



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

CLÁUDIA MARIA JUSTUS

**CARACTERIZAÇÃO DAS ÁGUAS SUPERFICIAIS E
SUBTERRÂNEAS NO ALTO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO
RIO SÃO PEDRO, EM FAXINAL - PR**

CLÁUDIA MARIA JUSTUS

**CARACTERIZAÇÃO DAS ÁGUAS SUPERFICIAIS E
SUBTERRÂNEAS NO ALTO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO
RIO SÃO PEDRO, EM FAXINAL - PR**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Geografia, Dinâmica Espaço Ambiental, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. André Celligoi.

Londrina
2014

**Catálogo elaborado pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da
Universidade Estadual de Londrina**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

J96c Justus, Cláudia Maria.
Caracterização das águas superficiais e subterrâneas no alto da bacia hidrográfica do Rio São Pedro, em Faxinal - PR / Cláudia Maria Justus. – Londrina, 2014.
142 f. : il.

Orientador: André Celligoi.
Dissertação (Mestrado em Geografia) – Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Geografia, 2014.
Inclui bibliografia.

1. Recursos hídricos – Paraná – Teses. 2. Abastecimento de água nas cidades – Teses. 3. Solo – Uso – Planejamento – Teses. 4. Hidrogeologia – Teses. 5. Águas subterrâneas – Qualidade – Teses. I. Celligoi, André. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Geografia. III. Título.

CDU 911.2:551.491

CLÁUDIA MARIA JUSTUS

**CARACTERIZAÇÃO DAS ÁGUAS SUPERFICIAIS E
SUBTERRÂNEAS NO ALTO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO
SÃO PEDRO, EM FAXINAL - PR**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Geografia, Dinâmica Espaço Ambiental, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. André Celligoi
UEL – Londrina – PR

Prof. Dr. Emerson Galvani
USP – São Paulo – SP

Prof. Dr. José Paulo P. Pinese
UEL – Londrina – PR

Londrina, 14 de abril de 2014.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador André Celligoi por aceitar me orientar neste trabalho, por sua constante orientação e incentivo, e sobretudo, pela sua amizade.

Ao professor José Paulo P. Pinese e à professora Nilza Aparecida Freres Stipp por participarem da minha banca de qualificação e pelas arguições sugeridas.

Aos professores e colegas do Departamento de Geociências que sempre me proporcionaram valiosos conhecimentos e opiniões. Em especial às Professoras Mirian V. Barros e Adriana C. Freitas e aos colegas Glauco Marighella e Douglas Ambiel Gil, pelas contribuições na elaboração da minha base cartográfica, e ao Professor Pedro R. Vendrame, por suas contribuições na área de solos.

À professora Maria Josefa Santos Yabe e à técnica Isadora Vieira do Laboratório de Apoio à Pesquisas Agropecuárias, pela realização das análises e ao técnico Nelson Janeiro Rodriguez do Departamento de Bioquímica, pela orientação e atenção no trabalho de filtragem das amostras.

Aos professores Ernani Rosa Filho e Terencio Aguiar, do Laboratório de Pesquisas Hidrogeológicas da UFPR, pela realização das análises cromatográficas, e pelas contribuições na interpretação dos resultados.

Aos colegas Flávio Jedneralski e Joselaine Amancio Corcória que gentilmente me ajudaram na busca de informações, e aos colegas do Emater e Seab, pela colaboração e disponibilização de dados importantes para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao CNPq e Fundação Araucária do Estado do Paraná, Brasil, pelo suporte financeiro através dos projetos do Convênio CNPq/Fundação Araucária: 61.0088/06-8 e Convênio Fundação Araucária/UEL: 063/08.

À CAPES, pela concessão da Bolsa de Estudos.

Gostaria de agradecer especialmente à minha família, que esteve presente em todos os momentos.

JUSTUS, Cláudia Maria. **Caracterização das águas superficiais e subterrâneas no alto da bacia hidrográfica do rio São Pedro, em Faxinal - PR.** 2014. 142f. Dissertação (Mestrado em Geografia, Dinâmica Espaço Ambiental) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2014.

