



CONTAMINANTES QUÍMICOS NO RIO PIRAPÓ E SEUS 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, Campus Maringá-PR, Universidade Cesumar - UNICESUMAR. Bolsista Iniciação Científica/Fundação Araucária. v.silva.ss.santos@gmail.com; giovanamariano005@gmail.com.

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

³Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Limpas - PPGTL, Universidade Cesumar – UNICESUMAR. jrbellobello@gmail.com.

⁴Pesquisador do Instituto Cesumar de Ciência, Tecnologia e Inovação – ICETI, Maringá/PR. jose.goncalves@unicesumar.edu.br.

RESUMO

A água é um recurso básico e essencial, sendo o responsável pela vida de todos os seres vivos e de ecossistemas. Indispensável para manutenção da economia mundial e para saúde humana. Entretanto com o uso indiscriminado de químicos, as águas acabam sendo contaminadas e consequentemente afetando o bem-estar de seres humanos. Portanto, esse trabalho visa mensurar os danos causados pelos agrotóxicos, identificando e quantificando as concentrações em diferentes pontos do rio Pirapó e relacionar seus impactos na saúde humana. Para isso foram realizadas coletas em quatro pontos ao longo do rio e logo após as amostras foram transportadas para o LIABQ (Laboratório interdisciplinar de análises Biológicas e Químicas), realizadas extrações por fase sólida e as amostras foram analisadas por cromatografia à gás acoplada à espectrometria de massas CG-EM. Poluentes orgânicos persistentes prejudiciais à saúde humana foram encontrados nas amostras, como o toxafeno e adilcarb, que, além de tóxicos, são proibidos no Brasil e em vários países do mundo.

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

1 INTRODUÇÃO

A água é o elemento básico de todos os seres vivos, desde microrganismos aos seres humanos, e desempenha um papel importante em todos os ecossistemas (ALMEIDA et al., 2009). Sua importância é insubstituível porque afeta diretamente nossa saúde, segurança alimentar, economia e meio ambiente (ZHANG et al., 2020). Entretanto a utilização da água em alguns processos, como industriais, agropecuários, ela acaba sendo contaminada.

Dentre os principais poluentes químicos, os pesticidas são os que mais se destacam e são utilizados como parâmetros de qualidade da água devido à sua toxicidade (NETO; SARCINELLI, 2009). Utilizado na agricultura para aumentar a produtividade, seu uso vem crescendo no Brasil, sendo um dos maiores consumidores mundiais desde 1970 (LUCAS et al., 2020). Em 2019, o Ministério da Agricultura liberou um total de 474 novas variedades de pesticidas, incluindo medicamentos genéricos e novos compostos (BRASIL, 2019).

O uso indiscriminado desses agroquímicos traz a contaminação de solos, águas superficiais e subterrâneas, e da fauna aquática (IPEA, 2019). Consequentemente pelo consumo da água e de alguns animais de rios essas substâncias entram em contato com organismo humano, acarretando em problemas de saúde agudo e/ou crônicos.

Possuem a capacidade de mimetizar hormônios e impedir o funcionamento do sistema imunológico, promoção de cânceres, além de ser um anticolinesterase, assim provocando vômitos, dores abdominais intensas, sudorese (MUHAMMAD. et al., 2021). Assim, o presente estudo visa identificar e quantificar as concentrações de poluentes orgânicos encontrados em amostras de água do rio Pirapó, para a avaliação da qualidade da água destinada ao consumo.



2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 ÁREA DE ESTUDO E COLETA DE ÁGUA

A bacia do Pirapó tem sua origem na zona rural de Apucarana e desagua no rio Paranapanema no município de Jardim Olinda, esse rio abastece cerca de 33 municípios. O rio Pirapó é a principal fonte de provisão de água dos municípios pelo qual passa, incluindo Maringá (IAT, 2015).

