



AVALIAÇÃO DA PRESENÇA DE PESTICIDAS EM ÁGUAS DE FONTES SUBTERRÂNEAS NO MUNICÍPIO DE MARINGÁ, PARANÁ

Nilton Carlos Valim Junior¹, Driano Rezende², Daniel Mantovani³, Paulo Fernando Soares⁴, Natalia Ueda Yamaguchi⁵, Rosangela Bergamasco⁶

¹Acadêmico do Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária, Centro Universitário de Maringá - UNICESUMAR. Bolsista do PROBIC-UniCesumar.
nilton.valim@hotmail.com

²Docente, Faculdade de Educação e Meio Ambiente.direzende@gmail.com
direzende@gmail.com

³Pós-doutorando, Pós-Graduação em Engenharia Urbana, Universidade Estadual de Maringá.
daniel26mantovani@gmail.com

⁴Coordenador, Pós-Graduação em Engenharia Urbana, Universidade Estadual de Maringá.
pfsoares@gmail.com

⁵Orientadora, Doutora, Professora no Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Limpas, UNICESUMAR. Pesquisadora do Instituto Cesumar de Ciência, Tecnologia e Inovação – ICETI.
natalia.yamaguchi@unicesumar.edu.br

⁶Docente, Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá.
ro.bergamasco@hotmail.com

RESUMO

Os recursos hídricos subterrâneos estão sob a ameaça da poluição, especialmente pelo uso inadequado da terra por meio de atividades antrópicas. Entre os principais contaminantes que podem constituir um risco à saúde humana estão os contaminantes químicos, como os pesticidas. Assim, no presente trabalho avaliou-se a presença de pesticidas em diferentes fontes de água subterrânea do município de Maringá-Pr. As fontes de água subterrâneas avaliadas foram selecionadas a partir de poços cadastrados, com outorga de uso no Instituto das Águas do Paraná, além da análise dos pesticidas também foram avaliados outros parâmetros físico-químicos, como turbidez, cor e pH. Foram avaliados 18 poços de coleta de água subterrânea, os valores dos parâmetros de qualidade analisados permaneceram na faixa de 0,5 a 1,8 NTU, para turbidez, entre 1,3 a 5 uH para cor e entre 6,5 a 9,5 para o pH. Para os valores referentes às análises dos pesticidas: atrazina e diuron, resultou em concentrações inferiores a 0,05 mg L⁻¹ e 0,03 mg L⁻¹, respectivamente, bem abaixo do limite estabelecido pela Portaria 2914. Os resultados obtidos referentes aos parâmetros de qualidade das águas dos poços subterrâneos estudados neste trabalho enquadram-se dentro dos limites estabelecidos pela Portaria 2914, do Ministério da Saúde.

PALAVRAS-CHAVE: Pesticidas; Água subterrânea; Qualidade da água.

1 INTRODUÇÃO

A presença da água gera vida e atividades econômicas, e para nossa sobrevivência ela é indispensável para os ecossistemas da natureza (ALONSO, 2007). A água é tratada como um recurso abundante, porém limitada encontrada em variados lugares a qual possui distintas finalidades como uso doméstico, agricultura e industrial. Já na atualidade o aumento da urbanização e a degradação desordenada das águas superficiais contribuem de forma negativa para a expansão da agricultura, desenvolvimento estratégico das cidades.

Entretanto, o manancial subterrâneo é um dos recursos naturais imprescindíveis para a vida e integridade dos ecossistemas e representa mais de 95% da água doce explorável no globo terrestre. Mais da metade da população mundial depende da água subterrânea para abastecimento público e desenvolvimento humano (DI BERNARDO; PAZ, 2009).

As águas subterrâneas são caracterizadas por estarem presentes em espaços vazios existentes entre os grãos do solo, rochas e fissuras (rachaduras, quebras, descontinuidades e espaços vazios). A capacidade do recurso em ser armazenado em grandes volumes no subsolo, recebe o nome de sistema aquífero (LEINZ, 2003). Apesar das águas subterrâneas não estarem expostas ao ambiente, como é o caso dos rios e lagos, elas não estão livres de contaminações, que podem ser de origem natural ou antropogênica.



As características da água destinada para o consumo humano são estabelecidas por um órgão regulamentador, conforme critérios legais definidos em cada federação. Por isso, a Organização Mundial da Saúde (OMS) recomenda critérios máximos e mínimos para fins potáveis (WHO 2011). No Brasil esses critérios são estabelecidos pela Portaria do Ministério da Saúde nº 2914/2011 (BRASIL, 2011).