RESUMO

Com intuito de fornecer subsídios ao planejamento do uso e ocupação do solo, buscou-se nesta pesquisa, verificar uma possível relação entre a composição química das águas superficiais e subterrâneas coletadas no alto da bacia do rio São Pedro, em Faxinal (PR) e o uso contínuo de produtos químicos nas atividades agrícolas desta bacia. Este estudo também visa contribuir com a proteção do meio ambiente e da saúde humana, uma vez que as águas pesquisadas são usadas no abastecimento público de Faxinal. Para tanto, realizaram-se amostragens em águas superficiais e subterrâneas em 38 pontos, observando as proximidades dos ambientes aquáticos com áreas agricultáveis dessa região. Em campo, foram coletadas 19 amostras em rios, 2 em represas, 11 em nascentes, 1 em poço raso e 5 em poços tubulares profundos do SAG, sotopostos às rochas basálticas da Formação Serra Geral. Na estação chuvosa, as amostras foram mensuradas por meio de Espectrometria de Absorção Atômica (AAS) e Espectrometria de Emissão Atômica (ICP-MS), para determinação dos teores dos seguintes elementos: magnésio, ferro, cobre, manganês, zinco, cromo, níquel, alumínio, chumbo, mercúrio e cádmio. No período de seca, foram analisados estes mesmos elementos, com uso do ICP-MS, juntamente com os compostos orgânicos e nitrato, sendo estes detectados por Cromatografia Gasosa / Espectrometria de Massa (CG/MS) e Cromatografia Iônica, respectivamente. Os resultados foram avaliados a partir da distribuição espacial das concentrações destes parâmetros na área de estudo, por meio de SIG. No período chuvoso, os elementos Mn e Hg apresentaram padrões anômalos, enquanto na estação seca, Hg, Fe, Al e Mn foram os que apresentaram teores acima dos padrões de potabilidade da água estabelecidos pela legislação brasileira. Entre os 16 compostos orgânicos detectados, 56,25% não constam na Portaria 2914/2011. Foram identificados 5 compostos com níveis acima do VMP pela legislação, os quais apresentaram frequência de detecção e concentração média de: atrazina (10,2 µg/L) > clorpirifós (19,4 µg/L) > carbofurano (56,5 µg/L) > trifluralina (28 µg/L) > simazina (3 µg/L). Verificou-se que os índices encontrados estão associados à dinâmica de uso e ocupação do solo da bacia, evidenciando o uso inadequado de agroquímicos nas diferentes atividades agrícolas adjacentes aos recursos hídricos monitorados. Através da análise espacial, foram identificados os locais com maior risco à contaminação, contribuindo assim, para que sejam adotadas práticas de agricultura sustentável, a fim de reduzir a poluição decorrente das atividades agrícolas nessa região.

Palavras-chave: Recursos hídricos. Análise química. Agroquímicos. Rio São Pedro. Faxinal.

JUSTUS, Cláudia Maria. **Characterization of surface waters and groundwater in the top of San Pedro river watershed, in Faxinal - PR.** 2014. 142f. Dissertation (Master in Environmental Geography Dynamic Space) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2014.

ABSTRACT

To provide basis to the planning of the use and land occupation, in this study sought to evaluate a possible relationship between the chemical composition of surface waters and groundwater collected in the top of San Pedro river watershed, in Faxinal (PR) and the continued use of chemicals products in agricultural activities of the basin. This study also aims to contribute with the environment and human health protection, while these waters are used for public supply of Faxinal. Then, samples were collected in 38 points at the surface water and groundwater, observing the proximity of aquatic environments with agricultural areas of the region. In the field, 19 samples were collected in rivers, 2 in dams, 11 in sources, 1 in well shallow and 5 in deep wells of the SAG, under the basaltic rocks of the Serra Geral Formation. In the rainy season, the samples were measured by Atomic Absorption Spectrometry (AAS) and Atomic Emission Spectrometry (ICP - MS), to determine the levels of the following elements: magnesium, iron, copper, manganese, zinc, chromium, nickel, aluminum, lead, mercury and cadmium. In the dry season, these same elements were analyzed using ICP - MS, with organic compounds and nitrate, which are measured by Gas Chromatography / Mass Spectrometry (GC/MS) and Ion Chromatography, respectively. The results were evaluated from the spatial distribution of the concentrations of these parameters in the study area using GIS. In the rainy season, the elements Mn and Hg showed anomalous limits, while in the dry season, Hg, Fe, Al and Mn were identified with levels above the limits established by Brazilian regulations. Among the 16 organic compounds detected, 56,25% are not included in Ordinance 2914/2011. 5 compounds were identified with levels above the VMP by the legislation, which were detected with frequency and average concentration of: atrazine (10.2 mg/L) > chlorpyrifos (19.4 mg/L) > carbofuran (56.5 mg/L) > trifluralin (28 mg/L) > simazine (3 mg/L). It was verified that indices found are associated with the dynamics of use and occupation of the watershed, evidencing the inappropriate use of agrochemicals in different agricultural activities adjacent to the water resources monitored. Through the spatial analysis, the sites with the highest risk of contamination were identified, thus contributing, to be adopted sustainable agriculture practices as a way to reduce pollution from agricultural activities in this region.

