

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

GUILHERME HENRIQUE DA SILVA BALTAZAR

**ANÁLISE DE PESTICIDAS EM SEDIMENTOS DE UM LAGO URBANO EM
FRANCISCO BELTRÃO – PR**

FRANCISCO BELTRÃO

2023

GUILHERME HENRIQUE DA SILVA BALTAZAR

**ANÁLISE DE PESTICIDAS EM SEDIMENTOS DE UM LAGO URBANO EM
FRANCISCO BELTRÃO – PR**

**Analysis of pesticides in sediments from an urban lake in Francisco Beltrão –
PR**

Trabalho de conclusão de curso de graduação
apresentado como requisito para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Química da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).
Orientador(a): Adir Silvério Cembranel.
Coorientador(a): Silvane Morés.

FRANCISCO BELTRÃO

2023



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Esta licença permite compartilhamento, remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, mesmo para fins comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es). Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

GUILHERME HENRIQUE DA SILVA BALTAZAR

**ANÁLISE DE PESTICIDAS EM SEDIMENTOS DE UM LAGO URBANO EM
FRANCISCO BELTRÃO – PR**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação
apresentado como requisito para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Química da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 08/dezembro/2023

Adir Silvério Cembranel
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Silvane Morés
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Wagner de Aguiar
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

“A folha de aprovação encontra-se assinada na Coordenação do Curso”

FRANCISCO BELTRÃO

2023

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer à Deus pela vida e por ter me guiado até esse momento.

Aos meus pais, Josefa e Léo, e aos meus irmãos, Jessica e Rian, por todo apoio e por terem sido meus maiores incentivadores, sem esse suporte eu não chegaria a lugar algum.

Também ao meu tio Hamilton, por todo o apoio prestado, e ao meu sobrinho Manoel, que trouxe mais luz a minha vida enquanto escrevia este trabalho.

Ao professor Adir Silvério Cembranel, por aceitar ser meu orientador e pela disposição de sempre me ajudar quando necessário.

Agradeço à professora Silvane Morés pela coorientação e ao professor Wagner de Aguiar, por ajudarem a engrandecer esse trabalho.

Agradeço aos grandes amigos que fiz neste período de graduação, em especial à Eduarda, Gabriel, Isac, Paulo e Vinícius, que nunca mediram esforços para me ajudar acadêmica e pessoalmente. Também à Ana Carolina, Crystian, Crystielle, João, Leonardo, Maria Jhulia, Roberta e Sabrina por todo amparo e os momentos compartilhados. Todos vocês fizeram essa caminhada ser mais divertida, obrigado por terem sido minha segunda família.

Agradeço à Dona Tere e ao Seu Vilson por terem sido ótimos locatários nesse período de graduação e, além de tudo, amigos, sempre muito decididos a me ajudar em diversas situações.

Agradeço também ao pessoal do LAMEAA de Curitiba, em especial à Cintia e Rafaela, que se disponibilizaram a receber minhas amostras para as análises e por sempre estarem de prontidão para sanar dúvidas.

E, por fim, a todos os demais amigos que fiz na universidade e na pensão da Tere, todos os professores e servidores da UTFPR-FB com quem convivi, deixo aqui meu muito obrigado. De alguma forma, todos vocês colaboraram para que este momento chegasse.

RESUMO

Há muito tempo os pesticidas são utilizados pelos seres humanos no combate das pragas das plantações, porém as consequências do uso exacerbado não eram avaliadas. Ainda hoje, a utilização dessas substâncias químicas é desordenada, contudo muitas pautas e discussões são levantadas acerca da problemática. Incontáveis estudos, em diferentes matrizes (ar, água, solo, sedimentos etc.), avaliam o índice de contaminação para assimilar as ameaças destes compostos envolvendo o Meio Ambiente e a saúde humana. Dito isso, esse trabalho buscou quantificar a concentração de três pesticidas organoclorados (Aldrin, Dieldrin e 4,4'-DDT) e um organofosforado (Glifosato), em amostras de sedimentos de um lago urbano localizado em Francisco Beltrão – PR, e avaliar o risco ecológico associado, bem como identificar as possíveis fontes de contaminação de acordo com o uso e ocupação do solo ao longo do tempo. As amostras foram coletadas a cada dois meses, entre novembro de 2021 e março de 2022, em três pontos de coleta e em duplicatas, totalizando dezoito amostras. No processo de extração foi utilizado uma adaptação do método QuEChERS, sem a etapa de *clean up*. Para a análise do organofosforado, foi utilizado um Cromatógrafo Líquido Acoplado a Espectroscopia de Massas (LC-MS/MS), enquanto para os organoclorados foi utilizado um Cromatógrafo Gasoso com Detecção por Espectrometria de Massas (CG-MS/MS). Na generalidade, os pesticidas organoclorados não foram quantificados, sendo inexistentes riscos ecológicos. As concentrações do Glifosato demonstram que a contaminação é recente, visto que seu produto de degradação, o AMPA, não foi detectado, contudo não existem riscos significativos para a comunidade bentônica. A entrada do Glifosato no ambiente pode estar relacionada ao uso deste no controle de pragas daninhas nas áreas urbanas, como também pela entrada de sedimentos contaminados nos períodos de cheia do rio Marrecas, que inunda o lago.

Palavras-chave: cromatografia; organoclorados; organofosforado; risco ecológico.

ABSTRACT

Pesticides have long been used by humans to combat crop pests, but the consequences of excessive use have not been evaluated. Even today, the use of these chemical substances is disordered, however many topics and discussions are raised about the problem. Countless studies, in different matrices (air, water, soil, sediments, etc.), evaluate the contamination rate to assimilate the threats of these compounds involving the Environment and human health. That said, this work sought to quantify the concentration of three organochlorine pesticides (Aldrin, Dieldrin and 4,4'-DDT) and an organophosphate (Glyphosate), in sediment samples from an urban lake located in Francisco Beltrão – PR, and evaluate the associated ecological risk, as well as identifying possible sources of contamination according to land use and occupation over time. Samples were collected every two months, between November 2021 and March 2022, at three collection points and in duplicates, totaling eighteen samples. In the extraction process, an adaptation of the QuEChERS method was used, without the clean up step. For the analysis of organophosphate, a Liquid Chromatograph Coupled with Mass Spectroscopy (LC-MS/MS) was used, while for organochlorine a Gas Chromatograph with Mass Spectrometry Detection (GC-MS/MS) was used. In general, organochlorine pesticides have not been quantified and there are no ecological risks. Glyphosate concentrations demonstrate that the contamination is recent, as its degradation product, AMPA, was not detected, however there are no significant risks to the benthic community. The entry of Glyphosate into the environment may be related to its use in controlling weeds in urban areas, as well as the entry of contaminated sediments during periods of flooding of the Marrecas River, which floods the lake.

Keywords: cromatograph; organochlorine; organophosphate; ecological risk.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Dinâmica dos pesticidas no Meio Ambiente.....	17
Figura 2 – Parque em condições normais.....	22
Figura 3 – Cheia do rio Marrecas inundando o parque.....	22
Figura 4 – Locais de alerta para inundações no município.....	23
Figura 5 – Pontos de coleta no lago Alvorada.....	25
Figura 6 – Descongelamento das amostras.....	26
Figura 7 – Amostras dispostas para secagem	27
Figura 8 – Amostras prontas para o processo de extração	27
Figura 9 – Fluxograma do manejo das amostras antes da extração	28
Figura 10 – Fórmula estrutural dos pesticidas organoclorados	28
Figura 11 – Fórmula estrutural do pesticida organofosforado	29
Figura 12 – Fluxograma referência	30
Figura 13 – Esquema da metodologia de extração utilizada.....	31
Figura 14 – Local de implementação do parque e lago	46
Figura 15 – Parque e lago em 2008.....	46
Figura 16 – Parque e lago em 2013.....	47
Figura 17 – Parque e lago em 2019.....	47
Figura 18 – Mapa do uso e ocupação do solo de 2002	48
Figura 19 – Mapa do uso e ocupação do solo de 2008	48
Figura 20 – Mapa do uso e ocupação do solo de 2013	49
Figura 21 – Mapa do uso e ocupação do solo de 2019	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Interpretação das concentrações ERL, ERM, TEL e PEL	35
Tabela 2 – Interpretação do RQ.....	36
Tabela 3 – Concentração dos pesticidas por ponto de coleta (ppb)	38
Tabela 4 – Resultados de quantificação do Glifosato.....	42
Tabela 5 – Os ingredientes ativos mais vendidos em 2021 no Brasil	43
Tabela 6 – Avaliação do risco ecológico dos pesticidas organoclorados	44
Tabela 7 – Avaliação do risco ecológico para o Glifosato.....	44
Tabela 8 – Uso e ocupação do solo na área de drenagem entre 2002-2019	50

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACN	Acetonitrila
AMPA	Ácido aminometilfosfônico
CCME	<i>Canadian Council of Ministers of the Environment</i>
CG-MS/MS	Cromatógrafo Gasoso com Detecção por Espectrometria de Massas
DDT	Dicloro-difenil-tricloroetano
DQSAA	Diretrizes de Qualidade de Sedimentos para Ambientes Aquáticos
ERL	<i>Effect Low Range</i>
ERM	<i>Effect Median Range</i>
FMOC-Cl	Cloroformato de 9-fluorenilmetil
LAMEAA	Laboratório Multiusuários de Equipamentos e Análises Ambientais
LC-MS/MS	Cromatógrafo Líquido Acoplado à Espectroscopia de Massas
LC ₅₀	Toxicidade aguda para 50% dos organismos
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MRM	Monitoramento de Reações Múltiplas
OC	Organoclorado
OF	Organofosforado
PEL	<i>Probable Effect Level</i>
POPs	Poluentes Orgânicos Persistentes
QuEChERS	<i>Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe</i>
RQ	<i>Risk Quotient</i>
TEL	<i>Threshold Effect Level</i>
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
WHO	<i>World Health Organization</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
2	OBJETIVOS	12
2.1	Objetivo Geral	12
2.2	Objetivos Específicos	12
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	13
3.1	Pesticidas	13
3.2	Pesticidas Organoclorados	14
3.3	Pesticidas Organofosforados	15
3.4	Pesticidas no Meio Ambiente	16
3.5	Sedimentos e sua atuação como agente adsorvente	18
3.6	Elementos importantes para a amostragem de sedimentos	19
3.7	Bacia hidrográfica e o depósito de sedimentos e poluentes	19
3.8	Área de drenagem urbana	20
4	PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS	22
4.1	Caracterização da área de estudo	22
4.2	Coleta, identificação e preservação das amostras	24
4.3	Metodologias de preparo, extração e análise das amostras	26
4.3.1	Processos do preparo físico	26
4.3.2	Pesticidas a serem analisados	28
4.3.3	Metodologia de extração	29
4.3.4	Metodologias para a análise dos pesticidas	32
<u>4.3.4.1</u>	<u>Organofosforado</u>	<u>32</u>
<u>4.3.4.2</u>	<u>Organoclorados</u>	<u>33</u>
4.4	Metodologias para avaliação do risco ecológico	35
4.4.1	ERL, ERM, TEL e PEL	35
4.4.2	RQ	35
4.5	Uso e ocupação do solo no decorrer do tempo	36
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1	Índices de contaminação do lago	38
5.2	Avaliação do risco ecológico	43
5.3	Identificação das possíveis fontes de contaminação	45
6	CONCLUSÃO	53
	REFERÊNCIAS	55

1 INTRODUÇÃO

Há muito tempo, o homem vem empenhando-se em uma constante batalha contra espécies indesejáveis, a exemplo dos insetos e ervas daninhas, que trazem complicações às plantações, interferindo diretamente no processo de cultivo, na armazenagem, transporte e, conseqüentemente, na qualidade dos agroprodutos. Datando o século XVII, tem-se as primeiras utilizações de compostos orgânicos como pesticidas ou, mais precisamente, inseticidas naturais, como a rotenona e a nicotina (Nunes; Ribeiro, 1999; Melo *et al.*, 2010).

Dado o contexto histórico, foi em 1930 o começo do aparecimento de pesticidas orgânicos criados sinteticamente, conhecidos como alquiltiocianatos. Porém, somente em 1939 foi surgir um composto com grande capacidade e eficácia inseticida, o dicloro-difenil-tricloroetano (DDT), sintetizado por Paul Hermann Müller, um químico suíço. O DDT começou a ser produzido em maior escala em 1943 e, a partir deste marco, inúmeros outros compostos organoclorados começaram a ser sintetizados, além de outras classes incorporadas, como os pesticidas organofosforados, N-metil-carbamatos, derivados da ureia, entre muitos outros (Nunes; Ribeiro, 1999).

Em suma, os pesticidas, conhecidos comumente como agrotóxicos, são substâncias químicas desenvolvidas com a finalidade de agirem no desenvolvimento e aumento da produtividade na agricultura, controlando pragas e doenças que podem afetar as culturas agrícolas. Contudo, o uso desordenado e pouco criterioso continua sendo um tema que gera grandes discussões no que tange a saúde humana e o meio ambiente, devido as possibilidades de contaminação de alimentos, solo, água, ar e sedimentos (Coutinho *et al.*, 2005; Scorza Júnior, 2006; Soares, 2014).

Estes compostos são carregados, de modo ocasional, para o solo, ar, água e sedimentos por meio de diversos mecanismos. Seus resquícios podem resistir no meio ambiente, devido as características de persistência destes nos locais ou organismos onde se acumulam, tornando-se potenciais fontes de contaminação, provocando riscos à saúde humana, animal e vegetal (Pinto, 2015).

Sedimentos são descritos como sólidos suspensos de origem orgânica ou mineral, que surgem do processo de intemperismo químico, físico ou biológico destes sólidos, e que estão suscetíveis a serem carregados pela água e depositados em

ambientes aquáticos (Winge, 2018). Estes, agem como catalisadores e ou agentes fixadores para outros contaminantes, e são passíveis de sozinhos degradarem a qualidade da água, seja para o consumo humano, de outras espécies ou industrial, para recreação e, principalmente, para a vida aquática (Carvalho *et al.*, 2000).

Existem diversas classes de pesticidas, ressaltando duas que há muito são utilizadas e estudadas, os organoclorados e organofosforados. Os pesticidas organoclorados possuem ao menos um átomo de cloro em sua estrutura, enquanto os organofosforados são derivados do ácido fosfórico (Sanches *et al.*, 2013).

Assim sendo, o objetivo desta pesquisa foi identificar as concentrações de pesticidas organoclorados (OCs) e um organofosforado (OF), nos sedimentos do lago Alvorada localizado no município de Francisco Beltrão, região sudoeste do estado do Paraná.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Determinar as concentrações de pesticidas organoclorados e um organofosforado presentes em sedimentos do lago Alvorada, situado no município de Francisco Beltrão, região sudoeste do estado do Paraná, e avaliar os possíveis meios de contaminação por estudos da ocupação do solo da área de drenagem do lago ao longo do tempo.

2.2 Objetivos Específicos

- Determinar os índices de contaminação dos sedimentos por pesticidas organoclorados e um organofosforado, a partir de amostras coletadas diretamente do lago, utilizando metodologias de cromatografia;
- Avaliar o risco ecológico dos organismos nos sedimentos utilizando preceitos baseados nas duas diferentes classes estudadas;
- Identificar as possíveis fontes de contaminação por pesticidas na área de drenagem do lago, através de mapas temáticos que indicarão os tipos de ocupação do solo ao longo dos anos (2002, 2008, 2013 e 2019).

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Pesticidas

Pesticidas são definidos como substâncias químicas, sejam elas sintéticas ou naturais, que são utilizadas com a finalidade de lidar e eliminar qualquer tipo de praga ou doença que possa apresentar riscos a produção agrícola. Tal conceito é uma definição genérica para pesticidas, empregada pela Food Environmental Protection Act (FEPA) e inclui uma grande gama de compostos biologicamente ativos (Sabik; Jeannot; Rondeau, 2000).

