



Encontro Internacional
de Produção Científica
24 a 26 de outubro de 2017

ISBN 978-85-459-0773-2

ANÁLISE QUÍMICA DE AGROQUÍMICOS (PESTICIDAS) EM AMOSTRAS DE ÁGUA E SEDIMENTO POR CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSAS COLETADAS DA BACIA DO RIO PIRAPÓ

Andressa Jenifer Rubio¹, José Eduardo Gonçalves²

¹Acadêmica do Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária, Centro Universitário de Maringá - UNICESUMAR. Bolsista PROBIC-UniCesumar -andressajrubio@gmail.com

²Orientador, Doutor, Docente do Centro Universitário de Maringá -UNICESUMAR, Maringá-PR. Pesquisador do Instituto Cesumar de Ciência, Tecnologia e Inovação – ICETI. jose.goncalves@unicesumar.edu.br

RESUMO

A utilização de pesticidas com a finalidade de melhorar a produtividade agrícola, durante o último século, teve papel fundamental na contaminação ambiental, sobretudo em alimentos, águas superficiais e sedimento, os quais provocam efeitos nefastos na saúde humana. A boa qualidade da água, a não contaminação do solo, e, conseqüentemente dos alimentos só pode ser assegurada através de programas de monitoramento ambiental, definindo limites máximos de resíduos (LMRs), os quais podem minimizar os riscos de poluição e efeitos adversos à saúde dos consumidores. Assim, o presente trabalho tem como objetivo identificar, determinar e quantificar a presença de pesticidas na Bacia do Rio Pirapó na região de Maringá por análise de mutirresíduos de pesticidas utilizando cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM). Para tanto foram realizadas coletas água e sedimento 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 realizados 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: Heptacloro, Heptacloro epóxido, Aldrin, Endrin, Dieldrin e DDT. O método CG/EM aplicado neste trabalho permitiu a determinação destes pesticidas organoclorados em amostras de água. Os limites encontrados foram baixos suficientes para se detectar essas substâncias a um nível inferior ao estabelecido pela legislação nacional. Estes resultados permitem concluir que os pesticidas organoclorados ainda estão sendo utilizados em grande quantidade e ainda são utilizados como ferramenta para aumentar a produção agrícola. Os dados demonstram também a necessidade constante de monitoramento da qualidade de água nos mananciais de abastecimento.

PALAVRAS-CHAVE: Análise de Água, Contaminação, Análise por GC/MS, Pesticidas.

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 problema, pelo ecossistemas dos quais participavam, não causando nenhum impacto ambiental grave (ODUM, 1996). Mas, com o passar dos tempos 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.

A expansão destes grandes centros urbanos de maneira acelerada e não prevista durante a segunda metade do século XX fez com que o homem colocasse a ciência a serviço da tecnologia e esta a seu próprio serviço (ARAÚJO; CARAM, 2006), levando a um aumento indiscriminado da industrialização e urbanização, como forma de suprir as necessidades de uma sociedade com uma cultura voltada para o consumo e produção de bens, provocando com isso degradações e impactos ambientais.

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



Encontro Internacional
de Produção Científica
24 a 26 de outubro de 2017

ISBN 978-85-459-0773-2

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.

Os recursos hídricos, um bem finito indispensável para a manutenção e qualidade de vida na Terra, estão sendo ameaçados por esta necessidade de consumo e expansão da sociedade, pois é matéria prima para o desenvolvimento de diversas atividades antrópicas, tais como, a produção de alimento, de energia, de bens de consumo, de tratamento e de lazer, assim como para a manutenção e equilíbrio ambiental dos ecossistemas terrestres (LIMA, 2001).

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 conseqüentemente, com a sua própria qualidade de vida (TUCCI; 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 pesticida isoladamente é, além de muito caro, pouco produtivo sendo então recomendada uma análise de multi-resíduos de pesticida.

1.1 PRODUTOS AGROQUÍMICOS

A terminologia atribuída a compostos químicos empregados no controle de pragas que atacam a produção agrícola tem gerado discussões e controvérsias. O uso da palavra pesticida tem sido amplamente difundido entre os povos de língua portuguesa e o vocabulário equivalente “*pesticide*” é usual na língua inglesa. No entanto, LARINI (1999) considera o termo inadequado, pois literalmente é algo que tem o poder de destruir a peste, ou seja, qualquer doença epidêmica grave, trazendo uma conotação mais de doença do que de praga. Devido a estas razões, sugere o uso do termo praguicida. Outros termos bastante comuns entre fabricantes ou fornecedores são defensivos agrícolas e agroquímicos, ambos com sentido bem mais amplo e menos “agressivo” à opinião pública (SINDAG, 2007).