Key words: Water resources. Chemical analysis. Agrochemicals. San Pedro River. Faxinal.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Mapa de localização da área de estudo	34
Figura 2 – Mapa das unidades geológicas da área de estudo	36
Figura 3 – Mapa hipsométrico da área de estudo	40
Figura 4 – Mapa da hidrografia da área de estudo	42
Figura 5 – Mapa das classes de solo da área de estudo	43
Figura 6 – Distribuição da precipitação sazonal no período de 1976 a 2004 em Faxinal (PR)	46
Figura 7 – Painel têmporo-espacial da precipitação mensal em Faxinal (PR)	47
Figura 8 – Mapa de localização dos pontos amostrados na área de estudo	53
Figura 9 – Uso do solo no alto da Bacia do rio São Pedro, em Faxinal (PR)	58
Figura 10 – Concentração de Atrazina na área de estudo	68
Figura 11 – Concentração de Fluazifope-p-butílico na área de estudo	70
Figura 12 – Concentração de Lactofen na área de estudo	72
Figura 13 – Concentração de Buprofezina na área de estudo	77
Figura 14 – Concentração de Carbofurano na área de estudo	79
Figura 15 – Concentração de Clorpirifós na área de estudo	81
Figura 16 – Concentração de Lambda-cialotrina na área de estudo	85
Figura 17 – Concentração de Zeta-cipermetrina na área de estudo	85
Figura 18 – Concentração de Flubendiamida na área de estudo	87
Figura 19 – Concentração de Teflubenzuron na área de estudo	87
Figura 20 – Concentração de Cloranil na área de estudo	89
Figura 21 – Concentração de Nitrato na área de estudo	91
Figura 22 – Cultivo de tomate irrigado em estufa na área de estudo	92
Figura 23 – Concentração de Mg em período chuvoso	96
Figura 24 – Concentração de Mg em período seco	96
Figura 25 – Concentração de Fe em período seco	98
Figura 26 – Concentração de Cu em período chuvoso	100
Figura 27 – Concentração de Cu em período seco	100
Figura 28 – Concentração de Mn em período chuvoso	102
Figura 29 – Concentração de Mn em período seco	102
Figura 30 – Concentração de Zn em período chuvoso	104

Figura 31 – Concentração de Zn em período seco	104
Figura 32 – Concentração de Cr em período seco.....	105
Figura 33 – Concentração de Ni em período seco	106
Figura 34 – Concentração de Al em período chuvoso	108
Figura 35 – Concentração de Al em período seco	108
Figura 36 – Concentração de Pb em período seco	110
Figura 37 – Concentração de Hg em período chuvoso	112
Figura 38 – Concentração de Hg em período seco.....	112
Figura 39 – Concentração de Cd no período chuvoso	114
Figura 40 – Parâmetros orgânicos com concentrações > VMP (estação seca).....	122
Figura 41 – Parâmetros inorgânicos com concentrações > VMP (estação chuvosa).....	123
Figura 42 – Parâmetros inorgânicos com concentrações > VMP (estação seca)	123

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Lista dos compostos orgânicos, indicando sua classe de uso, grupo químico, efeitos à saúde humana e Valor Máximo Permitido	27
Quadro 2 – Lista dos compostos orgânicos e os cultivos agrícolas para quais são registrados	28
Quadro 3 – Lista dos elementos químicos inorgânicos analisados.....	31
Quadro 4 – Síntese dos parâmetros com concentrações acima do VMP nos pontos de monitoramento de água e suas fontes potenciais de poluição	121

