



DETECÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DE PESTICIDAS EM UM RIO RURAL-URBANO: RELAÇÃO COM DANOS A SAÚDE HUMANA

Vitória dos Santos da Silva¹, Giovanna Silva de Oliveira¹, Edilaine Corrêa Leite², Thaila Fernanda Oliveira da Silva², José Roberto Bello³, José Eduardo Gonçalves^{2,4}

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

²Instituto Cesumar de Ciência, Tecnologia e Inovação – ICETI, Maringá/PR. edilainecl16@gmail.com; thailaf.silva@gamil.com

³Programa de Pós-Graduação 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 água é um importante recurso natural, esse elemento é responsável pela manutenção da vida em nosso planeta. Além da sua importância ecológica é indispensável na agricultura, geração de energia e diversas outras atividades. O uso indevido de poluentes orgânicos (pesticidas) adicionado aos excessos de produtos químicos liberados, faz com que os ricos de contaminação dos corpos d'água e dos seres humanos aumente. Desta maneira é de suma importância a realização de estudos que visam mensurar e remediar os danos causados pelos pesticidas. Esse trabalho tem como objetivo determinar e quantificar as concentrações de pesticidas em diferentes pontos de um rio urbano-rural e relacionar seus efeitos a saúde humana, para isso foram realizadas coletas em quatro pontos ao longo do rio Pirapó, que abastece 33 municípios do Paraná. Após a coleta as amostras foram transportadas para o LIABQ (Laboratório interdisciplinar de análises Biológicas e Químicas), e após as extrações por fase sólida, as amostras foram submetidas a análise por CG-EM (cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas). Foram encontrados nove (9) poluentes orgânicos ao meio ambiente e a saúde humana, como o toxafeno que além de tóxico tem seu uso proibido no Brasil e em diversos países do mundo. Desta forma conclui-se que foi identificado poluentes orgânicos e persistentes na água superficial do rio Pirapó, apontando necessidade de maior esforço de fiscalização dos órgãos competentes, bem como de maiores esclarecimentos para que pesticidas dessas categorias não sejam mais utilizados.

PALAVRAS-CHAVE: Águas superficiais; Contaminantes químicos; Qualidade de água; Toxicidade.

1 INTRODUÇÃO

A água é um elemento fundamental para a manutenção da vida na terra, (Zhang, B. *et al.*, 2020), que está presente em nosso planeta majoritariamente na forma sólida, na forma de geleiras, a porção líquida desse elemento está disposta em oceanos, rios, lagos, lagoas riachos e outros diversos corpos d'água (RODRIGUES, 2016). Além da sua importância ecológica a água também é essencial para a econômica, sendo indispensável nas indústrias, na agropecuária, energia elétrica (ALVES *et al.*, 2008), e são nesses processos que ocorrem as diversas contaminações da água.

Dos contaminantes químicos presentes em águas superficiais, os pesticidas são um dos parâmetros de avaliação para controle e monitoramento da potabilidade da água, por ter caráter tóxico e pelo uso indiscriminado no país (NETO; SARCINELLI, 2009).

O uso de pesticidas no Brasil teve um crescimento significativo a partir dos anos 1990; entre 1991 e 2015 o Brasil só ampliou seu consumo. Em 2019 teve cerca de 13.300 registros de pesticidas, muitos deles apresentam alta periculosidade ambiental, por isso muitos grupos se postavam contra o seu uso (HESS, 2021). No entanto, o processo regulatório dos pesticidas sofre influência grupos organizados. Se produtores de pesticidas, grandes produtores agrícolas e indivíduos/grupos a eles associados forem politicamente influentes, a tendência é que regulações sejam menos restritivas. (IPEA, 2019)



A exposição crônica aos pesticidas pela ingestão de água contaminada pode trazer efeitos prejudiciais à saúde humana, como esterilidade, efeitos cancerígenos, atraso no desenvolvimento intelectual e corporal, principalmente em crianças, além de causar desequilíbrio hormonal que reduzem a efetividade do sistema imunológico (MUHAMMAD. *et al.*, 2021).

Tendo em vista a importância da realização de estudos a respeito dos danos causados pela presença de pesticidas nos corpos d'água o objetivo desse trabalho é determinar e quantificar as concentrações de pesticidas em diferentes pontos de um rio urbano/rural e relacionar seus efeitos a saúde humana.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 ÁREA DE ESTUDO E COLETA DE ÁGUA

A bacia do Pirapó está localizada no terceiro planalto do estado do Paraná, possui uma área de cerca de 5.098,92 km², o rio Pirapó tem sua origem na zona rural de Apucarana e desagua no rio Paranapanema no município de Jardim Olinda, esse rio possui extensão de 168 km e abastece cerca de 33 municípios que exercem distintas atividades agrícolas e industriais. O rio Pirapó é a principal fonte de provisão de água dos municípios pelo qual passa, incluindo Maringá (IAT, 2015).