Mesmo com os esforços para manter as águas de consumo humano com boa qualidade, ela vem apresentando níveis insatisfatórios. As águas subterrâneas são um bem de consumo econômico mundialmente necessário para sobrevivência da espécie humana. Os aquíferos estão sujeitos a contaminações, uma vez contaminados ou poluídos, demandam elevados investimentos para a sua remediação (CHILTON; CHORUS, 2006). Devido às atividades agrícolas e industriais, substâncias presentes no solo são consideradas uma das principais causas de contaminação da água subterrânea, tendo como exemplo o uso de pesticidas, que são constituídos por um largo espectro de compostos químicos.

A alta contaminação dos lençóis freáticos bem como, a água subterrânea proporciona enormes prejuízos e perdas econômicas no mundo todo. Segundo Sedano (2008), em média cerca de 10 milhões de pessoas morrem anualmente por motivos de doenças transmitidas por meios de águas poluídas dos mais diversos compostos sejam químicos, microbiológicos e físicos (metais, madeira entre outros). Já no Brasil, os principais contaminantes responsáveis por doenças diversas são a diarreia, *vibrio cholerae*, malária, traços de pesticidas, metais pesados entre outros agentes de contaminação.

Entretanto, os pesticidas utilizados na atividade agrícola para controlar e prevenir insetos, doenças de plantas e animais, combater ervas invasoras de culturas e pastagens durante muitos anos foram negligenciados ou considerados de baixa relevância. Porém, sabe-se que essas substâncias não são biodegradáveis, e devido ao seu efeito de acumulação, podem atingir concentrações superiores à dose letal de alguns organismos, como invertebrados e peixes, levando à ocorrência de morte, além dos efeitos cancerígenos, mutagênicos e teratogênicos (eventualmente observados em humanos expostos cronicamente) como resultado da bioacumulação ao longo da cadeia alimentar. Os resíduos provenientes de pesticidas em água potável podem aumentar os riscos de ocorrência de câncer, bem como causar danos aos sistemas nervoso, cardíaco, endócrino e reprodutivo (RICCARDI, 2008).

Entre os pesticidas que potencialmente agrideem a população e o meio ambiente, estão a atrazina (ATZ) e o diuron, são tóxicos e seus principais danos à saúde humana são desregulador hormonal e agente carcinogênico. A atrazina e o diuron têm sido frequentemente detectados em água superficial e subterrânea no Brasil, Canadá, Europa, Estados Unidos e Dinamarca. Além disso, estes dois pesticidas estão entre os 33 poluentes prioritários na Europa, devido à sua toxicidade e persistência ambiental (EPA 2003; CERDEIRA et al. 2005; MADSEN; SOGAARD, 2014).

A atrazina (6-cloro-N-etil-N-1-metil-etil-1,3,5-triazina-2,4-diamina) é um herbicida de triazina amplamente utilizado para controlar ervas daninhas. Seu uso intensivo contribui para detecção de níveis elevados no meio ambiente e é frequentemente detectada em águas superficiais e subterrâneas no Brasil, Canadá, Europa e Estados Unidos (Cerdeira et al., 2004). Os limites máximos de ATZ na água para consumo humano são $2\mu\text{ L}^{-1}$ no Brasil, $3\mu\text{ L}^{-1}$ nos Estados Unidos e $0,1\mu\text{ L}^{-1}$ na Europa (BRASIL, 2011; USEPA, 2012).

O diuron, [3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetiluréia], pertence ao grupo químico das feniluréias e é recomendado para aplicação em diversas culturas, como a de cana-de-açúcar, sendo um dos principais herbicidas recomendados nos vários estágios dessa cultura no Brasil (Silva et al, 2009). Segundo Chen e Young (2009), o diuron é um dos herbicidas mais usados na Califórnia (EUA) e tem



sido freqüentemente detectado nas águas de abastecimento. O limite máximo permitido de resíduos de diuron em água para consumo humano no Brasil é de 90 µg L⁻¹, no Canadá de 150 µg L⁻¹.

Sendo assim, a avaliação da qualidade das águas subterrâneas é essencial para detectar tendências das concentrações de poluentes, determinar o impacto de contaminações de atividades antrópicas e correlacionar possíveis fontes do contaminante. No presente estudo, foi realizado o monitoramento de poços de água subterrânea da Bacia Hidrográfica do Ribeirão Borba Gato (BHBG), quanto a presença dos pesticidas atrazina e diuron, e quanto aos parâmetros de cor, pH e turbidez.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo foi a BHBG, localizada no norte do Estado do Paraná, pertencente ao território do município de Maringá.