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Coordenadas dos pontos de amostragem e atividades no entorno	50
Tabela 2 – Princípios ativos comercializados na área de estudo durante as duas últimas safras e as culturas para quais os produtos foram adquiridos.....	60
Tabela 3 – Concentrações de compostos orgânicos ($\mu\text{g/L}$) e nitrato (mg/L) na área de estudo, em agosto de 2013.....	62
Tabela 4 – Análise de risco de contaminação de águas subterrâneas pelo índice GUS e critérios da EPA e superficiais pelo método de GOSS.....	65
Tabela 5 – Concentrações de Mg, Fe, Cu, Mn, Zn, Cr, Ni, Al, Pb, Hg e Cd na área de estudo, em fevereiro e agosto de 2013.....	94

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS	Espectrometria de Absorção Atômica
Al	Alumínio
ANA	Agência Nacional de Águas
APHA	American Public Health Association
Cd	Cádmio
CERH	Conselho Estadual de Recursos Hídricos
CG/MS	Cromatografia Gasosa acoplada em Espectrometria de Massa
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
Cr	Cromo
Cu	Cobre
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EPA	Environmental Protection Agency
FAO	Food and Agriculture Organization of the United Nations
FERTIZA	Companhia Nacional de Fertilizantes
Fe	Ferro
Hg	Mercúrio
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ITCG	Instituto de Terras, Cartografia e Geociências
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LAPA	Laboratório de Apoio a Pesquisa Agropecuária
LPH	Laboratório de Pesquisas Hidrogeológicas
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
Mg	Magnésio
MINEROPAR	Minerais do Paraná S. A.
MIP	Manejo Integrado de Pragas e Doenças
MMA	Ministério do Meio Ambiente
Mn	Manganês
MS	Ministério da Saúde
Ni	Níquel
NO ₃ ⁻	Nitrato

OMS	Organização Mundial de Saúde
Pb	Chumbo
PNRH	Política Nacional de Recursos Hídricos
SAG	Sistema Aquífero Guarani
SANEPAR	Companhia de Saneamento do Paraná
SASG	Sistema Aquífero Serra Geral
SEAB	Secretaria da Agricultura e do Abastecimento do Paraná
SIG	Sistema de Informação Geográfica
SINDAG	Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agropecuária
SINGRH	Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos
SBCS	Sistema Brasileiro de Classificação de Solos
SUREHMA	Superintendência dos Recursos Hídricos e Meio Ambiente
VMP	Valor Máximo Permitido
WHO	World Health Organization
WWAP	World Water Assessment Programme
Zinco	Zn

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	OBJETIVOS	15
1.1.1	Objetivo Geral.....	15
1.1.2	Objetivos Específicos	15
2	REFERENCIAL TEÓRICO	17
2.1	PLANEJAMENTO AMBIENTAL EM BACIAS HIDROGRÁFICAS	17
2.2	ENQUADRAMENTO DOS RECURSOS HÍDRICOS EM CLASSES.....	18
2.3	QUALIDADE DAS ÁGUAS PARA CONSUMO HUMANO	19
2.4	IMPACTOS DAS ATIVIDADES HUMANAS NA QUALIDADE DAS ÁGUAS	20
2.5	IMPACTOS DAS ATIVIDADES AGRÍCOLAS NA QUALIDADE DAS ÁGUAS.....	22
2.6	PARÂMETROS QUE AFETAM A QUALIDADE DAS ÁGUAS PARA CONSUMO HUMANO	26
2.6.1	Compostos Orgânicos (Agrotóxicos).....	26
2.6.1.1	Fontes potenciais de contaminação	27
2.6.1.2	Agrotóxicos – aspectos legais	28
2.6.2	Elementos Químicos Inorgânicos e Nitrato.....	30
3	CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	34
3.1	LOCALIZAÇÃO	34
3.2	ASPECTOS GEOLÓGICOS	35
3.3	ASPECTOS HIDROGEOLÓGICOS	37
3.3.1	Sistema Aquífero Serra Geral (SASG)	37
3.3.2	Sistema Aquífero Guarani (SAG)	38
3.4	GEOMORFOLOGIA	39
3.5	HIDROGRAFIA	41
3.6	SOLOS	43
3.7	VEGETAÇÃO	44
3.8	ASPECTOS CLIMÁTICOS	45
3.9	TOTAIS PLUVIOMÉTRICOS	46