As amostras foram coletadas em replicata em outubro de 2021, em quatro pontos distribuídos pelo percurso do rio Pirapó, sendo eles: P1 a nascente ($23^{\circ}33'32.4"S$ $51^{\circ}31'25.9"W$), P2 na PR-444 ($23^{\circ}27'08.8"S$ $51^{\circ}33'25.1"W$), P3 ($23^{\circ}19'40.4"S$ $51^{\circ}50'44.8"W$) e P4 a jusante ($23^{\circ}18'17.3"S$ $51^{\circ}53'36.3"W$).

Em cada ponto foram coletadas quatro (4) frasco de 1L de água e transportadas para o laboratório onde as amostras foram congeladas. 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 ($^{\circ}\text{C}$), turbidez (NTU) e total de sólidos dissolvidos (mg/L).

2.2 EXTRAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ÁGUA

A extração ocorreu através do manifold Supelco Visiprep SPE com cartucho Agilent Bond Elut Nexus®, sob vácuo. A fase sólida do cartucho absorve os compostos presentes na água e com o auxílio de um solvente orgânico os compostos retidos são eluídos. A extração inicia com um fluxo da água de 10mL min^{-1} , assim cartucho absorve as substâncias de interesse; em seguida foi adicionada água ultrapurificada ao cartucho para lavagem, e depois seco a vácuo por aproximadamente 20 minutos para que os resquícios de água fossem descartados (realizado em triplicada para cada ponto). Após essa etapa é realizada a fase de eluição com a adição de 3 mL de acetato de etila e 3 mL de diclorometano. O eluado final foi adquirido através da evaporação do solvente com fluxo de N_2 e em seguida ressuspêndido em *vial* com 1,5 mL de diclorometano para análise no cromatógrafo a gás (GC-MS).

2.3 ANÁLISE DE ÁGUA POR CROMATOGRAFIA EM GC-MS

As análises foram realizadas no cromatógrafo a gás (Agilent 7890B) com injetor CTC PAL Control, acoplado a um espectrômetro de massas (Agilent 5977A MSD), com coluna HP-5MS UI Agilent com fase de 5% de fenil metil siloxano ($30,0\text{ m} \times 250\text{ }\mu\text{m d.i.} \times 0,25\text{ }\mu\text{m}$ de espessura do filme).

Para a separação dos analitos no sistema, foi utilizado a seguinte programação 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 outras preparações do método de análise foram: volume de injeção de 1,0 μL , fluxo do gás de arraste (He, pureza 99,99999%) igual a $1,0\text{ mL min}^{-1}$, ionização por impacto eletrônico de 70 eV, temperatura da fonte de ionização de $230\text{ }^{\circ}\text{C}$, do quadrupolo de $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, da linha de transferência de $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ e do injetor de $250\text{ }^{\circ}\text{C}$. No detector de massas a temperatura da câmara de ionização será de $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a temperatura do quadrupolo de $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Foi usufruído o sistema de detecção EM no modo *scan* operando na faixa de razão massa/carga (*m/z*) de 40 – 600 Dalton, com *solvent delay* de 3 min.



Logo depois da análise no CG-EM os dados foram expressos pelo software MassHunter e analisados qualitativamente por comparação dos espectros de massas com os espectros de massas da biblioteca NIST 11.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As análises realizadas por GC-MS nas amostras de água extraídas de todos os pontos de coleta mostraram a presença de 9 picos cromatográficos, onde todos foram poluentes foram identificados através das comparações dos tempos de retenções e dos espectros de massas (Tabela 1).