As primeiras utilizações destas substâncias no manejo de pragas e doenças das lavouras e dos animais de criação, datam do período da Antiguidade Clássica. Contudo, escrituras gregas de mais de 3000 anos demonstram que o conhecimento sobre pesticidas é de fato muito antigo e tal civilização utilizava o arsênico e o enxofre como forma de controle de insetos. Os chineses, há mais de 2000 anos, utilizavam substâncias naturais como a piretrina, sintetizada da flor de crisântemo, como inseticida (Alves Filho, 2002).

O emprego dos primeiros produtos químicos no controle de ervas daninhas incluía substâncias como o clorato de sódio, sais de cobre, ácido sulfúrico e diversos outros químicos inorgânicos não seletivos e de usos muito restritos, já que destruíam tanto as plantas daninhas como também as plantas que estavam sendo cultivadas, ao entrarem em contato com elas. A ampliação do uso de herbicidas foi nos anos 1950, com a inclusão de herbicidas orgânicos seletivos como 2,4-D e 2,4,5-T e outros compostos clorofenoxi (Girard, 2013).

Desde o ano de 2008, o Brasil vem sendo um dos países que mais fazem uso de pesticidas no mundo, com comércio que movimentou um capital de mais de US\$ 7 bilhões no país (ANVISA, 2010). Nos anos seguintes houve altas e baixas, contudo, dados recentes mostram uma crescente na movimentação do capital entorno destes produtos, nos anos de 2018 e 2019 foram, respectivamente, US\$ 10,5 bilhões e US\$ 12,4 bilhões e uma queda no ano de 2020, movimentando US\$ 11,16 bilhões (AENDA, 2020).

Em números, os mais comercializados no Brasil são os herbicidas, fungicidas,

inseticidas e acaricidas, representando, em 2019, 90,9% das vendas de ingredientes ativos (Ribeiro *et al.*, 2008; AENDA, 2020). Além das classes citadas, existem subdivisões que também classificam pesticidas, sendo estas: pesticidas sistêmicos, de contato, sensíveis, estomacais, fumegantes, seletivos e não seletivos (Valencia, 2007).

3.2 Pesticidas Organoclorados

Pesticidas organoclorados (OCs) são hidrocarbonetos onde diferentes átomos de hidrogênio foram modificados para átomos de cloro. A história dos organoclorados começou com a utilização do DDT durante o período da Segunda Guerra Mundial e no pós-guerra, até serem proibidos (Manahan, 2014).

Dentre as características dos OCs e seus derivados estão a baixa solubilidade em água, lipofilicidade, alta estabilidade química e baixa pressão de vapor. Tais características tornam estes compostos persistentes a degradação, causando impactos em diferentes matrizes e seus organismos e microrganismos ao acumularem-se nestes locais (Nascimento; Melnyk, 2016). Muitos OCs são denominados como Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs), devido as particularidades supracitadas (CETESB, 2021b).

No Brasil, foram aplicados por muito tempo na agropecuária até serem proibidos pela Portaria nº 329, de 02 de setembro de 1985. Dentro das proibições estão: o Aldrin, Hexaclorobenzeno (HCB), Cafenoclorado (Toxafeno), Clorobenzilato, DDT, Dicofol, Dodecacloro, Endrin, Heptacloro, Lindani, Endosulfan, Metoxicloro, Nonacloro e Pentaclorofenol (Brasil, 1985).

A lista de OCs proibidos no Brasil aumentou depois da Conferência de Estocolmo, ocorrida em 2001, compreendendo 12 substâncias consideradas as “doze sujas”. Algumas destas já haviam sido proibidas pelo decreto de 1985, no entanto, na lista estão: Aldrin, Dieldrin, Endrin, Clordano, DDT, Toxafeno, Mirex, Heptacloro, Hexaclorobenzeno, Bifenilas Policloradas (PCBs), Dioxinas e Furanos (Almeida *et al.*, 2007).

Caracterizar e avaliar as concentrações destes pesticidas em diferentes matrizes são pontos importantes, devido aos impactos negativos que estes causam aos seres humanos e demais espécies, como intoxicações agudas ou crônicas, efeitos

teratogênicos e cancerígenos, desregulação do sistema endócrino, dermatose, entre outras doenças (Ribas; Matsumura, 2009; Fontenele *et al.*, 2010).

3.3 Pesticidas Organofosforados

Os pesticidas organofosforados (OFs) são derivados do ácido fosfórico e tiofosfórico, ou seja, em sua composição apresentam átomos de fósforo. Juntamente aos carbamatos, os OFs são os pesticidas mais utilizados na agricultura, devido a seus amplos espectros de ação inseticida (Dellamatrice; Monteiro, 2013).

Contrário aos organoclorados, os OFs são poluentes orgânicos não persistentes e não bioacumuladores, de rápida degradação nos locais onde se acumulam, causando mínima poluição ambiental. Contudo, possuem efeitos tóxicos a mamíferos e insetos, que representam ameaças mais graves que os efeitos resultantes dos OCs (Sanches *et al.*, 2003; Silva; Garrido, 2021).

Seres humanos, insetos e outras espécies animais que entram em contato com essas substâncias, seja por inalação, ingestão ou absorção através da pele, ficam suscetíveis a problemas imediatos de saúde. Os efeitos tóxicos dos OFs inativam irreversivelmente a enzima acetilcolinesterase, necessária para a transmissão de impulsos nervosos, podendo causar complicações agudas e crônicas, paralisia, convulsões, coma e a morte (Sanches *et al.*, 2003; Rodrigues, 2021; Silva; Garrido, 2021).

Entre os pesticidas organofosforados, o Glifosato é que possui maior destaque, sendo um dos mais utilizados. Derivado de fosfato do aminoácido glicina, possui a capacidade de formar íon, sendo assim atraído pelos sítios de troca iônica do solo, aderindo-se mesmo apresentando característica hidrofílica. Nas plantas, atua inibindo as enzimas necessárias para síntese dos aminoácidos essenciais tirosina e fenilalanina, matando-a (Girard, 2013).

3.4 Pesticidas no Meio Ambiente

O constante aumento da população mundial e a demanda por alimentos fez com que a utilização de pesticidas na agricultura crescesse a níveis onde a preocupação da comunidade ambientalista começou a gerar discussões acerca de sua toxicidade ao meio ambiente, em toda sua extensão, e aos seres humanos (Melo *et al.*, 2010; Nascimento; Melnyk, 2016).

Propriedades físico-químicas, quantidade e periodicidade de uso, fatores bióticos a abióticos do ambiente, mecanismos de aplicação e condições meteorológicas são os aspectos que definirão o caminho que os pesticidas irão seguir no ambiente (Ribas; Matsumura, 2009).

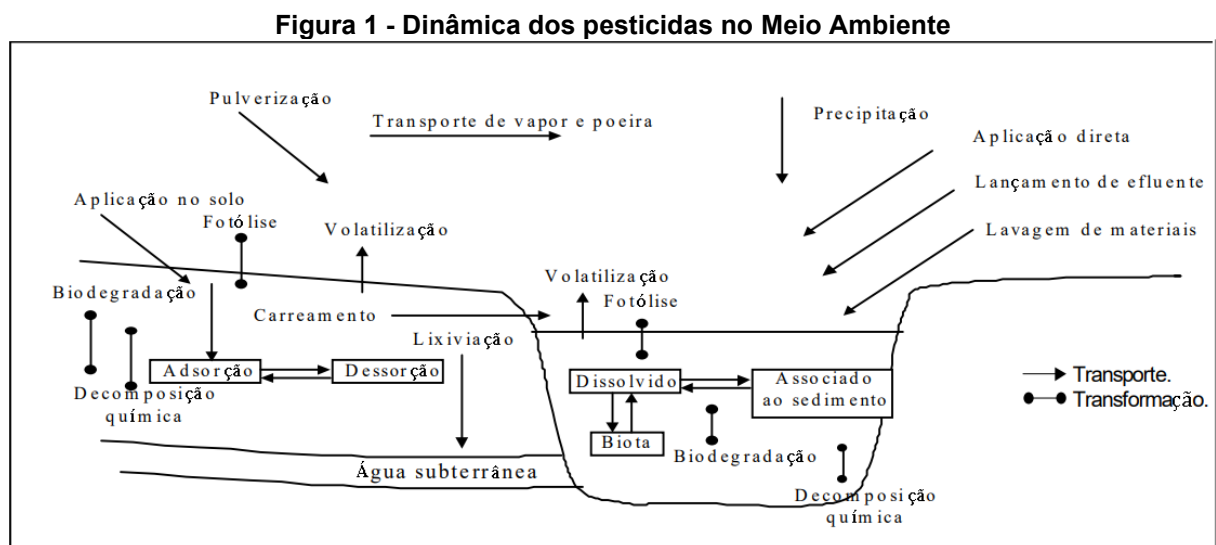
Hipóteses avaliam que aproximadamente 95% dos pesticidas aplicados não atingem seu local de destino e acabam gerando implicações indesejáveis ao se acumularem em águas subterrâneas e superficiais, solo, ar, animais, microrganismos, insetos benéficos e plantas não-alvo presentes na área circundante, podendo também representar riscos à saúde humana (Dores; De Lamonica Freire, 1999; Flaherty *et al.*, 2013). Os principais processos envolvendo pesticidas no meio ambiente são a retenção, transformação e transporte (Scorza Júnior, 2006).

A retenção refere-se ao mecanismo de adsorção que partículas minerais ou orgânicas do solo possuem, sendo capazes de reterem compostos orgânicos, evitando que estes se movam entre a matriz do solo. A transformação está relacionada aos meios de degradação dos pesticidas, ocorrendo comumente por meio bióticos, através da biodegradação, e abióticos, por transformação química e fotólise. O transporte relaciona os meios de disseminação dos pesticidas no meio ambiente (Scorza Júnior, 2006).

No solo, é possível que os pesticidas sejam degradados por vias químicas, fotólise ou ação de microrganismos, porém, substâncias persistentes como os organoclorados, podem permanecer no ambiente por muito tempo sem sofrerem qualquer alteração. Estas substâncias possuem potencial de serem adsorvidas e desorvidas pelas partículas do solo, sofrerem lixiviação, podendo contaminar lençóis freáticos, serem transportados por meio do escoamento superficial ou também por volatilização (Sanchez *et al.*, 2003; Scorza Júnior, 2006).

Em ambientes aquáticos, os pesticidas se adsorvem aos sedimentos por interações químicas e físicas do mesmo modo podem ser desorvidos. As vias de degradação dos pesticidas na água podem ser químicas, físicas e biológicas, por fotólise, ou ainda serem volatilizados. No ar, as substâncias em seu estado gasoso são passíveis de serem transportadas por grandes distâncias, atingindo regiões muito distantes do seu local de aplicação (Sanches *et al.*, 2003).

Os fenômenos relacionados ao comportamento dos pesticidas no meio ambiente podem ser visualizados no esquema da Figura 1.



Fonte: Sanches *et al.* (2003)

Os produtos formados da degradação de alguns pesticidas, após desorvidos dos sedimentos, e analisados nos ambientes aquáticos, podem apresentar concentrações iguais ou até mesmo maiores que os compostos pioneiros e, em algumas ocorrências, serem mais tóxicos (Manahan, 2014).

Os ambientes aquáticos atuam como integradores de processos biogeoquímicos em qualquer área, seja superficial ou subterrânea, portanto, se tornam destinos principais de pesticidas, sobretudo quando são aplicados na agricultura (Ribas; Matsumura, 2009).

A contaminação destes ambientes por pesticidas organoclorados, organofosforados e carbamatos pode ser considerada preocupante por conta da diversidade de formas e extensões abrangidas (CETESB, 2021a).

3.5 Sedimentos e sua atuação como agente adsorvente

Sedimentos são originados em localidades geográficas onde, perante a variáveis físicas, químicas e biológicas, são desenvolvidos processos de intemperismo nas rochas ou da matéria orgânica em decomposição que, quando erodidas, são carregadas por diferentes processos, como pela água, vento, gelo e outros agentes, até os locais onde irão se depositar (Popp, 2017).

São considerados um dos compartimentos de maior relevância dentro dos ambientes aquáticos continentais, pois neles ocorrem ações que influenciam diretamente na ciclagem de nutrientes e metabolismo da biota e são capazes de oferecer oportunidades de reconstrução histórica das mudanças ambientais que ocorreram dentro do ambiente, da bacia hidrográfica a qual pertence e da atmosfera (Foster; Walling, 1994; Rodrigues; Malafaia; Castro, 2010; Model *et al.*, 2018).

A água é o fator chave no deslocamento destes devido a sua caracterização como solvente universal, onde nela são dissolvidas substâncias eletrolíticas ou não-eletrolíticas transportadas no escoamento. Nesse transporte, partículas de solo e rocha, sob ação da gravidade, são depositadas nos sedimentos, ocasionando o aumento da concentração de poluentes encontrados nesse local. Os processos descritos podem ocorrer de maneira natural, contudo são acentuados por ações antrópicas (Poletto; Merten, 2006).

Por conter a capacidade de adsorver ampla faixa de compostos orgânicos e compostos inorgânicos e devido aos processos erosivos de entrada nos sistemas aquáticos, os sedimentos acabam tornando-se grandes fontes de substâncias químicas contaminantes, como os pesticidas. Estes compostos se acumulam nos sedimentos e, após ocorrerem processos de dessorção e difusão nas águas superficiais, acabam contaminando o ambiente, reduzindo a qualidade da água e de outros sedimentos (Zhou *et al.*, 2011).

São fatores como estes que mostram que, para a avaliação da qualidade de sedimentos, é necessário ponderar suas propriedades adsorptivas, assim como a influência das alterações nas bacias hidrográficas na modificação da quantidade de produção e na qualidade de sedimentos, visto que estes influenciam diretamente na biodisponibilidade e bioacumulação deles (Poletto; Martinez, 2011; Model *et al.*, 2018).

3.6 Elementos importantes para a amostragem de sedimentos

Amostras de sedimentos apresentam alterabilidades, e por conta disso técnicas de amostragem necessitam ser avaliadas e as escolhas dependem do propósito da amostragem, local de coleta e das características do sedimento, frisando que é extremamente relevante que a amostra seja representativa (Ferracini; Queiroz; Gomes, 2006).

Os sedimentos caracterizados por partículas mais finas, como silte e argila (<60 μm), apresentam maior área superficial e capacidade específica, tornando as partículas mais interativas com os poluentes. São esses tipos de sedimentos que devem ser coletados para análises, e se encontram em águas calmas localizadas no fundo do local de amostragem (Ferracini; Queiroz; Gomes, 2006).

Os lagos são comumente escolhidos como local de amostragem devido a capacidade dos sedimentos destes corpos d'água oferecerem mais informações sobre a contaminação histórica, porque os processos de mistura e pós-deposição são mais limitados que em outros sistemas (Li *et al.*, 2015).

Um passo importante é a escolha do equipamento de amostragem, podendo ser amostradores de garra (Ekman ou Ponar) ou núcleo, dependendo do tipo de sedimento de interesse. Necessitam ser esterilizados e devidamente conservados para seu uso em campo (Ferracini; Queiroz; Gomes, 2006).

Dependendo da distância do local de coleta até o laboratório ou do período em que serão feitas as análises das amostras, há a necessidade de refrigeração para evitar a degradação do material. O transporte deve ser realizado em caixas de isopor com gelo seco ou gel e no laboratório devem ser mantidas em freezers ou câmaras frias em temperaturas próximas a -18°C , sob ausência de luz, até o momento da análise (Ferracini; Queiroz; Gomes, 2006).

3.7 Bacia hidrográfica e o depósito de sedimentos e poluentes

Bacia hidrográfica ou bacia de drenagem é descrita, do ponto de vista hidrogeomorfológico, como uma área da superfície da terra que drena água, sedimentos, materiais e substâncias dissolvidas para uma saída comum, em um

delimitado local de algum canal hidrográfico. Ao ponto de vista do relevo, a descrição de uma bacia hidrográfica é dada como a inter-relação de encostas, topos e fundos de vales, canais, sistema de drenagem urbanos, corpos d'água de origem subterrânea, área de irrigação e outras mais (Arruda, 2015).