4	MATERIAIS E MÉTODOS	48
4.1	MATERIAIS.....	48
4.1.1	Materiais de Laboratório	48
4.1.2	Materiais de Campo	48
4.1.3	Imagens e Softwares	49
4.2	MÉTODOS E TÉCNICAS ANALÍTICAS.....	49
4.2.1	Trabalho de Campo.....	49
4.2.2	Coleta das Amostras	50
4.2.3	Pontos de Amostragem	51
4.2.4	Parâmetros Analisados	54
4.2.5	Preparo das Amostras – Elementos Inorgânicos.....	54
4.2.6	Análise de Elementos Químicos Inorgânicos	54
4.2.7	Análise de Compostos Orgânicos e de Nitrato	55
4.3	ELABORAÇÃO DA BASE CARTOGRÁFICA	56
4.3.1	Uso do Solo	57
4.4	ANÁLISE DOS DADOS.....	59
4.5	DEFINIÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS	59
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
5.1	ANÁLISE DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS E DO NITRATO	61
5.1.1	Análise de Risco de Contaminação.....	62
5.2	ANÁLISE DOS ELEMENTOS QUÍMICOS INORGÂNICOS.....	93
5.3	SUBSÍDIOS AO PLANEJAMENTO AMBIENTAL	114
5.3.1	Práticas de Agricultura Sustentável.....	115
5.3.2	Locais com Maior Risco à Contaminação e Medidas Mitigadoras.....	120
5.3.2.1	Qualidade das águas superficiais.....	124
5.3.2.2	Qualidade das águas nas nascentes.....	126
5.3.2.3	Qualidade das águas subterrâneas.....	127
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	129
	REFERÊNCIAS	132

1 INTRODUÇÃO

Muitas atividades antrópicas têm contribuído para a poluição dos recursos hídricos superficiais e subterrâneos. A agricultura, por meio da adição de substâncias orgânicas ou inorgânicas, naturais ou sintéticas, ou ainda por agentes biológicos, muitas vezes, pode provocar a perda da qualidade da água dos mananciais (TELLES; DOMINGUES, 2006).

No alto da bacia hidrográfica do rio São Pedro, município de Faxinal (PR), devido à presença de diversos cultivos agrícolas na forma de agricultura de sequeiro, como soja, milho e trigo, e à grande quantidade de cultivos irrigados em estufas, como a cultura do tomate, as águas superficiais e subterrâneas nesta região, podem ter recebido cargas poluidoras pelo uso contínuo de produtos químicos utilizados nas lavouras.

Nessa perspectiva, a presente pesquisa apresenta um diagnóstico da área, e busca discutir sobre a influência das fontes potenciais antrópicas provenientes das atividades agrícolas, de forma a contribuir para proteção do meio ambiente e da saúde humana. Além disso, o estudo aponta práticas de desenvolvimento rural sustentável na tentativa de promover a redução da contaminação desses corpos d'água, uma vez que essas fontes hídricas são responsáveis pelo abastecimento de água para o consumo humano do município de Faxinal (PR).

O impacto de produtos químicos no meio ambiente sobre a saúde humana tem sido registrado em inúmeras ocorrências de anomalias hidrogeoquímicas em diversas regiões paranaenses (ARAUJO; PINESE, 2013) e sua repercussão sobre a saúde humana e animal vem sendo apontadas em estudos recentes. Na área de estudo, a captação subterrânea para consumo humano é proveniente de poços do Sistema Aquífero Guarani (SAG), sotoposto pelos basaltos da Formação Serra Geral.

Embora exista a necessidade de considerar a interdependência das fases do ciclo hidrológico, na maioria dos Estados brasileiros, a gestão das águas superficiais é desconectada das águas subterrâneas e vice-versa. O grau de conhecimento sobre as águas subterrâneas ainda se apresenta insuficiente e a

gestão destas se encontra defasada em relação à gestão das águas superficiais (OLIVEIRA; CARDOSO; VARELLA NETO, 2007).