Em citação, a legislação brasileira através da lei 7802 de 1989 define:

Agrotóxicos e afins: produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas nativas ou implantadas e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos



Encontro Internacional
de Produção Científica
24 a 26 de outubro de 2017

ISBN 978-85-459-0773-2

considerados nocivos, bem como as substâncias e produtos empregados como desfolhantes, desseccantes, estimuladores e inibidores de crescimento (ANVISA, 2007).

Definições a parte, uma breve retrospectiva nos traz registros da utilização de agrotóxicos desde 1000 anos antes de Cristo, onde Homero, na Grécia antiga escreveu sobre o uso de enxofre elementar no controle de pestes agrícolas. Desde então, diversos outros relatos de compostos inorgânicos surgiram até a descoberta das propriedades inseticidas do DDT - 2,2 bis(p-clorofenil)-1,1,1-tricloroetano por Paul Muller na Basileia, Suíça em 1939, embora Othmar Zeidler tenha sido o primeiro a sintetizar o DDT em 1873, com outros objetivos. A importância do DDT no combate de uma enfermidade de vetores de doenças, bem como pragas que atacavam lavouras e animais rendeu a Paul Muller o prêmio Nobel de medicina em 1948 e este composto é considerado um marco na metodologia de controle de pragas (RIOS DO BRASIL, 2002; LARINI, 1999).

Assim, este novo período marcado pela Segunda Grande Guerra revolucionou a pesquisa e desenvolvimento de novos compostos orgânicos com propriedades praguicidas. Atualmente, existem mais de 1100 nomes usuais de pesticidas aprovados pela ISO – Organização Internacional para Padronização, do inglês *International Organization for Standardization*, sendo divididos em 24 grandes grupos e subdivididos em inúmeras classes químicas, evidenciando a busca por especificidade no combate a organismos nocivos para a produção econômica e saúde pública. As informações oficiais sobre nomenclatura e classificação de pesticidas devem estar de acordo com a ISO 1750, que foi estabelecida com o objetivo de guiar a comercialização e as publicações científicas e populares em todo o mundo (COMPENDIUM OF PESTICIDE COMMON NAMES, 2007).

Contudo, existem alguns problemas associados ao uso de pesticidas como, por exemplo, o desenvolvimento de resistência genética por parte da planta, que é uma característica herdada que diminui o efeito do pesticida sobre a peste (ARENAS et al, 2006); criação de desequilíbrios no ecossistema; criação de novas pestes; persistência e magnificação biológica (RAMOS et al, 2004), mobilidade no ambiente e riscos à saúde humana VIGNA et al, 2006).

De acordo com parâmetros como mobilidade e persistência em solos brasileiros, toxicidade aguda e crônica realizados com diferentes organismos não alvos (abelhas, algas, peixes, entre outros), os pesticidas são classificados quanto à periculosidade ambiental em classes que variam de I a IV: de produtos impeditivos de obtenção de registro, produtos altamente perigosos ao meio ambiente (Classe I) a produtos pouco perigosos ao meio ambiente (Classe IV) (BASHEER et al, 2005). Observando-se a exposição humana a esses agentes, a avaliação dos pesticidas em função dos efeitos à saúde, resulta em diferentes classes toxicológicas, de acordo com a Tabela 1. Esta classificação obedece ao resultado de testes ou estudos realizados em laboratório, que tentam estabelecer a dosagem letal (DL) do pesticida em 50% dos animais utilizados naquela concentração (BASHEER et al, 2005).

Tabela 1: Classificação dos pesticida de acordo com os efeitos à saúde humana

Classe toxicológica	Toxicidade	DL50 (mg kg ⁻¹)	Faixa colorida
I	Extremamente tóxico	≤ 5	Vermelha
II	Altamente tóxico	5 a 50	Amarela
III	Mediamente tóxico	50 a 500	Azul
IV	Pouco tóxico	500 a 5.000	Verde
-	Muito pouco tóxico	≥ 5.000	—



Encontro Internacional
de Produção Científica
24 a 26 de outubro de 2017

ISBN 978-85-459-0773-2

O trabalho agrícola é uma das mais perigosas ocupações na atualidade. Dentre os vários riscos ocupacionais, destacam-se os pesticidas que estão relacionados a intoxicações agudas, doenças crônicas, problemas reprodutivos e danos ambientais (FARIA et al., 2007).

