveira¹, Vitoria dos Santos da Silva¹, Edilaine Corrêa Leite², José Roberto Bello³,
Thaila Fernanda Oliveira da Silva², José Eduardo Gonçalves^{3,4}

¹Acadêmica do Curso de Biomedicina, Universidade Cesumar – UNICESUMAR, Campus Maringá-PR. Bolsista PIBIC¹²/ICETI- UniCesumar. giovanamariano005@gmail.com; v.silva.ss.santos@gmail.com.

²edilainecl16@gmail.com; thailaf.silva@gamil.com

³ Mestrando em Tecnologias Limpas, Universidade Cesumar – UNICESUMAR. jrbellobello@gmail.com.

⁴Docente, Pesquisador, Bolsista Produtividade do Instituto Cesumar de Ciência, Tecnologia e Inovação – ICETI. jose.goncalves@unicesumar.edu.br

RESUMO

A busca pelo aumento da produção e proteção agrícola tem elevado a utilização dos agrotóxicos ao longo dos anos, ocasionando danos ambientais pela contaminação de alimentos, água e solo, gerando consequentemente, riscos à saúde da população exposta. Levando em consideração a preocupante aplicação dos inseticidas, o presente trabalho teve por objetivo a análise da contaminação dos sedimentos do Rio Pirapó, para avaliação da água que abastece a cidade de Maringá-PR. Para as análises, as amostras foram obtidas em quatro pontos distribuídos ao curso do rio coletadas em triplicata, e posteriormente analisadas por cromatografia a Gás acoplada a espectrometria de massas (CG-EM). Foram identificados, portanto, a presença dos pesticidas Diclórvos e Toxafeno, ambos considerados como possíveis carcinógenos, e além destes, o Tolueno que é um resíduo derivado do petróleo. Diante disso, o monitoramento e redução da aplicação dos agrotóxicos e poluição adicional, contribui na diminuição dos resíduos químicos e seus produtos de transformação em águas e solos.

PALAVRAS-CHAVE: Agroquímicos; Análise química; Contaminação ambiental.

1 INTRODUÇÃO

Mundialmente o Brasil é o país que mais faz a utilização de agrotóxicos, ocupando esse patamar desde o ano de 2008 (CARNEIRO *et al.*, 2015). Durante a produção agrícola entre 2013 e 2014, houve consumo de um milhão de toneladas desses agroquímicos no país, no ano seguinte, o estado do Paraná destacou-se no uso de cerca de cem mil toneladas dos pesticidas durante o cultivo (VIEIRA *et al.*, 2017).

Os compostos possuem a conotação “defensores agrícolas”, ao qual alguns autores ressaltam o risco dessa terminologia, já que pode levar a ideia de proteger a safra mascarando suas reais toxicidades (CARNEIRO *et al.*, 2015; AGRHA, 2021). Esses defensivos têm por objetivo, aumentar a produção agrícola inibindo o ataque de pragas, entretanto, é importante levar-se em consideração suas desvantagens em relação aos impactos profundos ao ambiente, e consequentemente à saúde daqueles que se expõem (VIEIRA *et al.*, 2017).

Foi estimado que somente cerca de 10% dos agroquímicos administrados ficam no cultivo, uma vez que, suas aplicações são imprecisas e consequentemente acabam sendo carregados por chuvas ou vento, e se dissipando no ambiente (AGRHA, 2021). Portanto, ocorre contaminação não somente dos alimentos expostos diretamente às substâncias, mas também rios, solos e ar (CARNEIRO *et al.*, 2015).

De acordo com a FIOCRUZ BRASÍLIA (2022), foi estimado cerca de 27 agrotóxicos que podem estar presentes em um copo d’água potável, sendo o Paraná, um dos estados com esses contaminantes identificados. Levando em consideração o abastecimento desses rios contaminados,



para consumo, é indispensável o monitoramento e estudo dos compostos que se dissipam e acumulam no sedimento como avaliação da qualidade da água.