Considerando que para a implementação efetiva da gestão de recursos hídricos de uma bacia hidrográfica, os conceitos que se aplicam ao segmento de águas superficiais devem ser utilizados no seguimento de águas subterrâneas, a proposta de realização deste trabalho está vinculada ao estudo das características hidrológicas da região, observação da vulnerabilidade, e conseqüentemente, dos riscos de poluição das águas superficiais e subterrâneas adjacentes às áreas rurais, utilizando-se dos fundamentos geográficos e geológicos, visando fornecer bases para o uso e ocupação do solo rural no que diz respeito aos recursos hídricos em estudo.

Assim, compreender o comportamento das águas subterrâneas e superficiais do alto da Bacia Hidrográfica do rio São Pedro, no município de Faxinal (PR), se apresenta como ferramenta fundamental no auxílio para procedimentos de controle da poluição desses recursos hídricos e de proteção à saúde humana.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O trabalho tem como objetivo caracterizar as águas superficiais e subterrâneas do alto da Bacia do rio São Pedro, utilizadas para fins de abastecimento público no município de Faxinal - PR, a partir de pesquisa bibliográfica, trabalhos de campo e da análise e interpretação da composição química da água existente nas nascentes, nas drenagens e no Sistema Aquífero Guarani sotoposto às rochas basálticas da Formação Serra Geral, e verificar uma possível relação entre a composição destas águas e o uso contínuo de agroquímicos nas atividades agrícolas desta região.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Obter informações sobre os principais produtos químicos utilizados;
- Identificar locais com maior risco à contaminação das águas superficiais e subterrâneas: pontos próximos às áreas submetidas ao uso intenso de agroquímicos;
- Identificar quais as fontes potenciais de contaminação dos recursos hídricos na bacia em estudo;
- Estabelecer pontos de valores de referência onde há menos interferência da ação antrópica;
- Apontar práticas de agricultura sustentável na área pesquisada.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 PLANEJAMENTO AMBIENTAL EM BACIAS HIDROGRÁFICAS

Devido à importância dos recursos hídricos para as atividades humanas, as bacias hidrográficas têm emergido como unidade geográfica ideal para o planejamento sistêmico dos recursos naturais, visto que nesta unidade é possível avaliar de forma integrada a ação do homem sobre o ambiente e suas consequências para o equilíbrio biológico do sistema, representado pela bacia de drenagem.

De acordo com Stipp e Oliveira (2004), o planejamento ambiental é um instrumento da política ambiental usado para traçar as pautas da gestão ambiental. Este deve ser analisado como uma categoria operativa (onde é tratada a condução, direção, controle e administração do uso dos recursos) e como uma categoria política (através de um processo de mediação de interesses e conflitos entre atores sociais que atuam sobre o meio ambiente).

A lei 9.433/97, que institui a Política Nacional de Recursos Hídricos (PNRH), define a bacia hidrográfica como sendo a unidade territorial para implementação da PNRH e atuação do Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos (SINGRH). Todas as entidades que exercem papel formal na gestão dos recursos hídricos a nível federal, estadual ou de bacia estão organizadas neste sistema (BRASIL, 1997).

Com vistas à gestão, a Lei Federal 9433/97 tem seu foco direcionado para as águas superficiais, embora entre suas diretrizes esteja inserida a gestão sistêmica dos recursos hídricos. Por outro lado, são as Resoluções 15/2001, 16/2001 e 22/2002 do Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH), que aportam gestão integrada água subterrânea/água superficial de modo mais efetivo.

No Estado do Paraná, a Lei Estadual 12.726/99 institui a Política Estadual de Recursos Hídricos, e tem como objetivo atuar como instrumento básico na definição da Política e da Gestão dos Recursos Hídricos. Nos regulamentos desta lei, são consideradas as interconexões entre águas subterrâneas e superficiais, bem como, as interações observadas no ciclo hidrológico (PARANÁ, 1999).

Dessa forma, é necessário enfatizar que as águas subterrâneas têm necessidade de um gerenciamento ambiental. Em razão de sua importância estratégica como uma das principais fontes dos sistemas públicos de abastecimento, devem estar sujeitas a programa permanente de preservação a fim de possibilitar seu melhor aproveitamento.

A Política Estadual de Recursos Hídricos do Estado do Paraná vem sendo regulamentada a partir da criação e implementação dos comitês de bacia, que tem entre suas atribuições, aprovar e acompanhar a execução do Plano de Recursos Hídricos por bacia hidrográfica. A bacia do rio São Pedro faz parte das bacias tratadas pela Resolução nº 82/2013 do Conselho Estadual de Recursos Hídricos (CERH/PR), a qual aprova a composição do Comitê da Bacia do Alto Ivaí (PARANÁ, 2013).