Conforme a sociedade se organizava em centros urbanos, ocorria o aumento dos sedimentos formados nas bacias hidrográficas. Esta condição ocorre devido a construção de rodovias, ruas, avenidas, limpeza de terrenos para novos loteamentos, dentre outros agravadores, criando solos impermeáveis, fazendo com que o escoamento superficial aumentasse drasticamente. Dentre os impactos de mais destaque na produção destes sedimentos estão: o assoreamento de áreas de drenagem, redução da capacidade de escoamento de canais, rios e lagos urbanos e o transporte de substâncias com potencial poluidor, adsorvidas aos sedimentos, que acabam contaminando águas fluviais e os ambientes aquáticos (Tucci, 2005).

Caracterizar a morfologia de bacias hidrográficas é um dos primordiais e mais usuais procedimentos que são executados em análises hidrológicas ou ambientais e visa esclarecer diversas questões referentes ao entendimento da dinâmica ambiental local e regional (Teodoro *et al.*, 2007).

3.8 Área de drenagem urbana

O desenvolvimento urbano, intensificado a partir dos anos 50, vem trazendo uma série de mudanças ao meio ambiente, ocasionando impactos negativos para ecossistemas e para os seres humanos. Em decorrência deste processo, os sistemas hídricos são um dos primeiros a demonstrarem indicativos de degradação ambiental. Estas ações influenciam diretamente na dinâmica da bacia hidrográfica local, podendo gerar uma série de problemas como: aumento de vazões máximas, aumento da produção de sedimentos, de forma natural e por ações antrópicas, assoreamento dos leitos, alterações na morfologia fluvial, sobrecarga nos dispositivos de micro e macrodrenagem, impermeabilização de solos, que aumenta o escoamento superficial, entre outros (Tucci; Bertoni, 2003).

A drenagem e o manejo de água pluviais urbanas dependem de uma série de ações de infraestrutura e instalações ligadas ao transporte, detenção e retenção das águas da chuva, para amortecimento de vazões de cheias, inundações e enchentes

(PHILIPPI JR., 2005). Com a implementação destas ações as vantagens são muitas, citando o beneficiamento à saúde e ao meio ambiente, condições favoráveis para a circulação de pessoas e veículos e a diminuição de custos de manutenção de vias e outras infraestruturas (Bezerra *et al.*, 2016).

Cabem às prefeituras municipais a implementação destes serviços de infraestrutura básica, utilizando componentes de gestão que garantam o progresso das condições de saneamento do meio urbano e ambiental. Dentre os principais componentes, pode-se citar: o planejamento e gestão do uso do solo, definidos por um Plano Diretor Urbano e a gestão socioambiental sustentável, envolvendo uma série de avaliações, monitoramentos, fiscalizações, aprovações de projetos e pesquisas (Tucci, 2008; Silva, 2018).

4 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

4.1 Caracterização da área de estudo

O lago submetido ao estudo foi o Alvorada, que possui uma área em torno de 17.500 m², localizado no Parque Ambiental Jorge Backes, de aproximadamente 135.000 m², no município de Francisco Beltrão, região sudoeste do Paraná, e podem ser visualizados na Figura 2. Foi implantado em 2003 em uma área adquirida em 1997, data em que estava sendo ocupado por um loteamento ilegal. Contudo, foi desapropriado para a não ocupação da área, visto que o local é inundado pelo rio Marrecas em épocas de cheias, assim como demonstra a Figura 3 (Francisco Beltrão, 2021).

Figura 2 – Parque em condições normais



Fonte: Francisco Beltrão (2021)

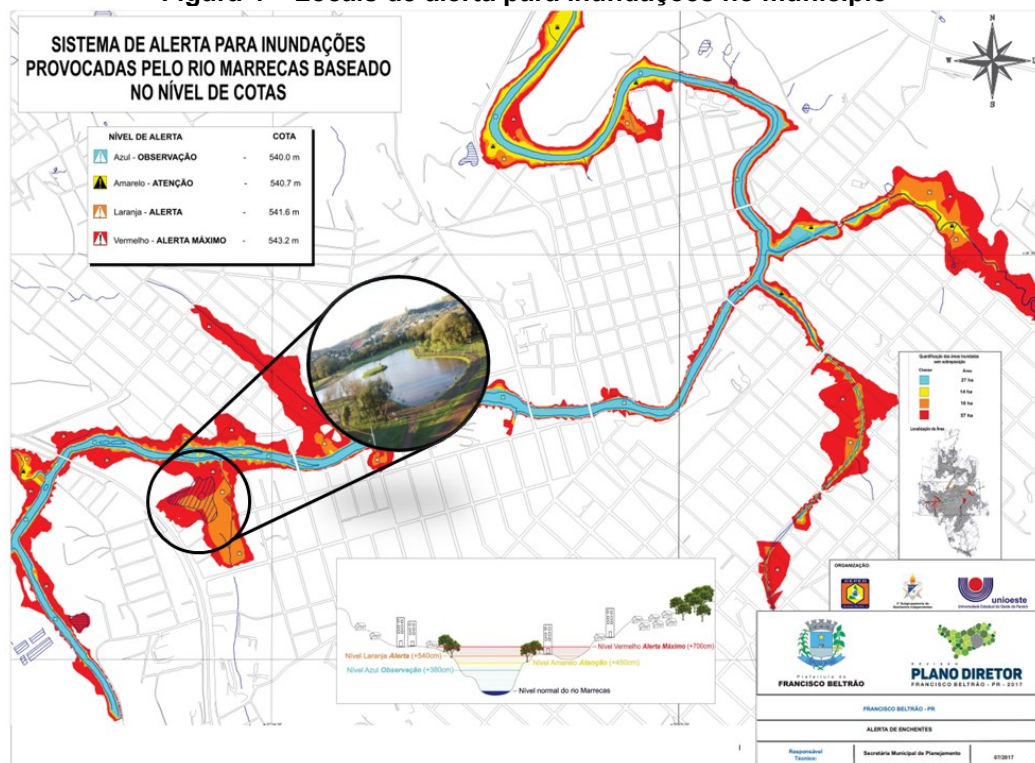
Figura 3 – Cheia do rio Marrecas inundando o parque



Fonte: Francisco Beltrão (2017)

O município, ao longo de sua história, sempre contou com inúmeros casos de alagamentos, sendo as duas maiores registradas em 1983. Outras duas grandes cheias foram registradas em 1954 e em 1961, logo no início da ocupação urbana, não tão danosas quanto as conseguintes. A ocupação desenfreada das margens dos rios e córregos alterou o processo natural de infiltração da água, favorecendo a impermeabilização da bacia hidrográfica. Tal problema, agregado a falta de políticas de drenagem urbana, deixaram essa herança para a população (Francisco Beltrão, 2017). Na Figura 4 é possível visualizar as regiões onde o problema com inundações ocorre e em destaque encontra-se o parque Alvorada.

Figura 4 – Locais de alerta para inundações no município



Fonte: Adaptado de Francisco Beltrão (2017)

Os principais propósitos de uso do local são para a recreação, contemplação e esportes, contando com grandes áreas arborizadas, pistas para caminhadas, corridas e ciclismo, academias ao ar livre, playground, estrutura esportiva e estacionamentos (Francisco Beltrão, 2021). A água do lago não é utilizada para fins de abastecimento do município.

Enquanto ao clima, segundo a Secretaria da Educação do Paraná (Paraná, 2021), dada a classificação de Köppen, os predominantes do estado são: mesotérmico e o tropical chuvoso. O clima da região sudoeste é apresentado como

tipo Cfa – Clima Subtropical Úmido (Mesotérmico) – com temperaturas moderadas. No inverno, a temperatura média é inferior a 18°C, com geadas menos frequentes e verão quente, com temperatura média acima de 22°C, sem estação seca definida.

O município de Francisco Beltrão encontra-se totalmente inserido na bacia hidrográfica do rio Iguaçu e a serra do Jacutinga divide o município em duas bacias, a do rio Capanema e a do rio Marrecas. Caracterizada como a principal do município, sendo responsável por abastecer Sede Municipal, a bacia do rio Marrecas reúne como seus principais afluentes as bacias hidrográficas do rio Catorze, rio Santa Rosa, rio Tuna, rio do Mato, rio Lonqueador, rio Urutago, dentre alguns outros. O solo predominante do município é do tipo Latossolo Roxo (Francisco Beltrão, 2017).

Em relação a bacia de drenagem, considerando a extensão do parque ambiental, estudos de Pagno (2019) classificaram-na como de 1ª ordem, por não possuir nenhum afluente, conforme a classificação de Strahler, que reflete o grau de ramificações dentro de uma bacia hidrografia. Contém uma área de aproximadamente 0,97 km², perímetro de 4,94 km e comprimento total da área de drenagem de 1,72 km.

4.2 Coleta, identificação e preservação das amostras

As coletas das amostras de sedimentos foram efetuadas em três diferentes datas, 26 de novembro de 2021, 15 de janeiro e 15 de março de 2022.

Também foram selecionados três pontos do lago para amostragem do material. O Ponto 1 (P1), encontra-se localizado próximo a área de entrada de água do lago, o Ponto 2 (P2), está localizado na área central do lago e o Ponto 3 (P3) fica próximo à área de drenagem do lago. Os pontos descritos podem ser visualizados na Figura 5.

Figura 5 – Pontos de coleta no lago Alvorada



Fonte: Google Earth Pro (2023)

As nove amostras de sedimento foram coletadas com o auxílio de uma draga Ekman e em duplicata, totalizando dezoito amostras compostas de sedimento homogeneizado. Em todas as datas, cada amostra coletada foi disposta em um saco do tipo *zip-lock* independente e identificado que posteriormente foram acondicionados em uma caixa de isopor contendo gelo gel reutilizável. As identificações constam no Quadro 1 abaixo:

Quadro 1 – Nomenclatura dada as amostras de sedimento

Nomenclatura das amostras	Nomenclatura das amostras
Amostra 1, Coleta 1, Ponto 1	Amostra 2, Coleta 1, Ponto 1
Amostra 1, Coleta 1, Ponto 2	Amostra 2, Coleta 1, Ponto 2
Amostra 1, Coleta 1, Ponto 3	Amostra 2, Coleta 1, Ponto 3
Amostra 1, Coleta 2, Ponto 1	Amostra 2, Coleta 2, Ponto 1
Amostra 1, Coleta 2, Ponto 2	Amostra 2, Coleta 2, Ponto 2
Amostra 1, Coleta 2, Ponto 3	Amostra 2, Coleta 2, Ponto 3
Amostra 1, Coleta 3, Ponto 1	Amostra 2, Coleta 3, Ponto 1
Amostra 1, Coleta 3, Ponto 2	Amostra 2, Coleta 3, Ponto 2
Amostra 1, Coleta 3, Ponto 3	Amostra 2, Coleta 3, Ponto 3

Fonte: Autoria própria (2023)

Após, os sacos foram dispostos em bandejas e acondicionados em um *freezer* até o momento do preparo.

4.3 Metodologias de preparo, extração e análise das amostras

4.3.1 Processos do preparo físico

O preparo das amostras deu-se em duas etapas, sendo feitas doze e posteriormente as outras seis. O primeiro passo foi deixá-las descongelando em temperatura ambiente, por volta dos 25 °C, de uma tarde para a manhã do dia seguinte. A Figura 6 demonstra as amostras dispostas para o descongelamento.

Figura 6 – Descongelamento das amostras



Fonte: Autoria própria (2022)

Após, para a etapa de secagem, foram preparadas formas com papel manteiga, onde as amostras foram dispostas de forma a manter o máximo de superfície de contato com o ar em temperatura ambiente, de aproximadamente 25 °C, sob proteção contra a incidência direta da luz solar, vento ou qualquer interferência que poderiam degradá-las. Na Figura 7 é possível visualizar a disposição das amostras para a secagem.

Figura 7 – Amostras dispostas para secagem



Fonte: Autoria própria (2022)

Depois da secagem completa, os substratos foram destorroados com o auxílio de gral e pistilo e então peneirados em uma peneira com abertura de malha de 63 μm , como recomendado pela WHO (1982), em um agitador eletromagnético. As amostras foram armazenadas em tubos Falcon, devidamente identificados, em local seco e sem a incidência de luz até o momento em que foram submetidas a extração, assim como mostra a Figura 8.

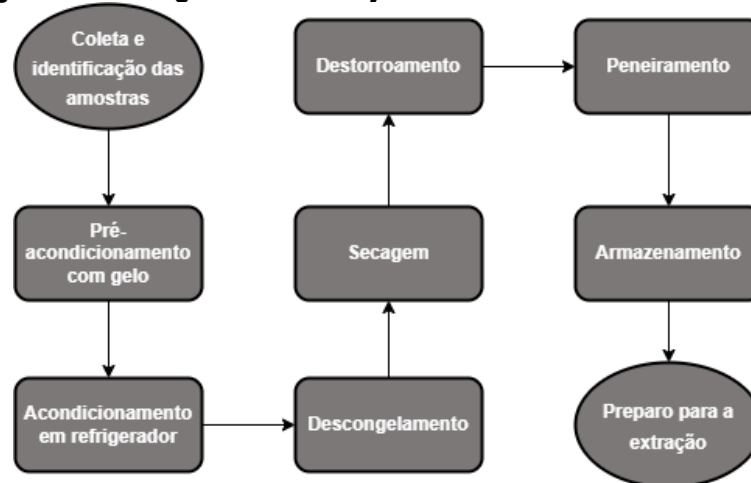
Figura 8 – Amostras prontas para o processo de extração



Fonte: Autoria própria (2022)

Para fins esquemáticos, a Figura 9 demonstra os passos descritos anteriormente.

Figura 9 – Fluxograma do manejo das amostras antes da extração

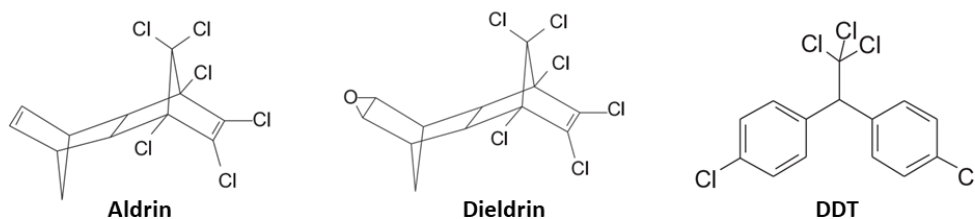


Fonte: Autoria própria (2023)

4.3.2 Pesticidas a serem analisados

Os pesticidas organoclorados analisados foram o 4,4'-DDT, Aldrin e Dieldrin, e o organofosforado foi o Glifosato. As fórmulas estruturais de tais são apresentadas nas Figura 10 e Figura 11.

Figura 10 – Fórmula estrutural dos pesticidas organoclorados



Fonte: Adaptado de Almeida *et al.* (2007)

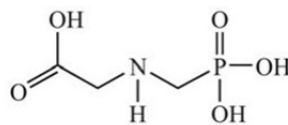
A escolha dos pesticidas clorados deu-se devido a sua ampla comercialização e uso antes da proibição pela portaria de 1985 e em 2001 com a Convenção de Estocolmo.

O Aldrin foi muito difundido como inseticida nas décadas de 50 e 70 e ainda pode ser encontrado no meio ambiente devido a suas características. A utilização do Dieldrin no Brasil nunca foi evidenciada, contudo, como o Aldrin é convertido a este através de bactérias e exposição a luz solar, é mais comum que o composto seja

quantificado no ambiente, mesmo que o princípio ativo utilizado seja o Aldrin. Em ambientes aquáticos a degradação destes dois complexos é lenta, fazendo com que se acumulem nos sedimentos (CETESB, 2021c).

O 4,4'-DDT é um dos isômeros da estrutura p,p'-DDT, que permite a formação de diferentes complexos. Foi amplamente produzido para utilização na agricultura, principalmente entre 1959 e 1982, chegando a 75,5 mil toneladas e mais de 31,3 mil toneladas referentes a importação no mesmo período. Como o Brasil não o utiliza mais para nenhum propósito, sua quantificação no ambiente dá-se devido a sua persistência a degradação, podendo também estar relacionado a produção do pesticida Dicofol, que pode conter o DDT como impureza. Nos ambientes aquáticos, esse composto e seus metabólitos ficam adsorvidos ao material em suspensão e fixos aos sedimentos (CETESB, 2017; CETESB, 2018).