A cidade de Maringá possui uma estimativa de 403.063 habitantes (IBGE 2016), com área de 489,76 km², e altitudes variando entre 360 a 600 metros (acima do nível do mar) com padrão de drenagem superficial dendrítico. Caracteriza-se por pertencer à área de abrangência dos basaltos originados por derrames basálticos da Formação Serra Geral, pertencente ao Grupo São Bento, capeados a Oeste pelos arenitos da Formação Caiuá, Grupo Bauru, e está em um divisor de águas entre as bacias hidrográficas do rio Ivaí e rio Pirapó (ROSA-FILHO; ROSTIROLA, 2005; SOUZA *et al.*, 2010).

A Figura 1 apresenta os pontos de transição dos aquíferos localizados no município de Maringá-PR.

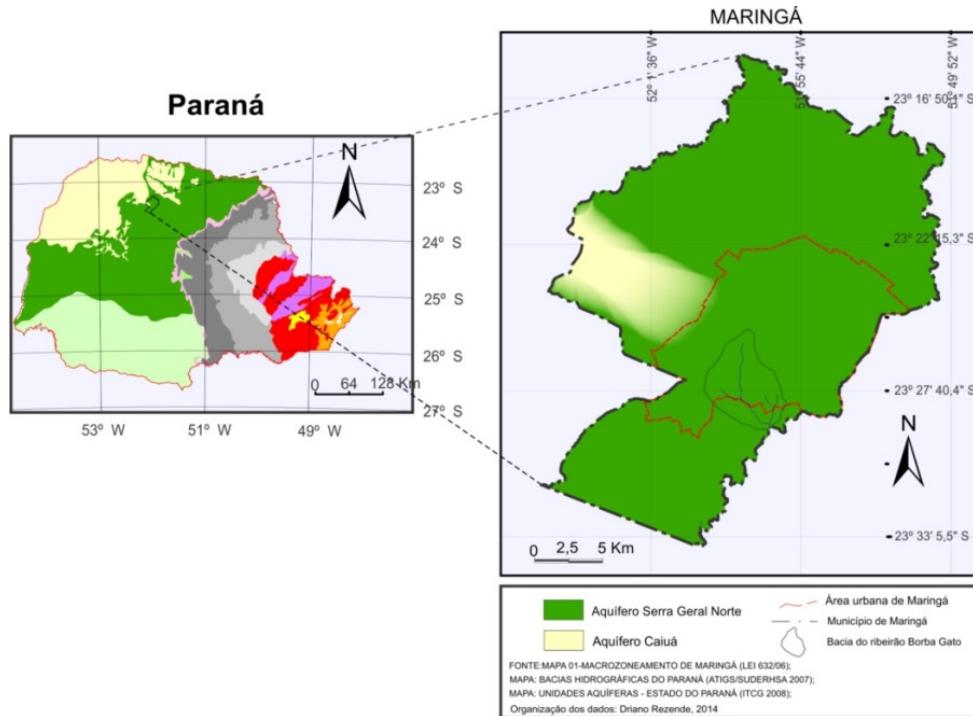


Figura 1: Localização de Maringá no estado do Paraná e transição do Aquífero Serra Geral Norte e Aquífero Caiuá no município.

Fonte: Instituto das Águas, 2010.



A realização de coletas para obter informações foi desenvolvida a partir dos locais e pontos necessários para diagnosticar a qualidade da água e possíveis medidas de tratamento caso seja necessário.

2.2. ANÁLISES CROMATOGRÁFICA DOS PESTICIDAS E FÍSICO-QUÍMICA DA ÁGUA

Após a coleta das amostras de água subterrânea as mesmas foram analisadas por cromatografia líquida. Vários fatores caracterizam o estado físico-químico da água subterrânea, entre eles foram analisados os parâmetros de cor, pH e turbidez.