O sedimento é um compartimento aquático onde ocorrem a ciclagem de nutrientes e o fluxo de energia, sendo assim, processam-se eventos biológicos, físicos e químicos (ESTEVES, 2011). Tendo em vista a importância desse sedimento para os corpos d'água, o objetivo deste trabalho é determinar as concentrações de compostos químicos encontrados no sedimento do rio Pirapó.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 ÁREA DE ESTUDO

A bacia hidrográfica do Pirapó pertence ao estado do Paraná, sua nascente está localizada próximo ao município de Apucarana, ocupando uma área de extensão de cerca de 5.098 km², sendo de suma importância, abrangendo 33 municípios e cerca de 950 mil habitantes (DA GRAÇA; HÉLIO SILVEIRA, 2020).

2.2 AMOSTRAS E COLETAS

As amostras de sedimentos foram coletadas em outubro de 2021 (em triplicata), em quatro diferentes pontos ao longo do rio Pirapó, sendo: ponto P1 localizado na nascente do rio Pirapó (Distrito Pirapó – Apucarana – PR - 23°33'32.4"S 51°31'25.9"W); ponto P2 localizado na PR-444 (23°27'08.8"S 51°33'25.1"W); ponto P3 localizando próxima ao ponto de captação da estação de tratamento de água de Maringá (23°19'40.4"S 51°50'44.8"W) e ponto P4 localizado a jusante próximo a PR-317 (23°18'17.3"S 51°53'36.3"W).

O sedimento foi coletado 10 cm em relação a coluna sedimentar, devido seus critérios de contaminação da área. A draga de coleta é lançada repetidas vezes, até que fosse obtido cerca de 1 kg de material.

Após a obtenção das amostras, o sedimento foi armazenado em frascos plásticos devidamente identificados, aclimatadas e transportadas ao LIABQ (Laboratório Interdisciplinar de Análises Biológicas e Químicas) do Instituto Cesumar de Ciência, Tecnologia e Inovação – ICETI, onde foram acondicionados em freezer para análise posterior.

2.3 MÉTODO DE EXTRAÇÃO QUECHERS

Para o preparo das análises, o sedimento foi descongelado totalmente em temperatura ambiente, em seguida foram levados para estufa à 40°C. Após a secagem, as amostras foram peneiradas e acondicionadas em recipientes plásticos.

A extração foi realizada em triplicata de acordo com cada ponto de coleta, utilizando: 10g do sedimento preparado, 4g de Sulfato de Magnésio, 1g de Cloreto de Sódio e 1,5 ml do solvente Acetonitrila em tubos falcon. As amostras foram agitadas em vórtex por 5 minutos, acondicionadas em banho ultrassônico pelo tempo de 30 minutos, e encaminhadas para a centrifugação em 4.000rpm por 5 minutos. Após isso, foi coletado os sobrenadantes de interesse, e colocados em outro tubo contendo: 25 mg de PSA, 50 mg de C18 e 150 de Sulfato de Magnésio, homogenizada em vórtex por 5 minutos e centrifugados em 4.000 rpm por 5 minutos. O volume total dos sobrenadantes foram pipetados e transferidos para tubos de ensaio, aguardando a redução de 1,5



ml em temperatura ambiente para a transferência em vial e análise no cromatógrafo em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM).

2.4 MÉTODO DE ANÁLISE CROMATOGRÁFICA EM CG-EM

Foram selecionadas as moléculas de análise de acordo com os dados obtidos referente aos pesticidas comumente utilizados, bem como as safras realizadas na região de coleta. Os dados foram expressos através do levantamento do 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 2016 E 2020.

Com base nesses critérios, as amostras foram identificadas e quantificadas em massa os ingredientes ativos (IA) empregados na área do estudo. Após o preparo e secura, as amostras foram inseridas em vials de 1,5 ml e injetadas no cromatógrafo a gás. O equipamento é de modelo agilent 7890b e injetor automático (CTC PAL Control), acoplado ao espectrômetro de massa (modelo agilent 5977a msd).

Os dados foram expressos pelo software MassHunter, que utiliza análises qualitativas dos espectros de massas da biblioteca NIST 11. Os compostos identificados foram quantificados e tabelados.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Após os procedimentos laboratoriais através do método de extração de resíduos de pesticidas em sedimentos e análises utilizando cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas (CG-EM), foram identificados os resíduos de agrotóxicos e do composto Tolueno (derivado do petróleo), presentes em cada uma das amostras obtidas em triplicata, em seus respectivos pontos (Tabela 1).