Figura 11 – Fórmula estrutural do pesticida organofosforado



Glifosato

Fonte: Adaptado de Coutinho e Mazo (2007)

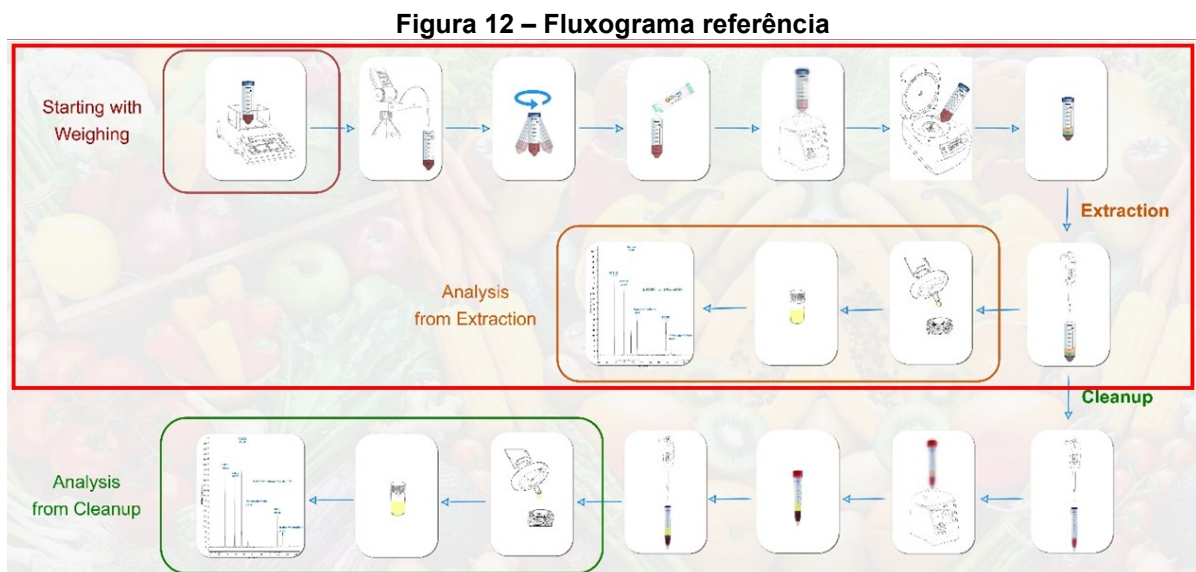
A escolha do pesticida Glifosato deu-se ao fato de ser um dos mais utilizados no mundo, com registros em aproximadamente 130 países. No Brasil ele é o herbicida mais utilizado e seu uso é autorizado para uma grande gama de cultivos, onde age matando ou suprimindo qualquer tipo de daninha. A biodegradação desta substância acaba ocorrendo na água, solo e nos sedimentos, gerando seu principal metabólito, o ácido aminometilfosfônico (AMPA), que também é passível de ser biodegradado (CETESB, 2022).

4.3.3 Metodologia de extração

O método de extração utilizado foi uma adaptação do QuEChERS. A metodologia original consiste em uma extração multirresíduo de três etapas principais, sendo a primeira uma extração utilizando solvente orgânico, a segunda uma

promoção do efeito *salting out* através da adição de sais inorgânicos e, por fim, a limpeza do extrato aplicando a extração por fase sólida dispersiva (dSPE) (LACOM, 2023).

A adaptação feita para este trabalho segue a rota destacada na Figura 12, onde não é feita a etapa de *clean up*, correspondente as passo três do método descrito anteriormente.



Fonte: Labsert (2016)

Dito isso, com os substratos prontos e a metodologia escolhida, deu-se início as etapas da extração. Primeiramente foram pesados 5 g de amostra e colocados em um tubo Falcon de 50 mL, onde também foram pipetados 10 mL de acetonitrila (ACN) grau HPLC, 99,8%, da marca Dinâmica Química, utilizada como solvente extrator, e 5 mL de água destilada.

Como a ACN é miscível em água, isso possibilita uma extração em fase única assim que entra em contato com a matriz e, além disso, a utilização deste solvente permite uma extração menor de extrativos lipofílicos das amostras, como gorduras e pigmentos, fazendo com que pesticidas de diferentes polaridades sejam extraídos com maior pureza (Prestes *et al.*, 2009).

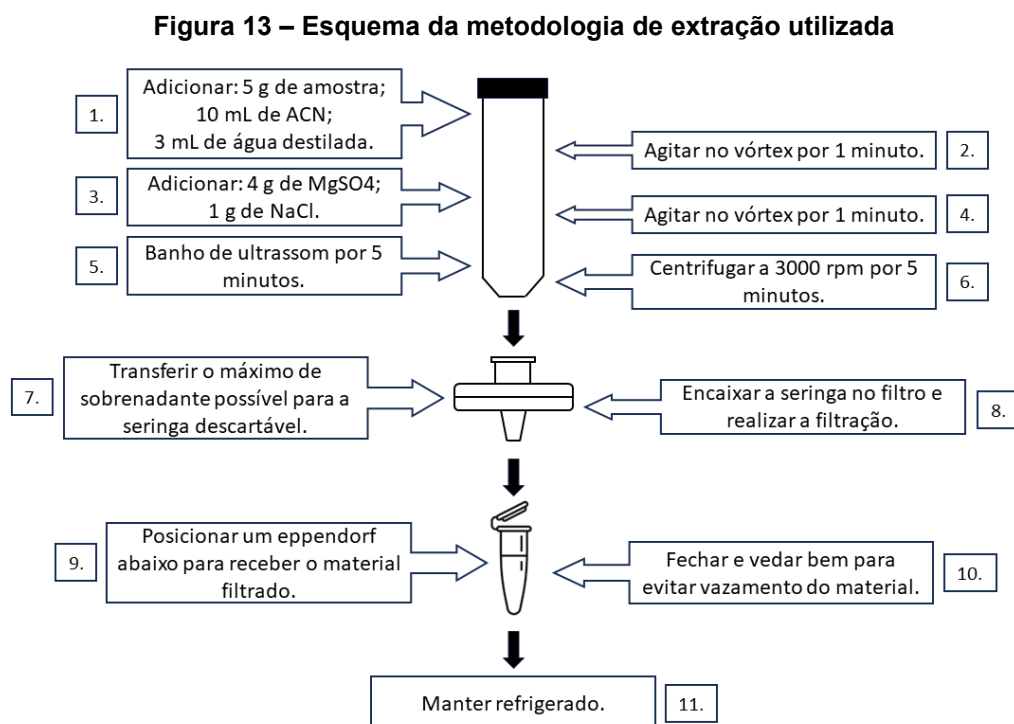
Após isso, a mistura foi mantida em um agitador vórtex por aproximadamente 1 min. Depois de agitada, foram pesados e adicionados, respectivamente, 4 g de sulfato de magnésio ($MgSO_4$) e 1 g de cloreto de sódio ($NaCl$) e colocado novamente para agitação por 1 min.

A adição destes sais promove uma separação mais eficiente entre as fases, uma vez que a alta concentração salina diminui a solubilidade das moléculas do solvente na água, criando um sistema bifásico. Com essa formação, os analitos de interesse, neste caso os pesticidas, passarão da fase aquosa para a fase orgânica (Prestes *et al.*, 2009; Grecco *et al.*, 2018).

Posteriormente, o material foi colocado em banho de ultrassom por 5 minutos e em uma centrífuga por mais 5 min, para que ocorresse a separação entre o substrato sólido e a fase líquida de interesse. Algumas amostras necessitaram ficar mais tempo na centrífuga, visto que a separação não foi significativa o suficiente para a quantidade de sobrenadante esperada.

Logo após a centrifugação, um a um, os sobrenadantes das amostras foram retirados do tubo Falcon com o auxílio de uma seringa descartável, tomando o cuidado em não succionar o substrato sólido decantado. Feito isso, cada seringa era acoplada a um filtro de seringa independente, de membrana de nylon com poro de 0,22 µm, e então realizada a filtração do material em um eppendorf.

Após a filtragem e estocagem de todas as amostras, elas foram acondicionadas em *freezer*. Em suma, os passos descritos podem ser visualizados na Figura 13.



Fonte: Adaptado de Fernandes *et al.* (2014)

4.3.4 Metodologias para a análise dos pesticidas

As amostras foram encaminhadas para o Laboratório Multiusuários de Equipamentos e Análises Ambientais (LAMEAA), da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), *campus* Curitiba, para a tentativa de quantificação dos quatro pesticidas.

4.3.4.1 Organofosforado

O equipamento utilizado para as análises com o pesticida organofosforado foi um Cromatógrafo Líquido Acoplado à Espectroscopia de Massas (LC-MS/MS), Modelo Ultivo da marca Agilent, equipado com uma coluna Poroshell C18 2,1x100 mm 2,7 μm .

Antes da corrida cromatográfica foi realizada uma etapa de derivatização, visto que em sistemas de LC, com detecções convencionais, o Glifosato precisa ser derivatizado por conta da falta de grupos cromóforos. Esse procedimento transforma o analito em derivados que são mais facilmente isolados, separados e detectados (Qian *et al.*, 2009).

Para isso, conforme Peiter (2017), foi utilizado 1 mL de padrão ou amostra de Glifosato ou AMPA, juntamente a 1,25 mL de cloroformato de 9-fluorenilmetil (FMOC-Cl) em meio tamponado utilizando 0,25 mL de tetraborato de sódio a 5%. A reação foi feita em temperatura ambiente sob agitação contínua por 5 min e, após finalizado o tempo de equilíbrio, foi feita a injeção no cromatógrafo.

Para a separação cromatográfica, a fase móvel utilizada foi uma mistura composta de Acetato de amônia 10mM (eluente A) /Acetonitrila (eluente B). O procedimento foi realizado em eluição gradiente linear, iniciando com 20% do eluente B até atingir 30% em 8 minutos, mantendo um fluxo constante de 0,3 mL min^{-1} e 10 μL de volume de injeção.

Para detecção do pesticida, aquisição de seus íons, foi utilizado o Monitoramento de Reações Múltiplas (MRM), e as condições da fonte foram 4000 V de voltagem do capilar, sendo o gás de colisão o Nitrogênio, mantido a um fluxo de

12 L min⁻¹ e 350 °C. As condições descritas e outras especificações podem ser visualizadas no Quadro 2.

Quadro 2 – Condições do método LC-MS/MS

Equipamento	HPLC	Quaternary pump (G1311B)
		Autosampler (G1329B)
	MS	Column compartment (G1316A) Ultivo® QQQ
Coluna	Poroshell C18 2,1x100mm 2,7um	
Temperatura da coluna	40°C	
Fase móvel	Acetato de amônia 10mM (A)/Acetonitrila (B)	
Fluxo	0,3 mL/min	
Gradiente	0 min 20%B	
	5 min 30%B	
	8 min 30%B	
Volume de injeção (uL)	10	
Condições MS	Temperatura do gás - 350°C	
	Fluxo de gás - 12 L/min	
	Nebulizador - 35 psi	
	Voltagem do capilar - +4000V	
	Modo MRM positivo	
	Voltagem da fragmentadora - 80V	
	Gás de colisão - Nitrogênio	

Fonte: LAMEAA (2023)

Para identificação do Glifosato, foi feita a comparação entre os tempos de retenção dos íons do mesmo e de seu produto de derivatização, o AMPA, com o do padrão analítico *Glyphosate*, da PESTANAL®, adquirido na *Sigma-Aldrich*. Este padrão era compatível com o método cromatográfico utilizado.

4.3.4.2 Organoclorados

O equipamento utilizado para as análises com os pesticidas organoclorados foi um Cromatógrafo Gasoso com Detecção por Espectrometria de Massas Tandem (CG-MS/MS) Modelo 7890A, MS/MS 7000 da marca Agilent e equipado com uma

coluna DB-5 30 m x 0,25 μm x 0,25 mm e um sistema de injeção de 1 μL , sendo a Acetonitrila o solvente de diluição.

Iniciou-se com uma temperatura do forno de 120 $^{\circ}\text{C}$, aumentando até 200 $^{\circ}\text{C}$ a uma taxa de 8 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, depois até 240 $^{\circ}\text{C}$ com taxa de 2 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e, por fim, até os 290 $^{\circ}\text{C}$ à 5 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, com um fluxo de arraste de gás Hélio (fase móvel) de 1,2 mL min^{-1} . A temperatura na fonte foi mantida a 230 $^{\circ}\text{C}$ e a corrida com o gás durou 40 min. As condições descritas e outras especificações podem ser visualizadas no Quadro 3.

Quadro 3 – Condições do método CG-MS/MS

Injetor	
Tipo de injeção	Líquida
Volume injetado (μL)	1
Solvente de diluição	Acetonitrila
Forno	
Transfer line	280 $^{\circ}\text{C}$
Inlet	250 $^{\circ}\text{C}$
Modo	Splitless
Fluxo de He	1,2 ml/min
Rampa	120 $^{\circ}\text{C}$
	200 $^{\circ}\text{C}$ (8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$)
	240 $^{\circ}\text{C}$ (2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$)
	290 $^{\circ}\text{C}$ (5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$)
Tempo de corrida	40 minutos
MS	230 $^{\circ}\text{C}$ na fonte Electron energy -70 ev MS1 150 $^{\circ}\text{C}$ MS2 150 $^{\circ}\text{C}$
Coluna	DB-5 30m X 0,25 μm X 0,25 mm
Gain	10

Fonte: LAMEAA (2023)

Para identificação dos pesticidas, também foram feitas comparações entre os tempos de retenção dos íons deles com o padrão analítico utilizado. O padrão da PESTANAL[®] foi adquirido na *Sigma-Aldrich*, e consistia em uma ampola de 1 mL contendo uma mistura multicomponente de pesticidas clorados, que incluía todos os que foram analisados nesta pesquisa e que era compatível à utilização em metodologias de CG.

4.4 Metodologias para avaliação do risco ecológico

Para avaliar os possíveis riscos ecológicos da biota do lago, causados pela contaminação por pesticidas, as concentrações a serem identificadas nas amostras foram comparadas a diferentes diretrizes, especificadas para cada classe.

4.4.1 ERL, ERM, TEL e PEL

Para os OCs são utilizados os conceitos apresentados nas Diretrizes de Qualidade de Sedimentos para Ambientes Aquáticos (DQSAA): *Effect Low Range* (ERL) e *Effect Median Range* (ERM) (Long *et al.*, 1995; MacDonald *et al.*, 1996), assim como o *Threshold Effect Level* (TEL) e o *Probable Effect Level* (PEL), do *Canadian Council of Ministers of the Environment* (CCME, 2002).

Os níveis estabelecidos por estas diretrizes irão delimitar os intervalos entre as concentrações dos pesticidas com probabilidade de ocorrência de efeitos biológicos indesejáveis aos organismos e sedimentos (Cembranel *et al.*, 2017). A interpretação dos valores segue conforme a Tabela 1.

Tabela 1 – Interpretação das concentrações ERL, ERM, TEL e PEL	
Concentração	Descrição dos efeitos
< ERL	Efeitos adversos raramente observados
≥ ERL < ERM	Ocasionalmente ocorrerão efeitos adversos
≥ ERM	Efeitos adversos ocorrerão com frequência
< TEL	Danos adversos raramente ocorrem
≥ TEL ≤ PEL	Efeitos adversos ocorrem ocasionalmente
≥ PEL	Possíveis efeitos adversos ocorrerão com frequência

Fonte: Adaptado de Long *et al.* (1995); MacDonald *et al.* (1996); CCME (2002)

4.4.2 RQ

Para o pesticida OF, Glifosato, a metodologia utilizada na avaliação de risco ecológico foi baseada da *United States Environmental Protection Agency* (US EPA), utilizando o *Risk Quotient* (RQ), calculado pela Equação (1):

$$RQ = \frac{MEC}{PNEC} = \frac{MEC}{(LC_{50}/f)} \quad (1)$$

Quando, MEC é a concentração de pesticida detectada nas amostras e PNEC é a concentração letal do pesticida para 50% da população exposta (LC_{50}) dividido pelo fator de incerteza (f) definido pelo pesquisador, o qual será igual a 1000 neste trabalho.