A Organização Mundial da Saúde (OMS, 1990) estima que ocorram no mundo cerca de três milhões de intoxicações agudas por pesticidas com 220 mil mortes por ano. Destas, cerca de 70% ocorrem em países do chamado Terceiro Mundo. Além da intoxicação de trabalhadores que têm contato direto ou indireto com esses produtos, a contaminação de alimentos tem levado a um grande número de intoxicações, tanto decorrentes de exposição aguda como de crônica. A exposição a alimentos contaminados configura uma exposição crônica. Esta pode aparecer semanas, meses, anos ou até mesmo gerações após o período de uso/contato com tais produtos, sendo, portanto, mais difícil de identificação. Em muitos casos pode até ser confundida com outros distúrbios, ou simplesmente não estar aparentemente relacionada ao agente causador (PERES et al., 2003).

Dados da Organização Internacional do Trabalho (OIT) e Organização Mundial da Saúde (OMS) estimam que, entre trabalhadores de países em desenvolvimento, os pesticidas causam mundialmente 70 mil intoxicações agudas e crônicas que evoluem para casos de óbito (FARIA, 2004).

No Brasil, o consumo de pesticidas teve um aumento significativo nas últimas décadas, transformando o país em um dos líderes mundiais no consumo, e aumentando o faturamento do seguimento agroquímico no país. Segundo a ABIFINA (Associação Brasileira de Indústrias de Química Fina, Biotecnologia e suas Especialidades) saltou de 1,2 bilhão no ano de 2002 para 4,4 bilhões em 2004, sendo que 40% dos produtos vendidos eram herbicidas, 31% fungicidas, 24% inseticidas e 5% outros (FARIA, 2004; FARIA et al., 2007).

Em importações o setor de defensivos agrícolas teve um aumento de US\$ 654.790 no ano de 2005 para 1.267.648 no ano de 2008. Neste mesmo setor, referente à exportações houve também um aumento significativo, saltando de US\$ 233.968 mil em 2005 para 432.171 mil no ano de 2008 (ABIFINA, 2010).

Campeão mundial de uso de agrotóxicos, o Brasil se tornou nos últimos anos o principal destino de produtos banidos em outros países. Nas lavouras brasileiras são usados pelo menos dez produtos proscritos na União Europeia (UE), Estados Unidos e um deles no Paraguai (FORMENTI, 2010).

Em relação ao papel da dieta na exposição humana a pesticidas, supõe-se que a ingestão de alimentos, mesmo contendo baixas doses de resíduos de pesticidas, possa causar danos aos tecidos, frequentemente associada ao câncer (PERES et al., 2003).

Muitos legumes e verduras fazem parte da alimentação infantil, tornando a avaliação da toxicidade química em crianças de importância incomparável, visto que os danos causados ao sistema fisiológico antes de seu desenvolvimento completo podem alterar permanentemente o sistema.

Os principais cânceres relacionados com crianças e sua exposição a pesticidas são a leucemia, neuroblastoma, sarcoma de tecidos moles, osteossarcoma, sarcoma de Ewing, linfoma não-Hodgkins, cânceres de cérebro, colometal, testículos e tumor de Wilm (este último muito relacionado também à exposição materna na gestação) (ZAHM; WARD, 1986). Os pesticidas da classe dos organofosforados, bem como os carbamatos atuam no organismo humano inibindo um grupo de enzimas denominadas colinesterases. Essas enzimas atuam na degradação da acetilcolina, um neurotransmissor responsável pela transmissão dos impulsos no sistema nervoso (central e periférico). Uma vez inibida, essa enzima não consegue degradar a acetilcolina, ocasionando um distúrbio chamado de crise colinérgica, principal responsável pelos sintomas



Encontro Internacional
de Produção Científica
24 a 26 de outubro de 2017

ISBN 978-85-459-0773-2

observados nos eventos de intoxicação por estes produtos, tais como: contrações musculares involuntárias, convulsões e outras neuropatias, além de alterações cromossomiais e dermatites de contato (PERES et al, 2003). Um tipo de linfoma (câncer do sistema linfático) tem sido associado com a exposição crônica ao herbicida ácido 2,4-diclorofenoacético (2,4D). Outros pesticidas têm sido associados a uma variedade de tipos de câncer, incluindo leucemia e câncer de cérebro, pulmões e testículos (RAVEN et al, 1995). Organofosforados, como a fention, estudada neste trabalho, linuron e a procimidona apresentam interações com receptores endócrinos (TAMURA et al., 2003).