Neste âmbito, esta pesquisa, ao diagnosticar as fontes potenciais de poluição que atuam no alto da Bacia do rio São Pedro, visa fornecer subsídios para o planejamento ambiental adequado e o manejo sustentável destas águas, bem como, contribuir para as tomadas de decisões do Comitê da Bacia do Alto Ivaí, e conseqüentemente, para a realização do Plano de Recursos Hídricos.

2.2 ENQUADRAMENTO DOS RECURSOS HÍDRICOS EM CLASSES

A Política Nacional de Recursos Hídricos (PNRH) prevê como um de seus instrumentos o enquadramento dos corpos d'água em classes, segundo os usos preponderantes da água. O instrumento visa assegurar às águas qualidade compatível com os usos mais exigentes a que forem destinadas; diminuir os custos de combate à poluição das águas, mediante ações preventivas permanentes; e dispõe que as classes de corpos de água são estabelecidas pela legislação ambiental (BRASIL, 1997).

As Portarias de Enquadramento dos cursos d'água do Estado do Paraná classificam as águas de acordo com a Resolução Nº 20 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), de 18 de junho de 1986 e com a Resolução CONAMA 357/2005, as quais estabelecem a classificação das águas doces, salobras e salinas do Território Nacional, segundo seus usos preponderantes (BRASIL, 2005).

Segundo Portaria de Enquadramento dos cursos d'água do Estado do Paraná, o rio São Pedro está classificado pela Portaria N°19 da Superintendência dos Recursos Hídricos e Meio Ambiente (SUREHMA), de 12 de maio de 1992, a qual enquadra os cursos d'água da Bacia do Rio Ivaí. De acordo com esta Portaria, o rio São Pedro se relaciona entre todos os cursos d'água utilizados para abastecimento público e seus afluentes, desde suas nascentes até a seção de captação para abastecimento público, quando a área desta bacia de captação for menor ou igual a 50 Km², é o manancial de abastecimento público do município de Faxinal e se enquadra à Classe 1 (PARANÁ, 1992).

De acordo com a Resolução CONAMA 357/2005, as águas de Classe 1 são destinadas:

- a) ao abastecimento para consumo humano após tratamento simplificado;
- b) à proteção das comunidades aquáticas;
- c) à recreação de contato primário (natação, esqui aquático e mergulho);
- d) à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película;
- e) à proteção das comunidades aquáticas em Terras Indígenas.

A filosofia de enquadramento tem o objetivo de adequar os usos atuais e pretendidos das águas a um nível de qualidade desejado, de tal forma a compatibilizar as atividades antrópicas com a manutenção do equilíbrio ecológico aquático. Assim, o uso e ocupação dos solos do alto da bacia do rio São Pedro deve ser adequado aos usos preponderantes e manutenção da qualidade desses recursos hídricos.

2.3 QUALIDADE DAS ÁGUAS PARA CONSUMO HUMANO

A Portaria N° 2914 de 2011 do Ministério da Saúde, que substitui a Portaria 518 de 2004, dispõe sobre os procedimentos de controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Para os fins desta Portaria, são adotadas as seguintes definições:

I - água para consumo humano: água potável destinada à ingestão, preparação e produção de alimentos e à higiene pessoal, independentemente da sua origem;

II - água potável: água que atenda ao padrão de potabilidade estabelecido nesta Portaria e que não ofereça riscos à saúde.

Os padrões de potabilidade da água se referem a alguns parâmetros capazes de refletir, direta ou indiretamente, a presença de alguma substância ou microrganismo que possa comprometer a qualidade da água. Considerando sua salubridade, a água não deve conter substâncias químicas em concentrações tóxicas ou que possam se tornar nocivas à saúde humana pelo seu uso constante. Esteticamente, as exigências são quanto aos aspectos físicos e organolépticos que possam tornar a água repugnante ao consumidor (BRANCO; AZEVEDO; TUNDISI, 2006).