As amostras de água foram coletadas em quatro pontos ao longo do rio Pirapó, em outubro de 2021. Em cada ponto as amostras foram armazenadas em garrafas de polietileno de 1 litro, no total foram coletadas quatro (4) garrafas por ponto, em laboratório as amostras foram armazenadas em baixas temperaturas para que suas propriedades fossem preservadas. Os dados físico-químicos da água foram aferidos *in loco* utilizando a sonda multiparâmetros HORIBA U50®, onde foram mensurados os dados dos seguintes parâmetros: condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$), oxigênio dissolvido (mg/L), pH, temperatura (°C), turbidez (NTU) e total de sólidos dissolvidos (mg/L). As medidas desses parâmetros foram realizadas em triplicata.

2.2 EXTRAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ÁGUA

A extração das amostras de água ocorreu através do manifold Supelco Visiprep SPE com cartucho Agilent Bond Elut Nexus®, sob vácuo. A fase sólida presente no cartucho tem a função de absorver os compostos presentes no meio líquido aquoso e com a ajuda de um solvente orgânico os compostos retidos são eluídos. A extração inicia com um fluxo da água de 10 mL min⁻¹, para que o cartucho absorva os compostos de interesse, em seguida o cartucho foi lavado com água deionizada e seco a vácuo por aproximadamente 20 minutos para que os resíduos de água fossem eliminados (esse processo foi realizado em triplicata para cada ponto). Após essa etapa deu-se início a fase de eluição com a adição de 3 mL de acetato de etil e 3 mL de diclorometano. O eluato final foi concentrado através da evaporação do solvente com fluxo de N₂ e em seguida ressuspensas em *vial* com 1,5 mL de diclorometano para análise no cromatógrafo a gás (CG-EM).

2.3 ANÁLISE DE ÁGUA POR CROMATOGRAFIA EM CG/EM

As análises por cromatografia gasosa foram realizadas no cromatógrafo a gás (Agilent 7890B) com injetor CTC PAL Control, acoplado a um espectrômetro de massas (Agilent 5977A MSD),



equipado com coluna HP-5MS UI Agilent com fase de 5% de fenil metil siloxano (30,0 m x 250 μ m d.i. x 0,25 μ m de espessura do filme).

Para a separação adequada dos analitos no sistema CG-EM, foi utilizado 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^{-1} até 175°C mantida por 13 min, e rampa de 20 °C min^{-1} até 280 °C e mantida por 15 min. As demais condições do método de análise foram: volume de injeção de 1,0 μ L, fluxo do gás de arraste (He, pureza 99,99999%) igual a 1,0 mL min^{-1} , 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. No detector de massas a temperatura da câmara de ionização será de 230 °C e a temperatura do quadrupolo de 150 °C. Foi utilizado o sistema de detecção EM no modo *scan* operando na faixa de razão massa/carga (*m/z*) de 40 – 600 Daltons, com *solvent delay* de 3 min.

Após a análise no CG-EM os dados foram obtidos pelo software MassHunter e analisados qualitativamente através da comparação dos espectros de massas com os espectros de massas da biblioteca NIST 11.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Através das análises dos resultados obtidos pelos cromatogramas e os espectros de massas no CG-EM, foram encontrados compostos orgânicos poluentes e alguns persistentes para a saúde humana descritos na Tabela 1. Dentre os compostos destaca-se o toxafeno e o aldicarb que são considerados poluentes orgânicos persistentes, de toxicidade alta e que apresenta usos proibidos no Brasil (XAVIER; RIGHI; SPINOSA, 2007; CETESB, 2022).

Tabela 1: Identificação de resíduos de agroquímicos por CG-EM em amostras de água superficial nos diferentes pontos.

Retenção (min)	Porcentagem (%)	Composto	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4
4.16	14.0	1,3-Dioxolane, 2-heptyl-4-phenyl-	X	X		
4.43	9.36	5-Chloro-2-acetylthiophene	X	X		
4.65	8.49	Mesitileno	X	X	X	X
4.88	11.15	Pyridine, 3-(1-methyl-2-pyrrolidinyl)-, (S)-	X			
5.60	8.60	Azetidina	X	X	X	X
10.39	29.2	Phenol, 2,4-bis(1,1-dimethylethyl)-, phosphite	X	X	X	x
4.99	18.2	Toxafeno	X	X	X	X
5.35	9.34	Pirazin	X	X		
4.82	12.8	Aldicarb		X		

X = identificação do composto por CG-EM.

Fonte: autor, com base em dados obtidos pelo CG-EM.

O toxafeno foi muito utilizado em alguns países, como o Estados Unidos e o Brasil, mas seu uso foi proibido em 1982 e 1985, respectivamente (CETESB, 2018). Na Convenção de Estocolmo o toxafeno foi considerado um POP (Poluente Orgânico Persistente), químicos que são resistentes a degradação e tem capacidade de bioacumular-se (BRASIL, 2005). Altos níveis de toxafeno podem causar desde problemas pulmonares e no sistema nervoso até a morte (ATSDR, 1997).