Tabela 1: Identificação de resíduos agroquímicos por CG-EM em amostras de sedimento nos diferentes pontos. Os "X" indicam a presença do composto.

Retenção (min)	Porcentagem (%)	Composto	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4
5.01	15.2	Diclorvos	X	X		
4.99	44.7	Toxafeno	X	X	X	X
4.40	11.4	Tolueno	X			

Fonte: Elaborado pelos autores com base nos dados adquiridos pela leitura em CG-EM.

Foi identificado a presença do pesticida Diclorvos na nascente (Distrito Pirapó – Apucarana – PR - 23°33'32.4"S 51°31'25.9"W); e no ponto P2 localizado na PR-444 (23°27'08.8"S 51°33'25.1"W). Trata-se de um composto de alta toxicidade e sua exposição pode ocasionar efeitos adversos, como: enjoo, tremores, insuficiência respiratória, podendo levar o indivíduo a óbito (CETESB, 2012; NARCISO, 2012).

No ambiente, o Diclorvos possui ampla motilidade quando presente no solo e conseqüentemente, torna-se um possível contaminante da água. Em contrapartida, a presença do composto em rios tende a não ser carregado por um amplo trajeto, isso devido sua rápida degradação, permanecendo pelo período de quatro dias no local (CETESB, 2012). Desta forma, sua



presença nos pontos 1 e 2 de coleta são possíveis indicativos de contaminação recente do agroquímico no rio Pirapó.

A substância Tolueno, é um solvente oriundo do petróleo e comumente utilizado como insumo, sendo um preocupante contaminante de águas utilizadas para o abastecimento da população (SILVA *et al.*, 2002; ALVES, 2011). Em contato com a água, tende a se depositar no subsolo devido a sua característica apolar (SILVA *et al.*, 2002), além disso, possui alta classificação de toxicidade, com capacidade neurodepressora, causando também alterações renais, hepáticas, cardíacas, e em casos mais graves coma e morte (EPA, 2006; ALVES, 2011).

O Toxafeno é um pesticida de uso proibido em vários países, devido a comprovação dos riscos quanto sua exposição, tendo classificação de possível cancerígeno (CETESB, 2012). Possui capacidade de acumular não somente no ambiente, mas também no organismo humano, sendo causador de alteração renal e de tireoide (EPA, 2000; BRASIL, 2006; BRASIL, 2015).

No solo, pela lenta decomposição, o agrotóxico fica retido de forma persistente por períodos prolongados (CETESB, 2012). Devido a isso, possui capacidade de dissipar-se á longas distâncias pelo solo, ar e água (BRASIL, 2015). Sua presença em todos os pontos de coleta demonstra característica perniciososa em todas as amostras, sendo um importante indicativo de contaminação.

Os resultados obtidos demonstram que a presença dos contaminantes dispersos ao longo da bacia do rio Pirapó, tem tido impactos que afetam não somente o solo, mas também ameaçam o suprimento de água potável e conseqüentemente, trazem sérios riscos à saúde da população que a consomem.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados desta pesquisa podem contribuir na determinação dos pesticidas amplamente utilizados na região da Bacia Hidrográfica do Rio Pirapó, bem como seus impactos preocupantes na contaminação da bacia hidrográfica utilizado para abastecimento da população.

Além dos pesticidas, destaca-se a identificação do Tolueno proveniente do petróleo. Sua presença nos pontos de coleta, podem apontar contaminação não somente por escoamento e dissipação do composto no ambiente causada pela emissão industrial, mas também, seu descarte incorreto diretamente no rio.

Sob esse viés, é de suma importância implementação de ações que minimizem todos os problemas descritos, reduzindo o consumo destes compostos em concentrações fora dos estabelecidos como adequados, tal como seu descarte adequado. Desse modo, implementando também, Programas Educativos que promovam um meio ambiente livre de contaminantes e conseqüentemente, qualidade de vida para a população.

REFERÊNCIAS

AGRHA. **Agrotóxicos e seus efeitos**. Elaborada por Beatriz Assad. 2021. Disponível em: https://www.agrha.com/2021/07/07/agrotoxicos-e-seus-efeitos/?gclid=CjwKCAjw0dKXBhBPEiwA2bmObUc3n3wg-485NYabypJgp3qGBUDi5a5VqaCgRO66p5w4c6K8befn5hoCnj8QAvD_BwE. Acesso em: 13 ago. 2022.