1.2 OBJETIVOS

O monitoramento dos pesticidas, especialmente nos ambientes próximos à sua aplicação, constitui um importante indicador ambiental balizador de políticas públicas e ações de controle. Assim, este trabalho tem como objetivo geral identificar, determinar e quantificar a presença de pesticidas por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas em amostras de águas e sedimentos.

1.2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Identificação dos produtos agroquímicos (pesticida) comercializados na região de Maringá;
2. Desenvolvimento de metodologia analítica por GC/MS para análise e quantificação de pesticidas (ingrediente ativo);
3. Identificação e quantificação de pesticidas (ingredientes ativos) em águas e sedimentos por GC/MS;
4. Comparação dos pesticidas (ingredientes ativos) comercializados na região com os pesticidas (ingredientes ativos) encontrados as análises por GC/MS.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 AMOSTRAS E COLETAS

Amostras de águas e sedimentos foram coletadas na bacia do Rio Pirapó na extensão do município de Maringá no ano 2016 e 2017 nos períodos anteriores e posteriores à aplicação dos pesticidas, em seguida armazenadas em freezer para não sofrerem degradação até o momento da extração e análise. De acordo com o perfil das amostras foi analisado sua composição química e possíveis substâncias adicionadas a sua matriz através de uma incorporação biotecnológica ou de pesticidas.

Para selecionar as moléculas a serem analisadas, foi realizado um levantamento dos pesticidas aplicados no município de Maringá pertencente 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 2012 e 2016, para verificar quais pesticidas estavam sendo utilizados em maior frequência e quantidade na região do estudo, quantificando cada Ingrediente Ativo (IA).

2.2 REAGENTES E PADRÕES



Todos os padrões, solventes e reagentes utilizados no trabalho foram de grau HPLC. A água utilizada foi ultra-purificada (Milli-Q a $18,0 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$).

2.3 MÉTODO DE EXTRAÇÃO DE RESÍDUOS DE PESTICIDAS EM ÁGUAS POR GC/MS

Nas amostras de água, as análises de pesticidas foram realizadas através da coleta de 1 litro de amostra de água, em seguida filtrado em membrana de 13 cm de diâmetro e $0,22 \mu\text{m}$ 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 deverá se de 500, como estabelecido pelo método aplicado no Instituto de Tecnologia do Paraná – TECPAR (APHA, 2005).

2.4 MÉTODO DE EXTRAÇÃO DE RESÍDUOS DE PESTICIDAS EM SEDIMENTO POR CG/EM

As extrações dos pesticidas nas amostras de sedimento de fundo foram realizadas seguindo o procedimento descrito por Laabs et al. (2002), otimizado por Miranda et al. (2008). Para tanto, 20,0 g de amostra úmida foi pesada em Erlenmeyer, e a ela foi adicionados 50 mL da mistura de solventes acetona, acetato de etila e água, na proporção de 2:2:1 (v/v/v) e submetido à agitação mecânica por 4 horas. Em seguida, o extrato foi filtrado e concentrado em evaporador rotatório. Após evaporação da fase orgânica, foram adicionados 30 mL de solução saturada de cloreto de sódio ao extrato concentrado, e extraído através da extração líquido-líquido com diclorometano. A fase contendo diclorometano foi filtrada e posteriormente purificado.

A purificação foi realizada através da adição de hexano, alumina e florissil e a mistura aquecida em mufla a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 horas, em seguida água deionizada para cada 1,0 g de fase. Os pesticidas foram eluídos com 10 mL de hexano e 10 mL da mistura de solventes, hexano e acetato de etila, na proporção de 4:1 (v/v). O eluato foi concentrado em evaporador rotatório e retomado com alíquotas de tolueno em vials de 2 mL contendo $100 \mu\text{L}$ do padrão interno fenantreno D-10 ($1 \mu\text{g mL}^{-1}$) e armazenado em refrigerador ($-4 \text{ }^\circ\text{C}$) até análise por CG/EM.