Para a interpretação dos dados será utilizado o máximo risco possível, aplicando os valores de concentração máxima das amostras, assim como Cristale *et al.* (2013). As descrições dos riscos se encontram na Tabela 2.

Tabela 2 – Interpretação do RQ

<i>Risk Quotient</i>	Descrição dos riscos
RQ < 1	Não a riscos significativos
1 ≤ RQ < 10	Pequeno potencial de efeitos adversos
10 ≤ RQ < 100	Potencial significativo de efeitos adversos
RQ ≥ 100	Efeitos adversos potenciais podem ser esperados

Fonte: Cristale *et al.* (2013)

4.5 Uso e ocupação do solo no decorrer do tempo

Para a identificação do uso e ocupação do solo, da microbacia onde o lago está localizado, foram desenvolvidos mapas temáticos, utilizando o software QGIS, por meio de imagens de satélite da área de drenagem do lago, entre os anos de 2002 e 2020. As imagens foram definidas de acordo com variações significativas do uso e ocupação do solo na área de drenagem. As imagens de satélite foram obtidas através do *Google Earth Pro*.

O uso e ocupação do solo foi classificado em quatro categorias: floresta, área urbana, pastagem e área agrícola, ocorrendo de modo visual para todas as datas consideradas. Desta forma, as análises ocorreram inferindo acerca das quantidades e percentagem da variação da área de acordo com o uso e ocupação do solo por categoria e por ano.

O Modelo Digital de Elevação (MDE), utilizado neste estudo, foi disponibilizado por Valeriano (2004), o qual foi gerado a partir do projeto SRTM (*Shuttle Radar Topographic Mission*) que advém de cooperação entre a NASA

(*National Aeronautics and Space Administration*) e a NIMA (*National Imagery and Mapping Agency*), do DOD (Departamento de Defesa) dos Estados Unidos e das agências espaciais da Alemanha e da Itália (Valeriano; Abdon, 2007), em escala 1:250.000 e em resolução espacial de 30 metros, para todo o estado do Paraná.

O software QGIS 3.26 foi utilizado para a delimitação da bacia hidrográfica de contribuição, procedendo inicialmente com a conversão do sistema de coordenadas do Datum SAD 69 para SIRGAS 2000. Em seguida com auxílio das ferramentas do GRASS, o MDE foi pré-processado para a obtenção das informações físicas da bacia de drenagem. O primeiro passo foi o preenchimento de depressões com a ferramenta `r.fill.dir`. Em seguida foram definidas as direções de fluxo de cada pixel do MDE e o fluxo pelo número de células de drenagem, com a ferramenta `r.watershed`. A determinação do ponto de controle utilizou a ferramenta `r.water.outlet`, que gerou uma camada raster da espacialização da bacia hidrográfica, que na sequência foi convertida para uma camada vetorial pela ferramenta `r.to.vect`, possibilitando a obtenção os dados de área e perímetro da bacia, pela aplicação da ferramenta de adição de atributos de geometria.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Índices de contaminação do lago

Na Tabela 3 encontram-se os resultados das amostras agrupados por ponto de coleta. Vale ressaltar que, por problemas de vazamento durante o trajeto das amostras até o laboratório de análise, as duplicatas da terceira coleta dos três pontos não foram analisadas.

Tabela 3 – Concentração dos pesticidas por ponto de coleta (ppb)

Organofosforado												
Pesticida	P1				P2				P3			
	\bar{X}	DP	Mín	Máx	\bar{X}	DP	Mín	Máx	\bar{X}	DP	Mín	Máx
Glifosato	0,258	*	nd	0,258	0,143	0,042	nd	0,173	0,046	0,025	nd	0,064
Organoclorados												
Pesticidas	P1				P2				P3			
	\bar{X}	DP	Mín	Máx	\bar{X}	DP	Mín	Máx	\bar{X}	DP	Mín	Máx
Aldrin	*	*	nd	< LD	*	*	nd	< LD	*	*	nd	< LD
Dieldrin	*	*	nd	< LD	*	*	nd	< LD	*	*	nd	< LD
DDT	*	*	nd	< LD	*	*	nd	< LD	*	*	nd	< LD

* - sem cálculos; nd – não detectado; \bar{X} – média das amostras; DP – desvio padrão; Mín – concentração mínima entre as amostras; Máx – concentração máxima entre as amostras; P1, P2 e P3 – pontos de coleta; < LD – abaixo do limite de detecção do método.

Fonte: Adaptado do LAMEAA (2023)

Os pesticidas Aldrin, Dieldrin e 4,4'-DDT ficaram abaixo do limite de detecção (LD) do método em todas as amostras analisadas que eram de, respectivamente, 1,708 ppb, 5,916 ppb e 12,701 ppb.

No lago Icalma, no Chile, igualmente a este estudo, o p,p'-DDT ficou abaixo do LD em todas amostras coletadas. Contudo, seu metabólito p,p'-DDE foi quantificado em 50% das amostras, com concentrações variando de 0,05 a 0,41 ppb. O metabólito p,p'-DDD foi quantificado em uma amostra, com concentração igual a 0,47 ppb (Barral *et al.*, 2001).

No estudo desenvolvido no lago Catemaco, no México, os pesticidas foram determinados a partir da mistura composta dos nove pontos de coleta. A concentração

do p,p'-DDT ficou abaixo do Limite de Detecção (LD) do método, de 0,1 ppb. O metabólito p,p'-DDE foi quantificado com uma concentração de 49,7 ppb (Villagómez; Enriquez; De Bazúa, 2001).

Tran *et al.* (2019) investigaram a incidência no lago Cau Hai, no Vietnã, onde o p,p'-DDT foi quantificado em 23%, com todas as concentrações ficando próximas a 0,5 ppb. O p,p'-DDE foi encontrado em 70%, com concentrações na faixa de < 0,2 a 1,2 ppb e o p,p'-DDD em 77% das amostras, variando de < 0,5 a 4,8 ppb.

A pesquisa desenvolvida por Eun *et al.* (2022) no lago Nakaumi, no Japão, indicou a presença do p,p'-DDT em 92% das amostras e as concentrações variaram entre < ND a 0,435 ppb. O metabólito p,p'-DDD foi quantificado em 100% e o p,p'-DDE em 96% das amostras, com faixas de concentração de 0,001 a 1,412 ppb e ND a 5,783 ppb, respectivamente.

Os dois metabólitos citados são os produtos da degradação do DDT. Esse processo pode ocorrer por vias químicas, quando presentes no meio ambiente, ou por biotransformação, pela ação de microrganismos, e apresentam-se mais resistentes a degradação que o DDT, contribuindo para a bioacumulação no ambiente (CETESB, 2017). Por vias oxidativas, a molécula de DDT perde um átomo de cloro e hidrogênio, se transformando no DDE. Já por vias redutivas, um átomo de cloro é substituído por um de hidrogênio, formando o DDD (Yogui; Leonel; Combi, 2020).

As proporções entre os DDTs originais e os seus metabólitos fornecem informações sobre a identificação de contaminação recente ou antiga. Valores altos para as razões de DDT/DDD ou DDT/DDE indicam degradação lenta do DDT ou uma concentração constante de DDT. Em geral, uma grande proporção de $\text{DDT}/(\text{DDE} + \text{DDD}) > 1$ é um indicativo de entrada recente de DDT e uma proporção inferior a 1 é geralmente esperada para poluição antiga (Oliveira *et al.*, 2016).

A partir dos estudos desenvolvidos por estes autores, é possível corroborar a ideia de uma contaminação que se deu há tempos e de um longo processo de degradação do DDT e persistência de seus metabólitos no meio (Villagómez; Enriquez; De Bazúa, 2001; Barral *et al.*, 2001). Para validar essa informação, estudos futuros necessitam ser desenvolvidos.

Ainda na pesquisa de Barral *et al.* (2001) sobre o lago Icalma, houve a quantificação do Aldrin em 30% das amostras, tendo a concentração máxima de 0,52 ppb. Neste mesmo estudo, o autor ainda trabalhou com amostras de sedimentos

coletados no lago Lleu-Lleu, também do Chile, onde a quantificação do Aldrin se deu em apenas uma entre as onze amostras coletadas, na concentração de 0,42 ppb.

Nas verificações de Güzel, Canli e Aslan (2022), em lagos de barragens em Istambul, na Turquia, as concentrações do Aldrin em todas as amostras ficaram abaixo do limite de detecção do método. Pinto *et al.* (2016) desenvolveu sua pesquisa no lago Óbidos, em Portugal, e seus resultados apontaram contaminação do Aldrin em 21% de suas amostras, com concentrações variando de 0,70 a 1,13 ppb.

Buah-Kwofie e Humphries (2021) estudaram duas áreas de captação de sedimentos do Lago Santa Lúcia, na África do Sul. Uma chegou a 92% de quantificação do Aldrin nas amostras, com concentração máxima de 26 ppb, enquanto a outra obteve 81%, com a concentração máxima de 47 ppb. Eun *et al.* (2022) quantificaram o Aldrin em 36% de suas amostras, coletadas no lago Nakaumi, na faixa de concentração de 0,012 a 0,061 ppb.

Como o Aldrin pode ser metabolizado a Dieldrin, através da ação da luz solar e de microrganismos, este acaba sendo o composto mais comumente quantificado. O Dieldrin possui alta capacidade residual no meio ambiente, visto sua baixa taxa de degradação, demonstrando características de bioacumulação e biomagnificação (ACPO, 2003; CETESB, 2008).

Como comparativo, no trabalho de Eun *et al.* (2022) o Dieldrin foi quantificado em 96% das amostras de sedimento do lago Nakaumi, com concentrações variando de 0,049 a 0,356 ppb. No Lago Santa Lucia os resultados de quantificação do Dieldrin também foram mais expressivos, tendo 100% de detecção em ambos os pontos de captação e concentrações máximas de 93 ppb e 55 ppb (Buah-Kwofie; Humphries, 2021).

El Nembr *et al.* (2012) estudaram os sedimentos do lago Bardawell, no Egito, e quantificaram o Aldrin e o Dieldrin em 100% de suas amostras. Contudo, as concentrações do Dieldrin foram mais expressivas em 58% dos pontos de coleta, e variaram de 1,13 a 2,83 ppb.

Outras questões que podem interferir nos índices de contaminação, como a degradação dos pesticidas em seus metabólitos, é o assoreamento de lagos urbanos por influência de rios. Esse processo refere-se ao acúmulo de sedimentos e materiais sólidos transportados por rios que se depositam no leito do lago, tornando-o mais raso e, eventualmente, causando problemas ambientais e sociais (Sobrinho *et al.*, 2013; Tito; Schwind, 2020).

Essa característica é resultado de várias interações naturais e atividades humanas, que resulta no transporte de sedimentos para os rios, que, por sua vez, os transportam para os lagos urbanos, causando impactos significativos na qualidade da água e na biodiversidade destes, uma vez que os sedimentos podem conter substâncias químicas, como os pesticidas, e nutrientes em excesso, como nitrogênio e fósforo (Carpio, 2008; Yogui; Leonel; Combi, 2020).

Com o passar do tempo e as frequentes inundações na região, é possível que o lago Alvorada tenha experimentado um processo de assoreamento. Esse processo pode afetar as reflexões das análises dos pesticidas em estudo, devido à sua influência na deposição dos sedimentos que gradualmente formam camadas ao longo de um perfil vertical, que a muito vem sendo alvo de estudos.

O perfil vertical de sedimentos refere-se à análise das camadas de sedimentos depositados no fundo de corpos de água, como rios, lagos, lagoas ou oceanos. Essas camadas de sedimentos podem conter informações valiosas sobre a história ambiental de uma área específica e podem estar relacionadas com pesticidas de várias maneiras (Esteves, 1998).

Esse material pode ser amostrado e analisado para determinar a presença e a concentração de pesticidas. As camadas de sedimentos podem ajudar a determinar os períodos de contaminação da área de estudo. Além da capacidade de persistir no ambiente por longos períodos e indicar se certos pesticidas estão se acumulando ao longo do tempo ou se estão sendo degradados e removidos do ambiente de maneira eficiente (Li *et al.*, 2015).

Além de avaliar a presença e a concentração de pesticidas nos sedimentos, pesquisas desenvolvidas sobre o tema também podem investigar os efeitos desses pesticidas nos organismos que habitam a água e os sedimentos. Isso pode incluir estudos sobre a toxicidade para organismos aquáticos e a influência nos processos biogeoquímicos (Possavatz *et al.*, 2014; Yogui; Leonel; Combi, 2020).

Neste trabalho não foi avaliado o processo da distribuição vertical, visto que as amostras coletadas eram compostas apenas de sedimentos superficiais, contudo trabalhos futuros ponderando tal problemática podem ser desenvolvidos.

O pesticida Glifosato foi detectado e quantificado em 33% das amostras, correspondendo a cinco detecções. Sua distribuição foi de 100%, sendo quantificado nos três pontos de coleta. No ponto P1 houve apenas uma ocorrência, contudo, neste obteve-se a maior concentração entre todos os outros pontos, 0,258 ppb. Os limites

de detecção e quantificação do método foram, respectivamente, 0,020 ppb e 0,062 ppb.

Já no ponto P2 foram duas ocorrências de contaminação, com concentrações de 0,173 ppb e 0,113 ppb, correspondentes as amostras 1 e 2 da segunda coleta, respectivamente. No ponto P3 também houve duas amostras contaminadas e concentrações de 0,029 e 0,064 ppb. A Tabela 4 mostra os resultados da quantificação do pesticida conforme a data de coleta da amostra e sua identificação.

Tabela 4 – Resultados de quantificação do Glifosato

Data da coleta	Identificação da amostra	Concentração quantificada (ppb)
26/11/2021	Amostra 1, Coleta 1, Ponto 1	0,2580
26/11/2021	Amostra 2, Coleta 1, Ponto 3	0,0289
15/01/2022	Amostra 1, Coleta 2, Ponto 2	0,1727
15/01/2022	Amostra 2, Coleta 2, Ponto 2	0,1131
15/01/2022	Amostra 2, Coleta 2, Ponto 3	0,0640

Fonte: Adaptado do LAMEAA (2023)

O AMPA não foi detectado em nenhuma das amostras. Contudo, de acordo com Coupe *et al.* (2012, apud Berman *et al.*, 2018) valores baixos de %AMPA sugerem que ocorreu pouca degradação do Glifosato, seja por causa de uma baixa taxa de degradação e/ou porque a amostra poderia ter sido coletada logo após a aplicação do pesticida, indicando contaminação recente. Do mesmo modo, %AMPA elevado indica que a maior parte do Glifosato foi degradada até o momento da coleta da amostra.

Berman *et al.* (2018) estudaram 52 lagos rasos da região dos Pampas, na Argentina. A frequência de detecção do Glifosato foi de 21% das amostras de sedimentos dos lagos e as concentrações variaram de < LQ a 20,34 ppb. O AMPA foi quantificado em 8% das amostras, variando de < LQ a 32,89 ppb.

Na Tabela 5 são apresentados os 10 ingrediente ativos mais vendidos de 2021 no país. Para os produtos “Químicos e Bioquímicos”, foram 719,5 mil toneladas de ingredientes ativos e os mais comercializados no país foram: Glifosato e seus sais; 2,4-D; Mancozebe; Atrazina; Acefato; Malationa; Cletodim; Enxofre e S-metolacloro (IBAMA, 2022).