O aldicarb apesar de proibido, é de fácil aquisição de forma clandestina, sendo assim favorece seu acesso e conseqüentemente seu aumento nas plantações e nos casos de contaminações (CRUZ, 2013). Considerado extremamente tóxico, ele é absorvido pela pele e principalmente pelo trato



gastrointestinal, inibidor da acetilcolinesterase ele aumenta os estímulos no sistema nervoso autônomo parassimpático (MORAES, 1997).

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos pelas análises realizadas no CG-EM, demonstrou que apesar de proibidos e nocivos à saúde humana alguns pesticidas ainda são utilizados de forma ilegal no Brasil. Por esse motivo a fiscalização sobre o uso e comercialização de pesticidas é de extrema importância para que os agricultores e a indústria não utilizem essas substâncias proibidas e tóxicas para a saúde humana além disso é de suma importância promover campanhas que informem sobre os riscos do uso ilegal e indiscriminado dessas substâncias. Desta forma conclui-se que é necessário um maior empenho dos órgãos fiscalizadores para que pesticidas dessas categorias não sejam mais utilizados.

REFERÊNCIAS

ALVES, E. C.; SILVA, C. F.; COSSICH, E. S.; TAVARES, C. R. G.; SOUZA FILHO, E. E.; CARNIEL, A. Avaliação da qualidade da água da bacia do rio Pirapó – Maringá, Estado do Paraná, por meio de parâmetros físicos, químicos e microbiológicos. **Acta Sci. Technol, Maringá**, v. 30, n. 1, p. 39-48, jan. 2008.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Atlanta, 1997. Disponível em: - <http://www.cvs.saude.sp.gov.br/pdf/toxfaq171.pdf>. Acesso em: ago. 2022.

BRASIL. **Decreto nº 5.472, de 20 de junho de 2005**. Promulga o texto da Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes, adotada, naquela cidade, 22 de maio de 2001. Brasília, DF, 21 jun. 2005.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. São Paulo. 2020. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2020/07/Toxafeno.pdf> Acesso em: set. 2022.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. São Paulo. 2018. 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>. Acesso em: set. 2022.

CRUZ, C. C.; CARVALHO, F. N.; COSTA, V. I. B; SARCINELLI, P. N; SILVA, J. J. O.; MARTINS, T. S.; BOCHNER, R.; ALVES, S.R. Perfil epidemiológico de intoxicados por Aldicarb registrados no Instituto Médico Legal no Estado do Rio de Janeiro durante o período de 1998 a 2005, **Cadernos Saúde Coletiva**, Rio de Janeiro, v. 21, n. 1, p. 63-70, 2012.

FERNANDES NETO, M. L.; SARCINELLI, P. N. Agrotóxicos em água para consumo humano: uma abordagem de avaliação de risco e contribuição o processo de atualização da legislação brasileira. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [S. l.], v. 14, n. 1, p. 69-78, mar. 2009. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1413-41522009000100008>.



HESS, Sonia Corina; NODARI, Rubens Onofre; LOPES-FERREIRA, Monica. Agrotóxicos: críticas à regulação que permite o envenenamento do país. **Desenvolvimento e Meio Ambiente**, v. 57, 2021.

IAT – Instituto Água e Terra. Paraná. 2015. Disponível em:
https://www.iat.pr.gov.br/sites/agua-terra/arquivos_restritos/files/documento/2020-07/rt_0003_r1_volumei_textos.pdf. Acesso em: set. 2022.

IPEA - Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada. Brasília. 2019. Disponível em:
http://repositorio.ipea.gov.br/bitstream/11058/9371/1/td_2506.pdf. Acesso em: ago. 2022.

MORAES, G. F. **Intoxicação aguda por carbamato (ALDICARB)**: uma revisão dos aspectos clínicos, laboratoriais e terapêuticos. Monografia (Especialização em Medicina do Trabalho) - Instituto de Saúde da Comunidade, Universidade Federal Fluminense, 1997.

SYAFRUDIN, M.; KRISTANTI, R. A.; YUNIARTO, A.; HADIBARATA, T.; RHEE, J.; AL-ONAZI, W. A.; ALGARNI, T. S.; ALMARRI, A. H.; AL-MOHAIMEED, A. M. Pesticides in Drinking Water—A Review. **International Journal Of Environmental Research And Public Health**, [S. l.], v. 18, n. 2, p. 468, 8 jan. 2021. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/ijerph18020468>.

XAVIER, F. G.; RIGHI, D. A.; SPINOSA, H. S. Toxicologia do praguicida aldicarb: aspectos gerais, clínicos e terapêuticos em cães e gatos. **Ciência Rural**, [S. l.], v. 37, n. 4, p. 1206-1211, ago. 2007. FapUNIFESP (SciELO). Doi: <http://dx.doi.org/10.1590/s0103-84782007000400051>.