Os procedimentos de extração foram realizados em triplicata e os resultados foram apresentados como a média dos valores determinados. A determinação do peso seco das amostras foi realizada por gravimetria para correção do resultado final. Para cada lote de amostras foi utilizado uma amostra controle (isenta da matriz) visando controlar qualquer possível interferente decorrente do procedimento de extração.

2.5 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 ($30,0 \text{ m} \times 250 \mu\text{m d.i.} \times 0,25 \mu\text{m}$ 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 $92 \text{ }^\circ\text{C}$ mantida por 2,5 min, em seguida rampa de $15 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $175 \text{ }^\circ\text{C}$ mantida por 13 min, e rampa de $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $280 \text{ }^\circ\text{C}$ e 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^{-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. 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 feita pelo software MassHunter e análise qualitativa dos espectros de massas pela biblioteca NIST 11.

2.6 PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO COM SPME

Foram avaliadas cinco fibras comerciais com diferentes recobrimentos: polidimetilsiloxano 100 μm (PDMS), polidimetilsiloxano/divinilbenzeno 65 μm (PDMS/DVB), divinilbenzeno/carboxen/polidimetilsiloxano 50/30 μm (DVB/CAR/PDMS) e poliacrilato 85 μm (PA), todas da marca Supelco (Bellefonte, PA, USA). Antes do uso, as fibras foram condicionadas conforme recomendado pelo fabricante. As extrações dos pesticidas foram efetuadas usando uma alíquota da amostra de 5 mL em *vial* de 20 mL com tampa fenólica, septo de PTFE/silicone de 11 mm e *holder* manual. Os diversos recobrimentos de fibra foram avaliados em extrações *headspace* em banho-maria sem agitação. Nesta etapa os experimentos foram realizados mantendo-se os tempos de extração e dessorção de 60 e 2 min, respectivamente, a temperatura de extração de 70 °C e pH da solução 6.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A área de estudo pertence ao manancial de abastecimento do município de Maringá-PR denominado rio Pirapó, sua abrangência na captação pluvial está compreendida desde as nascentes localizadas à montante da captação para abastecimento à sua jusante, toda extensão da área de captação está localizada dentro perímetro do município, parte de sua carga hídrica é utilizada no abastecimento público captada no leito do rio.

A base cartográfica mostra a localização geográfica da Bacia do Pirapó e sua posição dentro do perímetro urbano com localização Municipal e Estadual (Figura 1).

O clima da região é classificado como Cfa, sendo um clima subtropical úmido mesotérmico, verões quentes e geadas pouco frequentes, tendência de concentrações das chuvas nos meses mais quentes do verão sem estação de seca definida (KÖPPEN; GEIGER, 1928).

Os solos presentes são caracterizados como Latossolos Vermelhos, Argissolos Vermelhos e os Nitossolos Vermelhos (EMBRAPA, 2013). Os Latossolos Vermelhos possuem ocupam 84% da área de estudo. Os Argissolos Vermelhos também com textura média, mas ocupando 13,6% da área, e os Nitossolos Vermelhos ocupando 2,3% da área (SILVA; GASPARETTO, 2016).