Tabela 5 – Os ingredientes ativos mais vendidos em 2021 no Brasil

Ingrediente Ativo (IA)	Vendas (ton. IA)	Ranking
Glifosato e seu sais	219.585,51	1º
2,4-D	62.165,70	2º
Mancozebe	50.340,24	3º
Clorotalonil	38.320,40	4º
Atrazina	37.298,57	5º
Acefato	35.856,00	6º
Malationa	13.291,23	7º
Cletodim	9.750,70	8º
Enxofre	9.434,95	9º
S-metolacoloro	9.374,02	10º

Fonte: IBAMA (2022)

Segundo Gobardi, Candioto e Ramos (2018), Francisco Beltrão ficou entre os sete municípios que mais utilizam pesticidas na região sudoeste do Paraná entre os anos de 2011 e 2016. Na quantia em que o Glifosato é difundido no Brasil, é possível dizer que a contaminação dos ambientes lênticos ocorre de forma contínua. Comparando os valores é possível notar que a venda do Glifosato é mais de três vezes maior que a do segundo no ranking, o 2,4-D. Somente no estado do Paraná, em 2021, foram vendidos 70268,84 toneladas de IA, o que representa quase 10% do total de vendas, e destes, 23640,15 toneladas correspondem ao Glifosato e seus sais (IBAMA, 2022).

5.2 Avaliação do risco ecológico

A Tabela 6 mostra a avaliação do risco ecológico dos compostos OCs. Como não quantificados nenhum dos pesticidas listados neste trabalho, isso indica que os valores de concentração ficaram abaixo de ERL, indagando que efeitos adversos serão raramente observados. O Aldrin não possui valores de referência, pois não está incluso nas diretrizes. 1,708 ppb, 5,916 ppb e 12,701 ppb.

Tabela 6 – Avaliação do risco ecológico dos pesticidas organoclorados

Pesticidas	ERL (ppb)	ERM (ppb)	TEL (ppb)	PEL (ppb)	[] (ppb)
Aldrin	sr	sr	sr	sr	nd - < LD
Dieldrin	0,02	8	0,72	4,3	nd - < LD
4,4'-DDT	1	7	1,19	4,77	nd - < LD

sr – sem valor de referência; [] – concentração quantificada neste estudo.

Fonte: Long *et al.* (1995); MacDonald *et al.* (1996), CCME (2002)

Benson, Unyimadu e Tenebe (2023) estudaram a incidência de OCs nos sedimentos do lago Lagos, no golfo da Guiné, e o risco ecológico associado aos valores quantificados. As concentrações de p,p'-DDT ficaram abaixo dos valores limite de ERL e TEL, onde os efeitos adversos raramente serão observados.

Na pesquisa de Güzel, Canli e Aslan (2022) os valores para o Dieldrin ficaram abaixo de ERL e TEL, indagando efeitos adversos improváveis, visto que em todas as amostras as concentrações também ficaram abaixo do limite de detecção.

Na Tabela 7 estão os dados para a avaliação do risco ecológico envolvendo o pesticida Glifosato e o valor final do coeficiente de risco. Para isso foi utilizada a concentração máxima quantificada entre as amostras, e o cálculo foi realizado utilizando a toxicidade aguda (LC₅₀) para quatro diferentes espécimes.

Tabela 7 – Avaliação do risco ecológico para o Glifosato

Pesticida	Intervalo de concentração (ppb)	LC ₅₀ (ppb)	RQ (concentração máxima)
Glifosato	nd – 0,258	7120 ^a	0,036
		3033,18 ^b	0,085
		11110 ^c	0,023
		1421,46 ^d	0,182

RQ = MEC (ppb)/LC₅₀ (ppb)/f; ^a LC₅₀ para *P. cuvieri* segundo Almeida; Rodrigues; Imperador (2019); ^b LC₅₀ para *E. pustulosus* segundo Triana Velásquez; Montes Rojas; Bernal Bautista (2013); ^c LC₅₀ para *R. ictérica* segundo Almeida; Rodrigues; Imperador (2019); ^d LC₅₀ para *R. marina* segundo Triana Velásquez; Montes Rojas; Bernal Bautista (2013).

Fonte: Cristale *et al.* (2013); Triana Velásquez, Montes Rojas, Bernal Bautista (2013); Almeida, Rodrigues, Imperador (2019)

Com isso é possível dizer que não existem riscos significativos associados, visto que todos os valores ficaram consideravelmente abaixo de 1, mesmo avaliando a espécime *R. marina*, que expressou maior sensibilidade ao ser exposta ao pesticida.

Na pesquisa feita por Geng *et al.* (2021), quando o glifosato e o AMPA foram detectados em amostras de água na China, apresentaram baixos riscos para peixes, invertebrados aquáticos, plantas aquáticas e algas.

Xiao *et al.* (2023) avaliaram os sedimentos e a biota do lago Baiyangdian e concluíram a existência de um potencial risco crônico, de médio para alto, na exposição dos organismos do local ao organofosforado.

Nwinyimagu, Eyo e Nwonumara (2023) descreveram a susceptibilidade do Glifosato causar de efeitos adversos em espécies de peixes que habitam o lago Anyim, na Nigéria, indagando alto risco ecológico.

As principais formas de dissipação do Glifosato na água envolvem a manipulação microbiológica, que o utilizam como fonte de fósforo, e sua associação com sedimentos. Embora o glifosato não se degrade facilmente na água, sua presença na microflora aquática resulta no AMPA, seu principal produto de degradação, que surge após a reação de clivagem oxidativa da ligação carbono-nitrogênio (Moraes; Rossi, 2010; Silva *et al.*, 2019).

Moraes e Rossi (2010) citam que aproximadamente 50% da molécula original do Glifosato pode ser metabolizada em 28 dias, podendo chegar a 90% em 90 dias, em solo. Como é dito que a persistência deste pesticida em ambiente aquático é menor que em solos, entende-se que seu tempo de metabolização também é menor, descrevendo a meia-vida de biodegradação entre 1,5 e 130 dias (CETESB, 2022).

5.3 Identificação das possíveis fontes de contaminação

Na Figura 14 à Figura 17 são apresentadas imagens aéreas da evolução e desenvolvimento do parque Jorge Backes e do lago Alvorada, antes do momento de sua implementação ocorrer, no ano de 2003, até o ano de 2019.

Figura 14 – Local de implementação do parque e lago

Fonte: Google Earth Pro (2023)

Figura 15 – Parque e lago em 2008

Fonte: Google Earth Pro (2023)

Figura 16 – Parque e lago em 2013

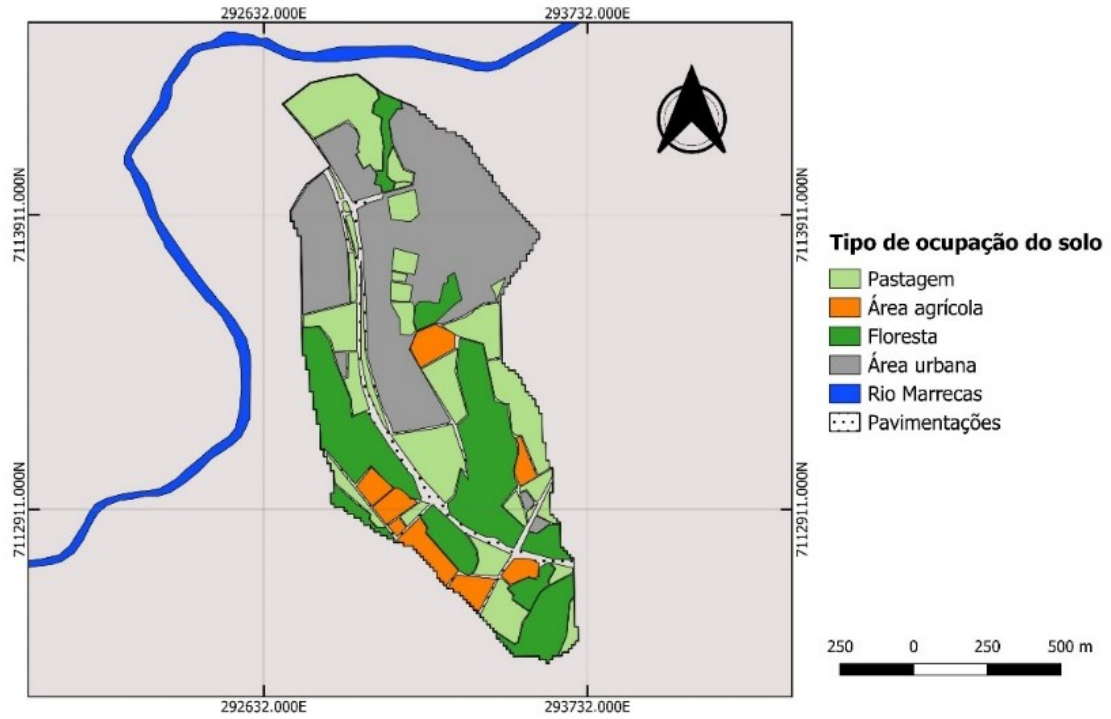
Fonte: Google Earth Pro (2023)

Figura 17 – Parque e lago em 2019

Fonte: Google Earth Pro (2023)

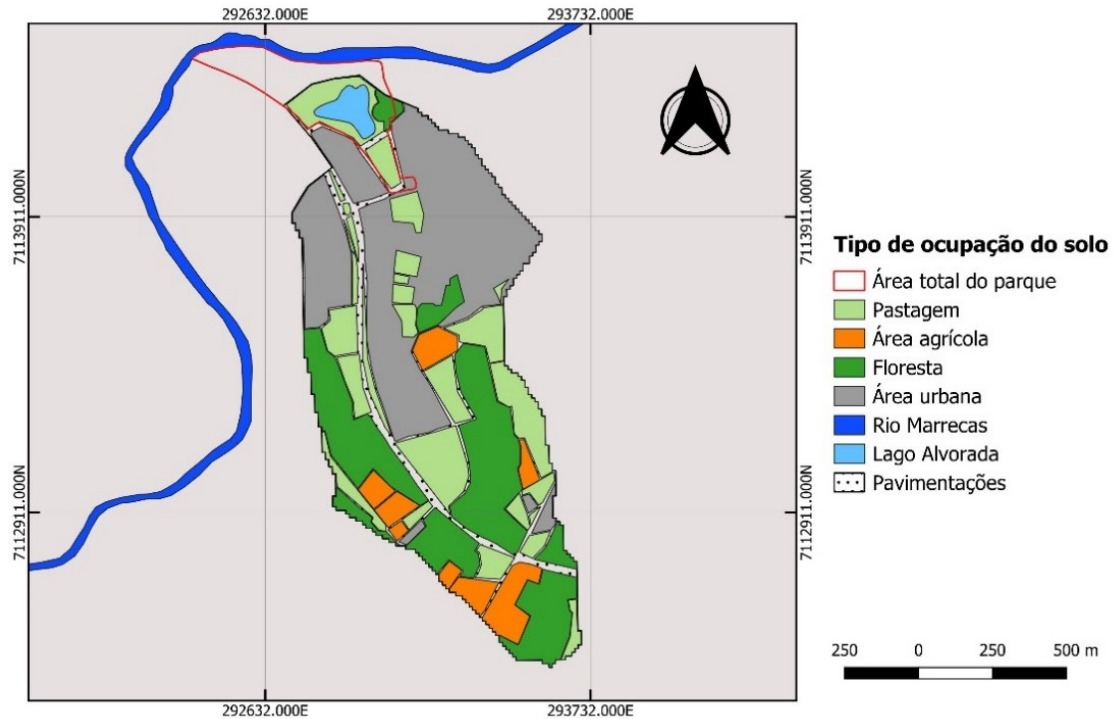
A Figura 18 à Figura 21 demonstram os mapas de uso e ocupação do solo dos anos de 2002, 2008, 2013 e 2019, respectivamente.

Figura 18 – Mapa do uso e ocupação do solo de 2002



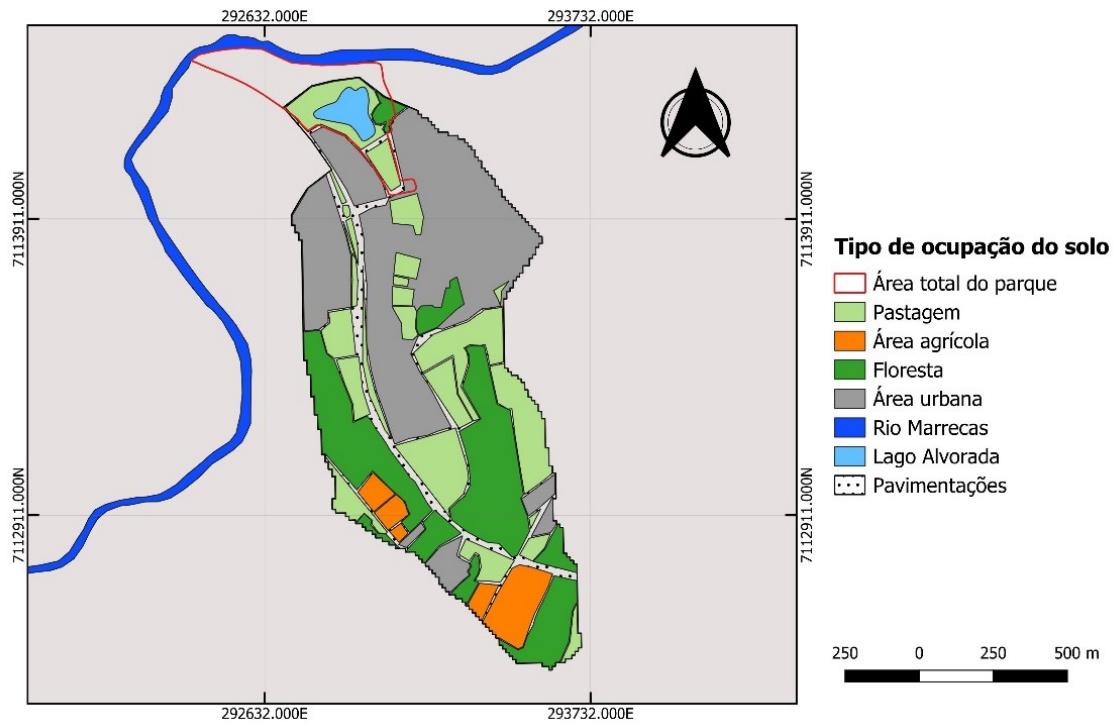
Fonte: Autoria própria (2023)

Figura 19 – Mapa do uso e ocupação do solo de 2008



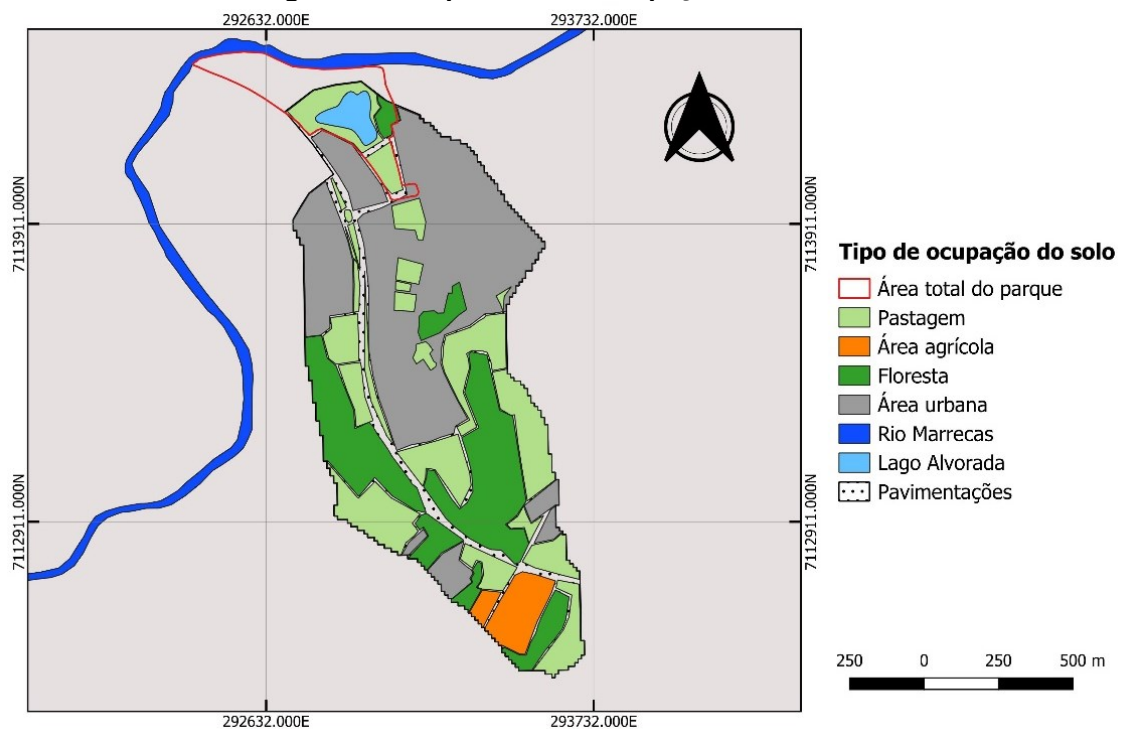
Fonte: Autoria própria (2023)

Figura 20 – Mapa do uso e ocupação do solo de 2013



Fonte: Autoria própria (2023)

Figura 21 – Mapa do uso e ocupação do solo de 2019



Fonte: Autoria própria (2023)

A implementação do lago se deu em 2003, um ano antes da primeira imagem demonstrada neste tópico, sobre um local onde destacavam-se as pastagens. Na

Tabela 8 são apresentados os valores avaliados para o uso e ocupação do solo ao longo dos anos. A área total correspondente ao parque é de aproximadamente 13,5 ha, enquanto a do lago próximo de 1,75 ha.