A análise envolvendo a cromatografia líquida foi utilizada para quantificação dos pesticidas: diuron e atrazina, o equipamento é composto por bomba quaternária (Shimadzu, modelo LC-10ADVP), controlador de sistema (Shimadzu, modelo SCL-10AVP), detector Uv-Vis (Shimadzu, modelo SPD-10AV) monitorado nas regiões 222 e 247 nm, equipado com injetor manual Rheodyne volume de injeção de 10 µL, degaseificador (Shimadzu, modelo DGU-14A) e software Shimadzu CLASS-VP® Release (Versão 6.14 SP1). A análise foi conduzida utilizando como fase móvel A: água ultrapura proporção de água 35% e B: acetonitrila 65% com vazão constante ao longo da corrida com 0,75 mL min⁻¹ e coluna (ODS Hypersil, 5 µm, 4,6 x 250 mm) com fase móvel e temperatura de coluna em forno (Shimadzu, modelo CTO-10AS) a 35 °C (BORTOLUZZI et. al., 2007)

Cor é resultado da presença de substâncias dissolvidas ou em suspensão na água. Normalmente é originada por ácidos húmicos e tanino, pela decomposição de vegetais ou fontes antrópicas, pela presença de íons metálicos naturais como o ferro e o manganês e por diversos efluentes industriais (CRITTENDEN et al., 2012). A Organização Mundial da Saúde (OMS) e a Portaria do Ministério da Saúde (MS) recomendam como parâmetros para potabilidade da água valor de no máximo 15 uH. As leituras foram realizadas em espectrofotômetro Hach DR 2010, método 8025, programa 120, comprimento de onda de 455 nm (APHA, 1998).

Turbidez é a presença de sólidos em suspensão. Essas partículas podem ser de origem inorgânica como a areia, silte e argila, bem como de origem orgânica, como as algas e bactérias, plânctons, entre outros. Conforme OMS e Portaria do MS, o valor máximo de turbidez recomendado para potabilidade da água é de 5 uT. As leituras foram realizadas em turbidímetro portátil Hach, modelo 2100 P (APHA, 1998).

O pH representa a concentração de íons hidrogênio, indicativo sobre a condição de acidez ($\text{pH} < 7$), neutralidade ($\text{pH} = 7$) ou alcalinidade da água ($\text{pH} > 7$). De acordo com a Portaria do Ministério da Saúde, o valor do pH da água para consumo humano deve estar entre 6,0 a 9,5. Já a OMS é mais restritiva, estabelece valores entre 6,5 a 8,5. As leituras foram realizadas por meio do pHmetro digimed DM-2 (APHA, 1998).

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os poços de água subterrânea monitorados estão apresentados na Tabela 1. Os poços foram selecionados de acordo o georreferenciamento utilizando o GPS, Garmin, modelo eTrex 30 conforme demarcações e área abrangendo a Bacia do Ribeirão Borba Gato, realizadas em propriedades privadas mediante a acessibilidade dos proprietários.



Tabela 1: Identificação dos poços selecionados para a pesquisa

Poço (P)	Outorga de uso?	Coordenadas geográficas	Área	Vazão ($m^3 h^{-1}$)
1	Sim	23° 28' 21" S	51° 58' 5" O	Rural
2	Não	23° 28' 3" S	51° 57' 30" O	Rural
3	Sim	23° 28' 59" S	51° 56' 49" O	Rural
4	Não	23° 28' 16" S	51° 58' 52" O	Rural
5	Não	23° 27' 40" S	51° 56' 55" O	Rural
6	Sim	23° 27' 18" S	51° 58' 39" O	Industrial
7	Não	23° 27' 23" S	51° 58' 28" O	Industrial
8	Sim	23° 26' 36" S	51° 58' 53" O	Industrial
9	Sim	23° 27' 6" S	51° 59' 11" O	Industrial
10	Não	23° 27' 25" S	51° 57' 48" O	Industrial
11	Sim	23° 27' 36" S	51° 59' 31" O	Industrial
12	Não	23° 27' 29" S	51° 57' 19" O	Industrial
13	Não	23° 26' 21" S	51° 57' 58" O	Urbana
14	Sim	23° 26' 4" S	51° 58' 17" O	Urbana
15	Não	23° 26' 24" S	51° 57' 56" O	Urbana
16	Sim	23° 26' 11" S	51° 57' 50" O	Urbana
17	Sim	23° 25' 36" S	51° 57' 58" O	Urbana
18	Não	23° 25' 52" S	51° 57' 45" O	Urbana

- não foram fornecidos dados de vazão.

Os poços de água subterrânea foram selecionados nas áreas rural, industrial e urbana, com a seguinte distribuição: 5 poços na área rural, 7 poços na área industrial e 6 poços na área urbana com o objetivo de analisar se as atividades desenvolvidas no local influenciariam na qualidade da água subterrânea analisada.