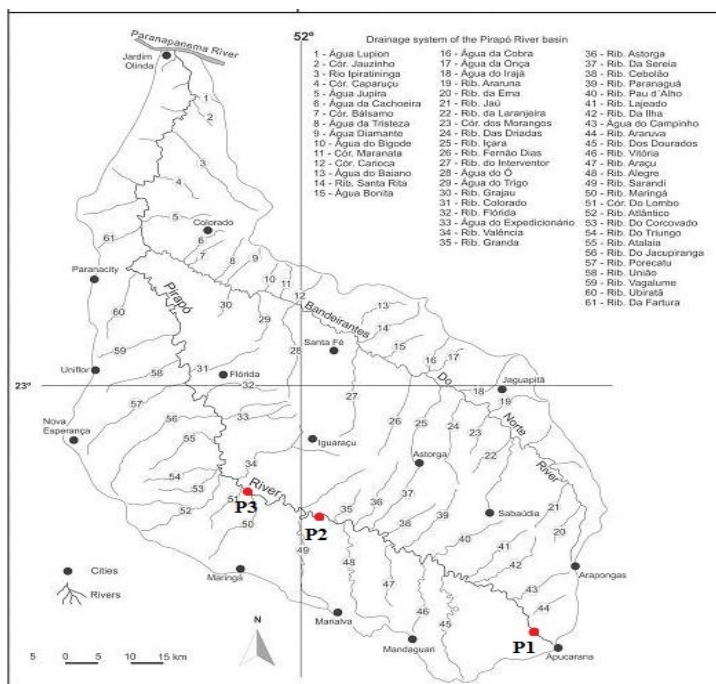


Figura 1: Área de estudo com a localização dos pontos amostrais, distribuídos ao longo do rio Pirapó, região norte do estado do Paraná, Brasil. O ponto a Montante (P1) na nascente, situa-se na cidade de Apucarana, enquanto que os pontos Intermediário (P2) e Jusante (P3) localizam-se em Maringá. Fonte: Adaptado de MARTINEZ (2011).

Tabela 2: Lista de pesticidas e adjuvantes mais comercializados na região da bacia do rio do Pirapó e identificação de seus ingredientes ativos

Marca comercial	Classe de uso	Unid	Conc. I.A.	Registro	Empresa registrante	Class e toxic.	Ingrediente ativo
Orchestra SC	Fungicida	L	167+333	08813	Basf	III	Fluxapiraxade+Piraclostrobin a
Nativo	Fungicida	L	100+200	000205	Bayer	III	Trifloxistrobina+Tebuconazol e
Priori Xtra	Fungicida	L	200+80	004903	Syngenta	III	Azoxistrobina + Ciproconazole
Fox	Fungicida	L	150 + 175	13509	Bayer	I	Trifloxistrobina + Protioconazol
Elatus	Fungicida	Kg	300 + 150	02414	Syngenta	I	Azoxistrobina + Benzovindiflupir
Aproach prima	Fungicida	L	200+80	009107	Du pont	III	Picoxistrobina + Ciproconazol
Sphere max	Fungicida	L	375+160	08608	Bayer	III	Trifloxistrobina + Ciproconazol
Priori xtra	Fungicida	L	200 + 80	004903	Syngenta	III	Azoxistrobina + Ciproconazole
Abacus HC	Fungicida	L	260+160	9210	Basf	III	Piraclostrobin a + Epoxiconazole
Glifosato Nortox	Herbicida	L	480	3078394	Nortox S/A	III	Glifosato
Primóleo	Herbicida	L	400	2308794	Syngenta	IV	Atrazine



X
EPCC

**Encontro Internacional
de Produção Científica**
24 a 26 de outubro de 2017

ISBN 978-85-459-0773-2

Verdict R	Herbicida	L	124,7	007194	Dow	I	Haloxifope-P-Metilico
Poquer	Herbicida	L	240	8510	Adama	I	Cletodim
Select 240 EC	Herbicida	L	240	479097	Arysta	I	Cletodim
Roundup WG	Herbicida	kg	720	002094	Monsanto	III	Glifosato
Soberan	Herbicida	L	420	05108	Bayer	III	Tembotrione
Engeo pleno	Inseticida	L	141+106	006105	Syngenta	III	Tiametoxam + Lambda cialotrina
Lannate BR	Inseticida	L	215	0123860 3	Du pont	I	Metomil
Belt	Inseticida	L	480	02509	Bayer	III	Flubendiamida
Cropstar	Inseticida	L	150+450	002506	Bayer	II	Imidacloprido + Tiodicarbe
Galil SC	Inseticida	L	250+50	10012	Adama	II	Imidacloprido + Bifentrin
Match EC	Inseticida	L	50	009195	Syngenta	IV	Lufenuron
Nomolt 150	Inseticida	L	150	001393	Basf	IV	Teflubenzurom
Nimbus	Adjuvante	L	428	004997	Syngenta	IV	Óleo mineral
Aureo	Adjuvante	L	720	001507	Bayer	IV	Éster metílico de óleo de soja
Nimbus	Adjuvante	L	428	004997	Syngenta	IV	Óleo mineral
Kasumin	Bactericida e Fungicida	L	20	0164870 2	Arysta	III	Casugamicina

Fonte: Adaptado da ADAPAR (PARANÁ, 2017).