Tabela 8 – Uso e ocupação do solo na área de drenagem entre 2002-2019

Usos do solo	Área de ocupação no respectivo ano (hectares)			
	2002	2008	2013	2019
Área urbana	45,19	46,23	48,29	50,73
Área agrícola	7,54	8,32	6,21	4,38
Pastagem	30,33	28,27	29,83	32,82
Floresta	29,77	30,28	27,84	24,90
Lago	0,00	1,75	1,75	1,75

Fonte: Autoria própria (2023)

O uso do solo para fins agrícolas vem diminuindo ocasionalmente no espaço relativo à área de drenagem do lago, passando de 7,54 ha em 2002 para 4,38 ha em 2019.

Esse fato pode ser um indicativo da não detecção dos organoclorados, caso isso venha ocorrendo desde a época da proibição dos listados, visto que eram amplamente utilizados como inseticidas neste tipo de ocupação, principalmente entre os anos de 1950 e 1970, onde o Aldrin e Dieldrin foram empregados, acima de tudo, no controle de pragas nas culturas de algodão e milho, enquanto o DDT era bastante usado em campanhas de saúde pública, sobretudo no combate ao mosquito causador da malária (D'amato; Torres; Malm, 2002; CETESB, 2018).

Então, mesmo na época da primeira imagem, a ocupação por terras agrícolas já vinha desaparecendo e não era tão significativa quanto o restante dos usos, demonstrando baixas possibilidades de contaminação pelo organofosforado devido a essa influência na área de drenagem.

O Glifosato tem aplicação como herbicida agrícola e, principalmente, não agrícola, utilizado para fins de jardinagem, nas margens de ferrovias e rodovias, pátios industriais, locais de pastagem e diversas outras aplicações (CETESB, 2022).

A ocupação do solo por pastagem e área urbana cresceram, respectivamente, 8,2% e 12,3%, em hectares, de 2002 a 2019 na área de drenagem, e isso é um possível viés de contaminação relacionado ao organofosforado. A compactação e pavimentação frequente dos solos urbanos é uma prática comum, que facilita o

acúmulo de pesticidas e água nas camadas superficiais. Em períodos de chuva, devido ao escoamento superficial da água, pode ocorrer o arraste desse material pelos canais de drenagem até o ponto exutório do lago (ANVISA, 2010).

O problema de contaminação também pode estar intimamente relacionado ao uso e ocupação do solo ao longo da bacia hidrográfica do rio Marrecas. Ullmann (2015) fez um estudo sobre o tema, avaliando a mudança do uso e ocupação entre os anos de 1970 e 2011, e demonstrou que, desde os anos 70, o uso intensivo do solo para lavoura e pastagens vem sendo predominante, seguido pelo crescimento do perímetro urbano.

A maior parte dos cursos de água situados nas áreas urbanas têm experimentado, ao longo do tempo, um processo de desvios, especialmente a partir da década de 1950. Estes vem sendo constantemente modificados através de projetos de canalização e retificação, e foram afetados pela ocupação irregular de suas margens (Pagno, 2019). Estes procedimentos estão estreitamente ligados no que diz respeito aos efeitos negativos que têm sobre a sociedade. As inundações não apenas se tornam mais frequentes devido ao aumento do fluxo de água, mas também devido à diminuição da capacidade de drenagem causada pelo acúmulo de sedimentos nos canais e dutos (Tucci; Collischonn, 1998).

O crescimento da atividade agrícola em regiões próximas às fontes de água levanta preocupações em relação ao risco de contaminação resultante do uso de pesticidas. É conhecido que a agricultura representa uma das fontes potenciais de poluição ambiental, frequentemente identificada como uma significativa contribuição de agentes nocivos. São nos corpos d'água que a maior parte dos produtos químicos usados na agricultura é despejada. A poluição de águas superficiais é um problema amplamente documentado na escala global, e representa uma das principais preocupações ambientais no âmbito local, regional, nacional e internacional (Britto *et al.*, 2012).

O município, recorrentemente, enfrenta problemas com a cheias ocasionadas por sua principal bacia hidrográfica, a do rio Marrecas, e seus afluentes. Desde a época de sua colonização, os munícipes de Francisco Beltrão já consideravam o rio Marrecas como sua “espinha dorsal”. O crescimento urbano nos arredores do rio foi um dos fatores contribuintes das inundações, que geram transtornos aos moradores e administração pública até os dias atuais (Francisco Beltrão, 2017). Os alagamentos recorrentes trazem consigo os sedimentos presentes no rio Marrecas, que, por sua

vez, são originados dos vários afluentes existentes na bacia, e acabam por se depositarem ao fundo do lago Alvorada.

Os sedimentos no leito dos rios desempenham um papel crucial na avaliação da poluição em corpos d'água, incluindo rios e lagos. A qualidade da água superficial é influenciada pela qualidade dos sedimentos pelos quais ela passa, devido às interações que ocorrem entre a água e os sedimentos. Além disso, os sedimentos servem como o destino para muitos tipos de substâncias poluentes, causadas pelo homem no ambiente, e a maneira como certas substâncias químicas se comportam fazem com que os sedimentos atuem como um "reservatório" e possíveis fontes de poluição. Isso ocorre porque os contaminantes, sejam substâncias inorgânicas ou orgânicas, não ficam permanentemente retidos nos sedimentos e podem ser liberados na água devido a alterações em fatores como o pH, o potencial redox ou a atividade de microrganismos (Possavatz, 2014).

6 CONCLUSÃO

Acerca dos índices de contaminação, nenhum dos pesticidas organoclorados, Aldrin, Dieldrin e 4,4'-DDT, foram quantificados, ficando abaixo do valor do limite de detecção do método para todas as amostras. Contudo, o DDT possui dois principais metabólitos, o DDD e o DDE, mais dificilmente degradados no meio, e a relação proporcional entre a molécula original e estes produtos de conversão, fornecem informações acerca da capacidade de persistência e oportunidades de uma reconstrução histórica de contaminação do local. Por isso surge a necessidade de avaliar se no lago estudado há incidência desses metabólitos.

O Aldrin e o Dieldrin são quimicamente correlatos, uma vez que o Dieldrin é seu produto de degradação e possui maior capacidade residual no ambiente. Porém, a não quantificação de ambos neste trabalho submete outra questão para validação da interferência na obtenção de dados sobre a contaminação, que é o assoreamento do lago estudado. Esse processo refere-se ao transporte fluvial de sedimentos em suspensão, que são depositados no leito do lago possibilitando a formação de camadas ao longo de seu perfil vertical, o que acaba concentrando a contaminação nos estratos mais profundos. A amostragem desse material também enfatiza questões acerca da contaminação histórica do ambiente e capacidade de persistência das substâncias e, em vista disso, avaliar se o lago realmente está passando por um processo de assoreamento e realizar análises considerando diferentes profundidades nas camadas dos sedimentos são necessários para avaliações mais certeiras.

A quantificação do Glifosato ocorreu em cinco das quinze amostras analisadas, com uma concentração máxima encontrada de 0,258 ppb. Essas amostras contaminadas são indicativos da entrada recente dessa substância no local, do contrário, seu principal produto de degradação, o AMPA, seria detectado no meio, o que não ocorreu neste trabalho. Outro aspecto que corrobora uma constante contaminação pelo organofosforado é o fato deste, juntamente aos seus sais, ser o mais utilizado no Brasil, com venda de ingredientes ativos ultrapassando 200 mil toneladas somente em 2021.

Sobre os riscos ecológicos associados aos pesticidas, os valores não encontrados para os organoclorados indagam que efeitos adversos serão raramente observados. Para o Glifosato também não existem riscos ecológicos iminentes, visto

que o maior valor do coeficiente de risco obtido foi de 0,182, ainda muito inferior a 1, que correspondeu ao cálculo utilizando o menor entre os LC₅₀ avaliados.

As principais influências de entrada de pesticidas no lago Alvorada estão relacionadas ao uso do solo na área de drenagem correspondentes ao crescimento das áreas urbanas e locais de pastagem, locais onde o Glifosato é utilizado como herbicida para fins de jardinagem e manutenção de ervas daninhas em lotes, ruas, margens de rodovias, pastagens etc. Também contribuem para a contaminação as inundações causadas pelo rio Marrecas em épocas de grandes precipitações, que trazem consigo os sedimentos formados ao longo de sua bacia de contribuição. Contudo, estudos mais detalhados acerca da hidrogeomorfologia da microbacia contribuinte do rio Marrecas necessitam ser realizados, além de possíveis locais de aplicação de pesticida dentro da área de drenagem do lago, para uma melhor avaliação da influência ambiental sobre o lago estudado.

REFERÊNCIAS

ACPO. Associação de Consciência à Prevenção Ocupacional. **2º Relatório da Avaliação do Impacto na Saúde dos Moradores do Bairro Recanto dos Pássaros, referente à Contaminação Ambiental do Antigo Site da Shell – Química**. Secretaria de Saúde: Paulínia, 2003.

AENDA. Associação Brasileira de Defensivos Pós-Patente. **Mercado de pesticidas agrícolas no Brasil: visão sumária 2020**. 2020.

ALMEIDA, F. V. *et al.* Substâncias tóxicas persistentes (STP) no Brasil. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 1976-1985, 2007.

ALMEIDA, P. R.; RODRIGUES, M. V.; IMPERADOR, A. M. Toxicidade aguda (LC50) e efeitos comportamentais e morfológicos de formulado comercial com princípio ativo glifosato em girinos de *Physalaemus cuvieri* (Anura, Leptodactylidae) e *Rhinella icterica* (Anura, Bufonidae). **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 24, p. 1115-1125, 2019.

ALVES FILHO, J. P. **Uso de agrotóxicos no Brasil: controle social e interesses corporativos**. Annablume, Fapesp: São Paulo, 2002. 188 p. ISBN 85-7419-214-0.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **“Debate: impacto regulatório no mercado de agrotóxicos”**. 2010.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Nota sobre o uso de agrotóxicos em área urbana**. 2010.

ARRUDA, G. Bacias hidrográficas, história ambiental e temporalidades. **Revista de História Regional** 20(2): 209-231, 2015. Disponível em: <<http://www.revistas2.uepg.br/index.php/rhr>>. Acesso em: 15 nov 2021.

BARRAL, R. *et al.* Plaguicidas organoclorados persistentes en sedimentos de tres lagos costeros y un lago andino de Chile central. **Boletín de la sociedad chilena de química**, v. 46, n. 2, p. 149-159, 2001.

BENSON, N. U.; UNYIMADU, J. P.; TENEBE, I. T. Distribuição de pesticidas organoclorados (OCPs) em águas de camada superficial mista e sedimentos entre marés da lagoa de Lagos, Golfo da Guiné. **Estudos Regionais em Ciências Marinhas**, p. 103187, 2023.

BERMAN, M. C. *et al.* Occurrence and levels of glyphosate and AMPA in shallow lakes from the Pampean and Patagonian regions of Argentina. **Chemosphere**, v. 200, p. 513-522, 2018.

BEZERRA, A. M. *et al.* Drenagem urbana de águas pluviais: cenário atual do sistema da cidade de Assú/RN. In: **VII Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental, Campina Grande, Pb**. 2016. p. 1-7.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Portaria nº329**, de 02 de setembro de 1985.

BRITTO, F. B. *et al.* Herbicidas no alto Rio Poxim, Sergipe e os riscos de contaminação dos recursos hídricos. **Revista Ciência Agronômica**, v. 43, p. 390-398, 2012.

BUAH-KWOFIE, A.; HUMPHRIES, M. S. Organochlorine pesticide accumulation in fish and catchment sediments of Lake St Lucia: Risks for Africa's largest estuary. **Chemosphere**, v. 274, p. 129712, 2021.

CARPIO, J. M. Hidrologia e sedimentos. **Águas Turvas: alertas sobre as consequências de barrar o maior afluente do Amazonas/Glenn Switkes**, 2008.

CARVALHO, N. O.; FILIZOLA JÚNIOR, N. P.; SANTOS, P. M. C. & LIMA, J. E. F. W. **Guia de práticas sedimentométricas**. Brasília: ANEEL. 154p. 2000.

CCME – Canadian Council of Ministers of the Environment, 2002. Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life. Canadian Environmental Quality Guidelines. Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg, MB.

CEMBRANEL, A. S. **Pesticidas em sedimentos de lago urbano**. 2017. p. 55. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Pós-Graduação em Engenharia agrícola, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2017.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Aldrin, Dieldrin e Endrin**. São Paulo, 2008.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **DDT e derivados (DDE e DDD)**. São Paulo, 2017.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Histórico e Legislação de Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) no Brasil**. São Paulo, 2018.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Mortandade de peixes: Agrotóxicos**. São Paulo, 2021a.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs)**. São Paulo, 2021b.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Aldrin e Dieldrin**. São Paulo, 2021c.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Glifosato**. São Paulo, 2022.

COUTINHO, C. F. B. *et al.* **Pesticidas**: mecanismo de ação, degradação e toxidez. *Pesticidas: Revista de ecotoxicologia e meio ambiente*, v. 15, 2005.

COUTINHO, C. F. B; MAZO, L. H. Estudo voltamétrico e espectrofotométrico do complexo Cu (II)-glifosato. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 17, 2007.

CRISTALE, J. *et al.* Priority and emerging flame retardants in rivers: occurrence in water and sediment, *Daphnia magna* toxicity and risk assessment. **Environment international**, v. 59, p. 232-243, 2013.

D'AMATO, C.; TORRES, J. P. M.; MALM, O. DDT (dicloro difenil tricloroetano): toxicidade e contaminação ambiental-uma revisão. **Química Nova**, v. 25, p. 995-1002, 2002.

DELLAMATRICE, P. M.; MONTEIRO, R. T. R. Principais aspectos da poluição de rios brasileiros por pesticidas. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 18, n. 12, p. 1296-1301, 2014.

DORES, E. F. G. C.; DE-LAMONICA-FREIRE, E. N. CONTAMINAÇÃO DO AMBIENTE AQUÁTICO POR PESTICIDAS VIAS DE CONTAMINAÇÃO E DINÂMICA DOS PESTICIDAS NO AMBIENTE AQUÁTICO. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v.9, p.1-18, 1999. ISSN:19839847. DOI: <http://dx.doi.org/10.5380/pes.v9i0.39598>.

EL NEMR, A. *et al.* Avaliação de risco de pesticidas organoclorados e PCBs em sedimentos do Lago Bardawell, Egito. **Revista Azul de Biotecnologia**, v. 3, pág. 405, 2012.