Na Tabela 2, seguem os valores dos parâmetros físico-químicos e de pesticidas da avaliação/monitoramento dos poços de coleta de água subterrânea. Foram feitas 6 medidas em cada poço de água subterrânea, no período de 12 meses, os valores apresentados são referente a média aritmética de cada parâmetro analisado.

Tabela 2: Análise das análises físico-químicas e pesticidas

Novo	Atrazina ($mg L^{-1}$)	Diuron ($mg L^{-1}$)	pH	Turb. (NTU)	Cor (uH)
P1	0,01	0,01	7,4	1,0	1,3
P2	0,05	0,03	6,5	0,6	2,3
P3	0,0257	0,0162	9,5	0,6	2,7
P4	0,01	0,01	6,8	0,6	1,5
P5	0,01	0,01	7,3	0,8	2,0
P6	0,01	0,01	9,4	0,5	2,3
P7	0,0333	0,01	7,1	0,5	2,3
Novo	Atrazina ($mg L^{-1}$)	Diuron ($mg L^{-1}$)	pH	Turb. (NTU)	Cor (uH)
P8	0,03	0,01	6,5	1,2	2,0
P9	0,0367	0,01	6,5	1,1	3,3
P10	0,01	0,01	7,9	1,0	1,5



P11	0,01	0,0267	9,1	1,1	2,5
P12	0,01	0,01	6,5	0,6	3,3
P13	0,01	0,01	6,7	0,6	5,0
P14	0,0243	0,0133	6,9	1,1	2,8
P15	0,01	0,01	7,3	1,8	4,2
P15	0,05	0,01	7,4	1,3	3,3
P16	0,01	0,01	8,6	0,6	3,2
P17	0,03	0,0167	6,8	1,5	4,1
P18	0,01	0,01	7,0	0,8	2,3

Conforme observado na Tabela 2, os parâmetros analisados pH, turbidez, cor, atrazina e diuron não excederam os valores recomendado pela Organização Mundial de Saúde (OMS) e Portaria 2914/2011. Os pesticidas atrazina e diuron apresentaram baixa concentração, evidenciando que a atividade antrópica existente na região não influenciou os resultados apresentados. Os valores de concentração de atrazina variaram entre 0,01 e 0,05 mg L⁻¹ e diuron 0,01 a 0,03 mg L⁻¹. Os parâmetros de pH, cor e turbidez também permaneceram dentro dos limites desejáveis, de acordo com as normas vigentes. Para turbidez uma variação de 0,5 a 1,8 NTU, cor de 1,3 a 5 uH e pH de 6,5 a 9,5.

Monte-Blanco (2017) em seu estudo de monitoramento de águas subterrâneas do Aquífero Serra Geral (Toledo-Pr), obteve resultados semelhantes, onde os pesticidas atrazina e diuron também foram identificados em baixas concentrações. Entretanto, Paraíba et al. (2003) ao estudarem a contaminação em águas subterrâneas como a atrazina e diuron, atribuíram ao potencial de lixiviação que o solo tropical exerce em determinadas regiões brasileiras, elevando a concentração dos pesticidas a partir de altos índices pluviométricos. E para os parâmetros de pH, cor e turbidez permaneceram dentro dos limites permitidos pela legislação vigente.

O monitoramentos dos poços de água subterrâneas do presente estudo mostrou que os parâmetros analisados apresentam o mesmo comportamento para as regiões (rural, industrial e urbana), as atividades de cada região não influenciaram na qualidade da água. Observou-se também que a vazão dos poços e o uso ou não de outorga não influenciaram na qualidade das águas subterrâneas.

4 CONCLUSÃO

Os resultados demonstram que as águas coletadas na bacia hidrográfica do Ribeirão Borba Gato dos 18 poços de água subterrânea, nas regiões rural, industrial e urbana apresentaram resultados satisfatórios, com águas de qualidade quanto aos parâmetros de cor, pH, turbidez e da presença dos pesticidas atrazina e diuron, as atividades realizadas na região de estudo (atividades antrópicas) não influenciaram a qualidade da água.

O presente trabalho foi de grande importância, pois possibilitou avaliar a qualidade das águas subterrâneas da região de Maringá, mostrando que em relação aos parâmetros analisados, a água subterrânea está dentro dos padrões de potabilidade exigido pela Portaria Nº 2914 do Ministério da Saúde e Organização Mundial de Saúde.