A Tabela 2 mostra o levantamento dos pesticidas utilizados nas proximidades dos pontos de coleta da área estudada. O levantamento utilizou como base, o banco de dados da Secretaria da Agricultura e do Abastecimento do Paraná – SEAB, dados da Agência de Defesa Agropecuária do Paraná (ADAPAR) referente aos anos de 2012 e 2016 e também o levantamento dos pesticidas mais comercializados na cidade de Maringá para verificar quais são os pesticidas detectados na região do estudo.

Com base nos dados de comercialização de pesticidas referente aos anos de 2012 a 2016, 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 se pode 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 eluídos 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



(Figuras 2 e 3) 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
Composto	Tempo Retenção (min)	Coefficientes de reta	Coefficiente de Determinação
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: Elaborado pelo Autor, 2017.

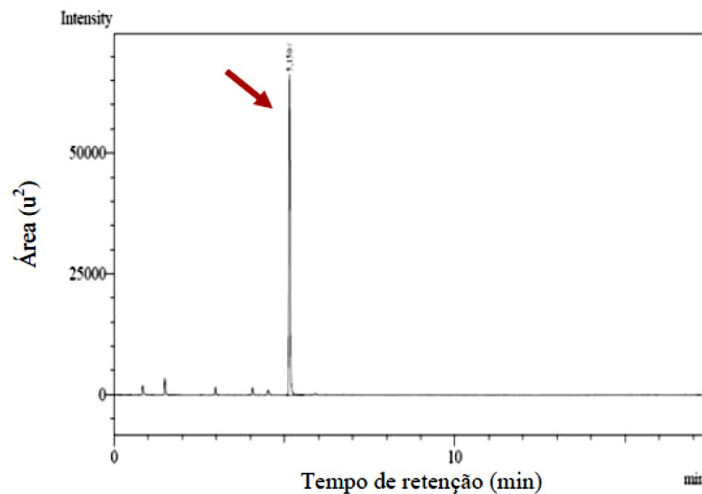
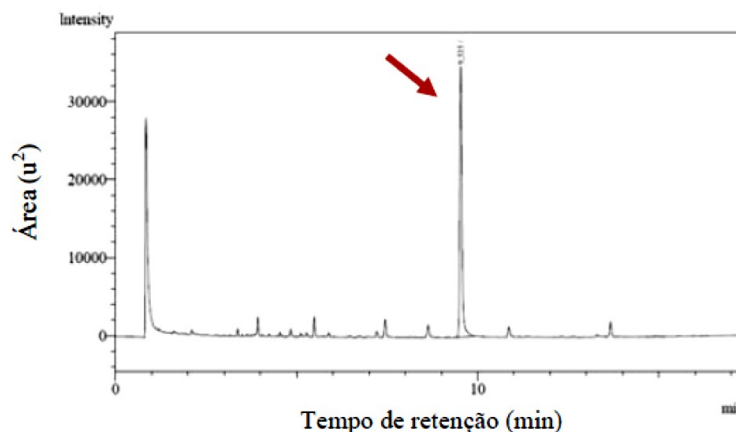


Figura 2. Cromatograma com tempo de retenção Aldrin

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2017.



Cromatograma
retenção Eldrin
Autor, 2017.

nos
apresentados,
a presença de
organoclorados
pontos
como,
Endrin e 4,4

Figura 3.
com tempo de
Fonte: Elaborado pelo

Com base
cromatogramas
foi possível detectar
compostos
nos diferentes
coletados, tais
Heptacloro, Aldrin,
DDT. A contaminação deste corpo d'água pode estar relacionado ao fato de ainda persistir o uso destes pesticidas nas áreas próximas a bacia.



4 CONCLUSÃO

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 nem 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