As análises mostrou a presença de compostos químicos da classe organoclorado e carbamato, que são agroquímicos utilizados na agricultura e apontados como contaminantes ambientais, sendo o organoclorado de uso proibido e o carbamato de uso restrito e controlado 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) | Composto | Ponto 1 | Ponto 2 | Ponto 3 | Ponto 4 |
|----------------|--|---------|---------|---------|---------|
| 4.16 | 1,3-Dioxolane, 2-heptyl-4-phenyl- | X | X | | |
| 4.43 | 5-Chloro-2-acetylthiophene | X | X | | |
| 4.65 | Mesitileno | X | X | X | X |
| 4.88 | Pyridine, 3-(1-methyl-2-pyrrolidinyl)-, (S)- | X | | | |
| 5.60 | Azetidina | X | X | X | X |
| 10.39 | Phenol, 2,4-bis(1,1-dimethylethyl)-, phosphite | X | X | X | X |
| 4.99 | Toxafeno | X | X | X | X |
| 5.35 | Pirazin | X | X | | |
| 4.82 | Aldicarb | | X | | |

X = identificação do composto por GC-MS.

Fonte: autor, com base em dados obtidos por GC-MS.

O toxafeno, um pesticida organoclorado, é considerado um Poluente Orgânico Persistente (POP) e teve seu uso e comercialização proibida no Brasil (CETESB, 2018). Este composto foi encontrado em todos os pontos de coleta analisados para água do rio Pirapó. A exposição de altos níveis de toxafeno podem causar danos sérios à saúde humana, desde problemas pulmonares até mesmo a morte (ATSDR, 1997).

O aldicarb, um pesticida carbamato, foi encontrado somente no ponto de coleta 2. Este composto é popularmente conhecido como “chumbinho”, é absorvido pela pele e principalmente pelo trato gastrointestinal, sua absorção é rápida e causa estímulos excessivos no sistema nervoso, provocando cólicas intensas e vômitos excessivos (MORAES, 1997). É uma substância no Brasil e no mundo de uso restrito e controlado na agricultura e de uso proibido para aplicações urbanas, entretanto seu comércio ilegal ocorre sem muita dificuldade (CRUZ, 2013).

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados das análises mostraram que, apesar de proibidos e nocivos, alguns compostos químicos poluentes ainda estão presentes em água do rio Pirapó, por sua persistência no meio ambiente ou por sua comercialização e consumo ilegal. Portanto, é



necessário realizar a fiscalização do uso e a distribuição desses químicos, além de fazer o controle dessas substâncias na água.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, F. G.; BORGES, P.; CHAGAS, D.; QUEIRÓZ, M. A. S.; SANTOS, C. M. S.; SILVA, C.M.M.R.. Importância Estratégica da Água para o Terceiro Milênio. *Geographia*, [S.L.], v. 4, n. 8, p. 45, 21 set. 2009. Pro Reitoria de Pesquisa, Pos Graduação e Inovação - UFF. <http://dx.doi.org/10.22409/geographia2002.v4i8.a13432>. Acesso em: 5 ago. 2023.

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

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Informação técnicas – registros – <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumosagropecuarios/insumos-agricolas/agrotoxicos/informacoes-tecnicas>. Brasília, 2019.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2020/07/Toxafeno.pdf> acessado em setembro de 2022. CETESB, São Paulo. (2022). Acesso em: 5 ago. 2023.

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.

IPEA - Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada - http://repositorio.ipea.gov.br/bitstream/11058/9371/1/td_2506.pdf. IPEA, Brasília (2019). Acesso em: 10 ago. 2023.

LUCAS, E. O.; BERNARDO, J. T.; MESQUITA, M. O.; SCHMITZ, J. A. K. Contaminação dos recursos hídricos por agrotóxicos na região central do Rio Grande do Sul, Brasil. *Research, Society And Development*, [S.L.], v. 9, n. 9, 16 ago. 2020. *Research, Society and Development*. DOI: 10.33448/rsd-v9i9.7128. Disponível em: <https://rsdjournal.org/index.php/rsd/article/view/7128>. Acesso em: 5 ago. 2023.

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.

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). <http://dx.doi.org/10.1590/s0103-84782007000400051>. Acesso em: 8 ago. 2023.