REFERÊNCIAS



ALONSO, U. R. **Rebaixamento temporário de aquíferos.** São Paulo: Oficina de textos, 2007.

APHA, AWWA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**, 22th edition, American Public Health Association, DC, 1998.

BORTOLUZZI, E. C.; RHEINHEIMER, S. D.; GONÇALVES, S. C.; PELLEGRINI, R. B. J.; MARONEZE, M. A.; KURZ, S. H. M.; BACAR, M. N.; ZANELLA, R. Investigation of the occurrence of pesticide residues in rural wells and surface water following application to tobacco. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 1872-1876, 2007.

BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria nº 2914, 12 de dezembro de 2011.

CERDEIRA, A. L.; SANTOS, G. A N.; PESSOA, Y. P. C. M.; GOMES, F. A. M.; LANCHOTE, L. V. Herbicide leaching on a recharge area of the Guarany aquifer in Brazil. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 40, n. 1, p. 159-165, 2005.

CHEN, W.; YOUNG, T. M. NDMA formation during chlorination and chloramination of aqueous diuron solutions. **Environmental science & technology**, v. 42, n. 4, p. 1072-1077, 2008.

CHILTON, J.; CHORUS, I. **Protecting Groundwater for Health**. 2006.

CRITTENDEN, J. C.; TRUSSELL, R. R.; HAND, W. D.; HOWE, J. K.; TCHOBANOGLOUS, G. **MWH's water treatment: principles and design**. 3 Ed. John Wiley & Sons, 2012.

DI BERNARDO, L. e PAZ, L. P. S. **Seleção de tecnologias de tratamento de Água**. Ed. LDibe, v 1, São Carlos, SP, 2009.

EPA. United States Environmental Protection Agency. **Pesticides: Topical & Chemical Fact Sheets - Atrazine Background. Pesticides: Topical & Chemical Fact Sheets - Atrazine Background**. 2003.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em:<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/estimativa2016/estimativa_dou.shtml>. Acessado em: 21 Jul 2016.

LEINZ, V. A., S. E. **Geologia Geral**. Editora Companhia Nacional, São Paulo, SP, 2003.

MADSEN, H. T.; SOGAARD, E. G. Applicability and modelling of nanofiltration and reverse osmosis for remediation of groundwater polluted with pesticides and pesticide transformation products. **Separation and Purification Technology**, v. 125, p. 111-119, 2014.

MONTE BLACO, S. P. D. **Monitoramento de Águas Subterrâneas do Aquífero Serra Geral e Avaliação do Processo de Adsorção para Remoção de Contaminantes**. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, UEM, 2017.



PARAÍBA, L. C.; CERDEIRA, A. L.; SILVA, E. F.; MARTINS, J. S.; COUTINHO, H. L. C. Evaluation of soil temperature effect on herbicide leaching potential into groundwater in the Brazilian Cerrado. **Chemosphere**, v. 53, p. 1087-1095, 2003.

ROSA-FILHO, F. R.; ROSTIROLLA, S. P. Compartimentação magnética-estrutural do Sistema Aquíferos Serra Geral e sua conectividade com o Sistema aquífero Guarani na região central do Arco de Ponta Grossa (Bacia do Paraná). **Revista Brasileira de Geociências**, v. 35, p. 369, 2005.

RICCARDI, C. et al. Characterization and distribution of petroleum hydrocarbons and heavy metals in groundwater from three Italian tank farms. **Science of the total Environment**, v. 393, n. 1, p. 50-63, 2008.

SEDANO, R. A. **Apostila de Hidrologia**. Apostila para o curso técnico de agrimensura, UFRRJ, Rio de Janeiro, RJ, 2008.

SOUZA, V.; GASparetto, N. V. L. Avaliação da erodibilidade de algumas classes de solos do município de Maringá-PR por meio de análises físicas e geotécnicas. **Boletim de Geografia**, v. 28, n. 2, p. 5 - 16, 2010.

SILVA, A.C.; DOURADO, J.C.; KRUSCHE, A.C.; GOMES, B.M. Impacto físico-químico da deposição de esgoto em fossas sobre as águas de aquífero freático em Ji-Paraná-RO. **Revista de Estudos Ambientais**, v.11, n. 2, p. 101-112, jul./dez. 2009.

USEP. **United States Environmental Protection Agency**. Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories: EPA 822-S-12-001, 2012.

WHO. **Guidelines for drinking-water quality**: Fourth edition, World Health Organization, 2011.