- ABIFINA, Associação Brasileira de Indústrias de Química Fina, Biotecnologia e suas Especialidades, Revista Facto. 27, set/dez, 2010. Disponível em http://www.abifina.org.br/revista_facto_home.php?edicao=48. Acesso em: 23 de abril de 2016.
- ANVISA. **Agência Nacional de Vigilância Sanitária**. Brasília. Disponível em <<http://www.anvisa.gov.br>. Acesso em: 23 de abril de 2016.
- ARENAS, L. T.; N. M. SIMON, Y. GUSHIKEM, T. M. H. COSTA, E. C. LIMA, E. V. BENVENUTTI, **Eclética Química**, v. 31, p. 53-58, 2006.
- BASHEER, C.; S. JEGADESAN, S. VALIYAVEETIL, LEE, H.K., **J. Chromatogr. A**, v. 1087, 252-258, 2005
- COMPENDIUM OF PESTICIDE COMMON NAMES. Disponível em <<http://www.alanwood.net/pesticides/>. Acesso em: 23 de abril de 2016.
- EPA, U. S. Environmental Protection Agency, 1996. Method 3600C – Cleanup. 1996.
- FARIA, L. J. S. Avaliação de diferentes sorventes na extração em fase sólida de pesticidas em água. Desenvolvimento e validação de metodologia. 2004. 61f. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química, Unicamp. Campinas, São Paulo, 2004.
- FARIA, N. M. X.; FASSA, A. G.; FACCHINI, L. A. Intoxicação por agrotóxicos no Brasil: os sistemas oficiais de informação e desafios para realização de estudos epidemiológicos. **Ciênc. saúde coletiva** [online]. v.12, n.1, p. 25-38, 2007.
- FLORES, V. A.; RIBEIRO, N. J.; NEVES, A. A.; DEQUEIROZ, R, L, E. Organoclorados: um problema de saúde pública. **Ambiente & Sociedade**, v. 7, n. 2,2004.
- FORMENTI, L. O Brasil se torna o principal destino de agrotóxicos banidos no exterior. **O Estado de São Paulo**, 30/05/2010. Disponível em: <http://www.estadao.com.br/noticias/geral,brasil-se-torna-o-principal-destino-de-agrotoxicos-banidos-no-externo-imp-,558860>. Acesso em: 23 de abril de 2016.



X
EPCC

Encontro Internacional
de Produção Científica
24 a 26 de outubro de 2017

ISBN 978-85-459-0773-2

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.

LAABS, V.; AMELUNG, W.; PINTO, A.; WANTZEN, M.; SILVA, C. J.; ZECH, W. Pesticides in surface water, sediment, and rainfall of the northeastern Pantanal Basin, **Brazil**. **Journal of Environmental Quality**, v.31, p.1636-1648, 2002.

LARINI, L. **Toxicologia dos Praguicidas**. São Paulo: Manole, 1999. 230 p.

LIMA, J.E.W. **Recursos Hídricos no Brasil e no Mundo**. Planaltina-DF, 2001. Documento nº33/ Embrapa Cerrados. Disponível em: <http://bbeletronica.cpac.embrapa.br/2001/doc/doc33.pdf>
Acesso em: 23 de abril de 2016.

MIRANDA, K.; CUNHA, M.; DORES, E.; CALHEIROS, D. F. Pesticide residues in river sediments from the Pantanal Wetland, Brazil. **Journal of Environmental Science and Health**, Part B., v.43, p.717-722, 2008.

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

OMS, Organização Mundial da Saúde. **Impacto na saúde pública dos pesticidas usados na agricultura**. Organização Mundial da Saúde: Genebra, 1990. Acesso em: 23 de abril de 2016.

OMS - Organização Mundial da Saúde. **Quality control methods for medicinal plant materials**: determination of pesticide residues. 1998.

PERES, F.; MOREIRA, J. C.; DUBOIS, G. S. **É veneno ou é remédio? Agrotóxicos, saúde e ambiente**. Rio de Janeiro: FIOCRUZ, capítulo 1, 2003.

RAMOS, J. J.; M. J. GONZÁLEZ, L. RAMOS, J. **Sep. Sci.** 27, 595, 2004.

RAVEN, P. H.; BERG, L. R.; JOHNSON, G. B. **Environment, International**. Edition ed.; Saunders College Publishing: Orlando, 1995.

RIOS DO BRASIL. Disponível em <<http://www.riosdobrasil.com.br>>. Acesso em: 23 de abril de 2016.

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.

SINDAG. **Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola**. Informações do Setor, 2003. Disponível em: <<http://www.sindag.com.br>>. Acesso em: 23 de abril de 2016.



X
EPCC

Encontro Internacional
de Produção Científica
24 a 26 de outubro de 2017

ISBN 978-85-459-0773-2

TAMURA, H.; YOSHIKAWA, H.; GAIDO, K. W.; ROSS, S. M.; DELISLE, R. K.; WELSH, W. J.; RICHARD, A. M. **Environmental Health Perspectives**, v. 111, 545, 2003.

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.

ZAHM, S. H.; WARD, M. H. **Environmental Health Perspectives**, v. 106, 893, 1998.