ALVES, Leslie Diniz. **Efeitos da exposição ocupacional ao tolueno**. 2011. Escola de Enfermagem da UFMG, Belo Horizonte. Disponível em: <https://repositorio.ufmg.br/bitstream/1843/BUBD-9DSGCH/1/pdfonline.pdf>. Acesso em: 01 ago. 2022.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Em debate, poluentes químicos perigosos**. 2015. Elaborada por Rafaela Ribeiro. Disponível em: <https://www.gov.br/mma/pt-br/noticias/noticia-acom-2015-08-1089>. Acesso em: 10 ago. 2022.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **MMA trabalha na implementação da Convenção de Estocolmo**. 2006. Disponível em: <https://www.gov.br/mma/pt-br/noticias/mma-trabalha-na-implementacao-da-convencao-de-estocolmo>. Acesso em: 10 ago. 2022.

CARNEIRO, Fernando Ferreira; AUGUSTO, Lia Giraldo da Silva; RIGOTTO, Raquel Maria; FRIEDRICH, Karen; BÚRIGO, André Campos (Orgs.). Dossiê ABRASCO: um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde Rio de Janeiro: EPSJV; São Paulo: Expressão Popular, 2015.

CETESB, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Ficha de Informação Toxicológica: Diclorvos**. 2012. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2020/10/Diclorvos.pdf>. Acesso em: 27 jul. 2022.

CETESB, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Ficha de Informação Toxicológica: Toxafeno**. 2012. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2020/07/Toxafeno.pdf> Acesso em: 27 jul. 2022.

DA GRAÇA, H. C.; HÉLIO SILVEIRA. **Vulnerabilidade à contaminação das águas superficiais da Bacia Hidrográfica do Rio Pirapó**, Paraná. v. 40, 2020.

EPA, Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos. **Estandares del Reglamento Nacional Primario de Agua Potable (Padrões Nacionais de Água Potável Primária)**, 2000. Disponível em: <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/20001Y0S.PDF?Dockey=20001Y0S.PDF>. Acesso em: 18 ago. 2022.

EPA, Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos. **Regulamentos Nacionais de Água Potável**. 2006. Disponível em: <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/91022ZIY.PDF?Dockey=91022ZIY.PDF>. Acesso em: 18 ago. 2022.

ESTEVES, F. A. **Fundamentos de limnologia**. 3. ed. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2011.

FIOCRUZ BRASÍLIA. **Contaminação da água potável por agrotóxico no Brasil é tema de audiência pública na Câmara dos Deputados**: pesquisador da fiocruz Brasília afirma que país vive uma contaminação sistêmica, e sugere, entre as soluções, atuações de vigilância em saúde de base territorial integrada e participativa. Elaborada por Nathália Gameiro. Disponível em: <https://www.fiocruzbrasil.fiocruz.br/contaminacao-da-agua-potavel-por-agrotoxico-no-brasil-e-tema-de-audiencia-publica-na-camara-dos-deputados/>.



NARCISO, E. S. Avaliação do grau de efeito toxicológico do diclorvós, após exposição inalatória em ambiente sem ventilação. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, [S. l.], v. 71, n. 4, p. 757–761, 2012.

SILVA, R. L. B.; BARRA, C. M.; MONTEIRO, T. C. N.; BRILHANTE, O. M. Estudo da contaminação de poços rasos por combustíveis orgânicos e possíveis conseqüências para a saúde pública no Município de Itaguaí, Rio de Janeiro, Brasil. **Cadernos de Saúde Pública**, [S. l.], v. 18, n. 6, p. 1599-1607, dez. 2002. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0102-311x2002000600014>.

VIEIRA, M. G.; STEINKE, G.; ARIAS, J. L.; PRIMEL, E. G.; CABRERA, L. C. Avaliação da contaminação por agrotóxicos em rios de municípios da região sudoeste do Paraná. **Revista Virtual de Química**, 8 nov. 2017. Disponível em: <https://rvq-sub.s bq.org.br/index.php/rvq/article/view/1865>. Acesso em: 05 ago. 2022.