EUN, H. *et al.* Vertical profiles of legacy organochlorine pesticides in sediment cores from lake Nakaumi, Japan. **Chemosphere**, v. 290, p. 133254, 2022.

FERNANDES, V. C.; DOMINGUES, V. F.; MATEUS, N.; DELERUE-MATOS, C. Multiresidue pesticides analysis in soils using modified QuEChERS with disposable pipette extraction and dispersive solid-phase extraction. **J. Sep. Sci**, v. 36, p. 376–382, 2013.

FERRACINI, V. L.; QUEIROZ, S. C. N; GOMES, M. A. F. Amostragem de sedimento para análise de agrotóxicos. In: EMBRAPA Meio Ambiente. **Manual de Procedimentos de Coleta de Amostras em Áreas Agrícolas para Análise da Qualidade Ambiental: Solo, Água e Sedimentos**. 1. ed. Jaguariúna, 2006.

FLAHERTY, R. J. *et al.* Cyclodextrins as complexation and extraction agents for pesticides from contaminated soil. **Elsevier: Chemosphere**, v. 91, n. 7, p. 912-920, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.02.005>.

FONTENELE, E. G. P. *et al.* Contaminantes ambientais e os interferentes endócrinos. **Arquivos Brasileiros de Endocrinologia & Metabologia**, v. 54, p. 6-16, 2010.

FOSTER, I. D. L., WALLING, D. E. **Using reservoir deposits to reconstruct changing sediment yields and sources in the catchment of the Old Mill reservoir, South Devon, UK, over the last 50 years**. Hydrological Sciences

Journal, v.39, p. 347– 368, 1994.

FRANCISCO BELTRÃO. Secretaria Municipal de Planejamento/IPPUB. **Plano Diretor Municipal de Francisco Beltrão**. Francisco Beltrão, PR, 2017.

FRANCISCO BELTRÃO. Prefeitura Municipal de Francisco Beltrão. **Parque Ambiental Jorge Backes – Lago Alvorada**. 2021. Disponível em: <<https://www.franciscobeltrao.pr.gov.br/departamentos/turismo/pontos-turisticos/parque-ambiental-jorge-backes-lago-alvorada/>>. Acesso em: 25 out 2021.

GABOARDI, S. C.; CANDIOTTO, L. Z. P.; RAMOS, L. M. Perfil do uso de agrotóxicos no sudoeste do Paraná (2011–2016). **Revista Nera**, n. 46, p. 13-40, 2019.

GENG, Y. *et al.* Glifosato, ácido aminometilfosfônico e glufosinato de amônio em águas subterrâneas e superficiais agrícolas na China de 2017 a 2018: Ocorrência, principais fatores e avaliação de risco ambiental. **Ciência do Meio Ambiente Total**, v. 769, p. 144396, 2021.

GIRARD, J. E. **Princípios de Química Ambiental**, 2ª edição. Grupo GEN, 2013. 9788521635291. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788521635291/>. Acesso em: 13 nov. 2021.

GRECCO, C. F. *et al.* Extração líquido-líquido assistida pelo efeito salting out para análise de amostras biológicas. **Scientia Chromatographica**, v. 10, n. 2, p. 99-110, 2018.

GÜZEL, B.; CANLI, O.; ASLAN, E. Spatial distribution, source identification and ecological risk assessment of POPs and heavy metals in lake sediments of Istanbul, Turkey. **Marine Pollution Bulletin**, v. 175, p. 113172, 2022.

IBAMA. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. **Relatórios de comercialização de agrotóxicos**. 2022.

LABSERT. **QuEChERS Kits**. 2016. Disponível em: <<https://www.labsertchemical.com/KChrom-Quechers-Kits>>.

LACOM. **QuEChERS**. Laboratório de Análises de Compostos Orgânicos e Metais. FURG, 2023.

LI, C. *et al.* Historical deposition behaviors of organochlorine pesticides (OCPs) in the sediments of a shallow eutrophic lake in Eastern China: Roles of the sources and sedimentological conditions. **Ecological Indicators**, v. 53, p. 1-10, 2015.

LONG, E. R. *et al.* Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. **Environmental management**, v. 19, n. 1, p. 81-97, 1995.

MANAHAN, S. E. **Química Ambiental**. Porto Alegre: Bookman, 2015, 9.ed.

9788565837354. Disponível em:

<https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788565837354/>. Acesso em: 18 nov. 2021.

MACDONALD, D. D. *et al.* Development and evaluation of sediment quality guidelines for Florida coastal waters. **Ecotoxicology**, v. 5, n. 4, p. 253-278, 1996.

MELO, R. F. *et al.* **Pesticidas e seus impactos no ambiente**. Embrapa Semiárido - Capítulo em livro científico (ALICE), 2010.

MODEL, K. J. *et al.* Organochlorinated and organophosphorus pesticides in the Pelotas River sediment. **Engenharia Agrícola**, v. 38, p. 124-134, 2018.

MORAES, P. V. D.; ROSSI, P. Comportamento ambiental do glifosato. **Scientia Agraria Paranaensis**, v. 9, n. 3, 2010.

NUNES, G. S; RIBEIRO, M, L. Pesticidas: uso, legislação e controle. Pesticidas: **Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 9, 1999.

NASCIMENTO, L.; MELNYK, A. A química dos pesticidas no meio ambiente e na saúde. **Revista Mangaio Acadêmico**, v. 1, n. 1, p. 54-61, 2016.

NWINYIMAGU, A. J.; EYO, J. E.; NWONUMARA, G. N. Distribuição e avaliação de risco ecológico de resíduos de herbicidas na água, sedimentos e peixes do rio Anyim, estado de Ebonyi, Nigéria. **Toxicologia e Farmacologia Ambiental**, v. 100, p. 104131, 2023.

OLIVEIRA, A. H. B. *et al.* The legacy of organochlorine pesticide usage in a tropical semi-arid region (Jaguaribe River, Ceará, Brazil): Implications of the influence of sediment parameters on occurrence, distribution and fate. **Science of the Total Environment**, v. 542, p. 254-263, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.10.058>.

PAGNO, D. K. **Os parques urbanos de Francisco Beltrão/PR (2003 A 2018): análise da função social e ambiental**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Tecnológica Federam do Paraná, Pato Branco, 2019.

PARANÁ. Secretaria da Educação. Dia a Dia Educação. **Geografia do Paraná**. Curitiba: SEED/PR, 2021. Disponível em: < <http://www.geografia.seed.pr.gov.br/modules/galeria/detalhe.php?foto=1570&evento=8>>. Acesso em 17 out 2021.

PEITER, G. C. Desenvolvimento e validação de metodologia analítica para determinação de Glifosato e AMPA em águas. 2017. Dissertação (Mestre em Tecnologias de Bioprodutos Agroindustriais) – Pós-Graduação Tecnologias de Bioprodutos Agroindustriais, Universidade Federal do Paraná, Palotina, 2017.

PINTO, G. M. F. Os pesticidas, seus riscos e movimento no meio ambiente. **Revista Eletrônica FACP**, n. 8, 2015.

PINTO, M. I. *et al.* Pathways of priority pesticides in sediments of coastal lagoons: The case study of Óbidos Lagoon, Portugal. **Marine Pollution Bulletin**, v. 106, n. 1-2, p. 335-340, 2016.

PHILIPPI JR., A. **Saneamento, Saúde e Ambiente**: Fundamentos para um Desenvolvimento Sustentável. Barueri: Editora Manole, 2005. 9788520442128. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788520442128/>. Acesso em: 16 nov. 2021.

POLETO, C.; MARTINEZ, L. L. G. Sedimentos urbanos: ambiente e água. **Holos Environment**, v. 11, n. 1, p. 01-15, 2011.

POLETO, C.; MERTEN, G. Rede de monitoramento e Coleta de amostras. In: POLETO, C.; MERTEN, G. (Org.). **Qualidade dos sedimentos**. 1. ed. Porto Alegre: ABRH. 2006. p. 1-33.

POPP, J. H. **Geologia Geral**. 7ª edição. Grupo GEN, 2017. 9788521634317. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788521634317/>. Acesso em: 13 nov. 2021.

POSSAVATZ, J. *et al.* Resíduos de pesticidas em sedimento de fundo de rio na Bacia Hidrográfica do Rio Cuiabá, Mato Grosso, Brasil. **Revista Ambiente & Água**, v. 9, p. 83-96, 2014. DOI: <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.1263>.

PRESTES, O. D. *et al.* QuEChERS: um método moderno de preparo de amostra para determinação multirresíduo de pesticidas em alimentos por métodos cromatográficos acoplados à espectrometria de massas. **Química Nova**, v. 32, p. 1620-1634, 2009.

QIAN, K. *et al.* Residue determination of glyphosate in environmental water samples with high-performance liquid chromatography and UV detection after derivatization with 4-chloro-3,5-dinitrobenzotrifluoride. **Analytica Chimica Acta** **635**, 222–226, 2009. DOI: 10.1016/j.aca.2009.01.022.

RIBAS, P. P.; MATSUMURA, A. T. S. A química dos agrotóxicos: impacto sobre a saúde e meio ambiente. **Revista Liberato**, [S. l.], v. 10, n. 14, p. 149–158, 2013. Disponível em: <http://www.revista.liberato.com.br/index.php/revista/article/view/142>. Acesso em: 18 nov. 2021.

RIBEIRO, M. L. *et al.* **Pesticidas**: usos e riscos para o meio ambiente. HOLOS ENVIRONMENT, Rio Claro, São Paulo. v.8, n.1, 2008. DOI: <https://doi.org/10.14295/holos.v8i1.2539>.

RODRIGUES, M. H. P. Aspectos toxicológicos dos pesticidas na cadeia produtiva de alimentos. **Agroecologia Métodos e Técnicas Para Uma Agricultura Sustentável**, v.2, p.293-307, 2021. DOI:10.37885/201202374.

RODRIGUES, A. S. de L., MALAFAIA, G., CASTRO, P. T. A. 2010. A importância da avaliação do habitat no monitoramento da qualidade dos recursos hídricos: uma

revisão. **SaBios-Revista De Saúde E Biologia**, 5(1). Recuperado de <https://revista2.grupointegrado.br/revista/index.php/sabios/article/view/537>

SANCHES, S. M. *et al.* Pesticidas e seus respectivos riscos associados à contaminação da água. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 13, 2003.

SABIK, H.; JEANNOT, R.; RONDEAU, B. **Multiresidue methods using solid-phase extraction techniques for monitoring priority pesticides, including triazines and degradation products, in ground and surface waters**. Elsevier: Journal of Chromatography A, Amsterdam, v.885, p.217-236, 2000.

SCORZA JÚNIOR, R. P. Pesticidas, agricultura e recursos hídricos. **Embrapa Agropecuária Oeste - Circular Técnica (INFOTECA-E)**, 2006.

SILVA, J. A. L. **Tecnologias alternativas em drenagem urbana para os pontos críticos de alagamento do município de Goiânia/GO**. 2018. Trabalho de Conclusão de Curso (Especialização em Gestão Pública) - Escola Nacional de Administração Pública, Goiânia, 2018.

SILVA, A. *et al.* Glifosato: um problema da ciência e da tecnologia para a sociedade. **Indagatio Didactica**, v. 11, n. 2, p. 77-92, 14 out. 2019.

SILVA, L. L. M.; GARRIDO, R. G. Organofosforados e organoclorados: toxicologia médica e reflexos ambientais. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 10, 2021. DOI: <http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v10i10.18853>.

SOARES, D. F. **Validação de metodologias de extração e quantificação de pesticidas, diuron, clorpirifós e metil paration em águas subterrâneas em região de cultura de soja, utilizando QuEChERS/HPLC-UV**. 2014. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual Paulista, Programa DINTER - CAPES com o Instituto Federal do Mato Grosso, 2014.

SOBRINHO, T. A. *et al.* ASSOREAMENTO EM RESERVATÓRIO URBANO. **XX Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos**. 2013.

TEODORO, V. L. I. *et al.* O Conceito de Bacia Hidrográfica e a Importância da Caracterização Morfométrica para o Entendimento da Dinâmica Ambiental Local. **Revista Brasileira Multidisciplinar**, v. 11, n. 1, p. 137-156, 2007. DOI: 10.25061/2527-2675/ReBraM/2007.v11i1.236. Disponível em: <https://revistarebram.com/index.php/revistauniara/article/view/236>. Acesso em: 16 nov. 2021.

TITO, A. P. M.; SCHWIND, L. T. F. Análise da resposta bioindicadora de amebas testáceas ao processo de assoreamento de um lago urbano. **Meio Ambiente (Brasil)**, v. 3, n. 1, 2021.

TRAN, T. A. M. *et al.* Occurrence of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in sediment and fish in Cau Hai lagoon of Central Vietnam: Human health risk assessment. **Marine pollution bulletin**, v. 141, p. 521-528, 2019.

TRIANA VELÁSQUEZ, T.; MONTES ROJAS, C.; BERNAL BAUTISTA, M. H. Efectos letales y subletales del glifosato (Roundup® Activo) en embriones de anuros colombianos. **Acta Biológica Colombiana**, v. 18, n. 2, p. 271-278, 2013.

TUCCI, C. E. M.; COLLISCHONN, W. Drenagem urbana e controle de erosão. **VI Simpósio nacional de controle da erosão**, Presidente Prudente, São Paulo, 1998.

TUCCI, C. E. M.; BERTONI, J. C. 2003. Inundações Urbanas na América do Sul. **Ed. Brasileira de Recursos Hídricos**, 156p.

TUCCI, C. E. M. Gestão de águas pluviais urbanas. **Livro água doce**, p. 1-40, 2005.

TUCCI, C. E. M. Águas urbanas: Desenvolvimento urbano. **Estudos avançados**, v. 22, n. 63, p. 97-112, 2008.

ULLMANN, J. D. Análise multitemporal do uso e ocupação do solo na bacia hidrográfica do rio marrecas no período de 1970-2015. 2015. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. Toxicity testing and ecological Risk assessment guidance for benthic invertebrates.

VALENCIA, C. A. V. **Aplicação da adsorção em carvão ativado e outros materiais carbonosos no tratamento de águas contaminadas por pesticidas de uso agrícola**. 2007. Tese (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Rio de Janeiro, 2007. DOI: <https://doi.org/10.17771/PUCRio.acad.10607>.

VALERIANO M. M. Modelo **Digital de Elevação com dados SRTM disponíveis para a América do Sul**. Dissertação de Mestrado em Sensoriamento Remoto. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, 2004.

VALERIANO M. M. ABDON M. M. Aplicação de Dados SRTM a estudos do Pantanal. **Revista Brasileira de Cartografia** 59(1):63-71, 2007.

VILLAGÓMEZ, H. E. C.; ENRIQUEZ, R. G.; DE BAZÚA, C. D. Plaguicidas organoclorados en sedimentos y organismos acuáticos del lago de Catemaco, Veracruz, México. **Revista internacional de contaminación ambiental**, v. 17, n. 1, p. 23-30, 2001.

WHO – World Health Organization. **Micropollutants in river sediments**. World Health Organization, Copenhagen. 1982. 85 p.

WINGE, M. **Glossário geológico ilustrado: Sedimento**. Brasília: Instituto de Geociências da Universidade de Brasília, 2018. Disponível em: <<http://sigep.cprm.gov.br/glossario/index.html>>. Acesso em 3 de nov. de 2021.

XIAO, R. *et al.* Avaliação do risco ecológico do glifosato e seu possível efeito na

comunidade bacteriana em sedimentos superficiais de um típico lago raso, no norte da China. **Ecotoxicologia e Segurança Ambiental**, v. 249, p. 114445, 2023.

YOGUI, G. T., LEONEL, J., COMBI, T. Poluentes Orgânicos Persistentes. In: Cavalcante, R. M. (Ed.). **Contaminantes Orgânicos em Ambientes Aquáticos**. Imprensa Universitária UFC, Fortaleza. p. 87-138.

ZHOU, N. *et al.* Analysis and Evaluation of Sediment Pollutant of Secondary Rivers of the Three Georges Reservoir. **Procedia Environmental Science**, v. 10, p. 2147-2152, 2011.