Segundo Branco et al. (2006), a concentração de diferentes substâncias químicas na água varia de 0,1 a 0,0001 mg/L e pode aumentar muito em função das atividades antrópicas. Algumas são importantes para manter os processos fisiológicos dos tecidos vivos e dos organismos. Os elementos manganês (Mn), zinco (Zn) e cobre (Cu), por exemplo, quando em concentrações muito baixas, atuam na regulação dos processos fisiológicos. Entretanto, em concentração elevada, podem ser tóxicos aos organismos e ao homem, principalmente após sua bioacumulação na rede alimentar.

Assim, quando o homem ingere diariamente água contaminada quimicamente ou a utiliza no preparo de seus alimentos, ainda que a substância esteja presente em quantidades muito pequenas, a exposição prolongada do organismo leva ao seu comprometimento.

Portanto, investigações sobre qualidade da água tornam-se imprescindíveis para se promover um uso e aproveitamento adequado dos recursos hídricos aliado à proteção da saúde humana.

2.4 IMPACTOS DAS ATIVIDADES HUMANAS NA QUALIDADE DAS ÁGUAS

A formação de grandes aglomerados urbanos e industriais, com crescente necessidade de água para o abastecimento doméstico e industrial, além

de irrigação e lazer, faz com que hoje, a quase totalidade das atividades humanas seja dependente da disponibilidade das águas continentais (ESTEVES, 1988).

No entanto, a qualidade das águas depende não só das condições geológicas, geomorfológicas e da cobertura vegetal da bacia de drenagem, mas também, do comportamento dos ecossistemas terrestres e das ações do homem.

As substâncias químicas liberadas pelos processos naturais e pelas diversas atividades antrópicas podem provocar a contaminação das águas superficiais e subterrâneas causando grandes impactos em toda a área de drenagem. As ações do homem que mais podem influenciar a qualidade da água são: o lançamento de cargas nos sistemas hídricos; a alteração do uso do solo rural e urbano e as modificações no sistema fluvial (TUCCI; HESPANHOL; CORDEIRO NETO, 2001).

Nas proximidades da cidade, os problemas estão associados às descargas de poluentes como: efluentes líquidos industriais e domésticos, chorumes provenientes de depósitos de lixo doméstico, descargas gasosas e de material particulado lançado na atmosfera pelas indústrias e veículos.

O uso inadequado do solo, com a presença de áreas urbanizadas muito próximas aos cursos d'água e ausência de estação de tratamento de esgoto, em que os efluentes são lançados em fossas sépticas, também aumenta o risco de contaminação da água de abastecimento público.

Na área rural, as operações agrícolas podem contribuir para a deterioração da qualidade da água através da liberação de diversos materiais: sedimentos, agrotóxicos, adubos animal (esterços), fertilizantes e outras fontes de matéria orgânica e inorgânica. Muitos desses poluentes atingem fontes superficiais e subterrâneas pelo escoamento generalizado e percolação e, portanto, são chamados de fontes "difusas" de poluição (FAO, 1996). Além disso, os cultivos agrícolas irrigados podem acarretar salinização de solos (TELLES; DOMINGUES, 2006).

A deterioração da qualidade das águas na área de estudo está associada, especialmente, ao uso intenso do solo rural e manejo agrícola que constantemente despejam substâncias tóxicas nos corpos d'água, podendo causar danos à saúde humana e animal. O aumento das concentrações dessas substâncias

nas águas é provocado, principalmente, pelo uso contínuo de diversos compostos químicos nos diferentes cultivos agrícolas dessa região.

2.5 IMPACTOS DAS ATIVIDADES AGRÍCOLAS NA QUALIDADE DAS ÁGUAS

O Relatório Mundial das Nações Unidas sobre o Desenvolvimento dos Recursos Hídricos indica que a agricultura responde por 70% da quantidade total de água utilizada pelo conjunto de atividades agrícolas, municipais e industriais. Devido à crescente demanda mundial por alimentos e energia (biocombustíveis), as estimativas de consumo de água para a agricultura preveem um aumento aproximado de 19% até 2050, que pode crescer ainda mais caso não melhore o rendimento dos cultivos e a eficiência da produção agrícola (WWAP, 2012).

Nesse contexto, o que se observa atualmente, é um aumento da produtividade agrícola por hectare, e conseqüentemente, crescimento do uso de produtos químicos nos campos agricultáveis. Na agricultura com fins comerciais, esses compostos são usados em grandes quantidades nas lavouras, podem causar poluição do solo e das águas dos rios, e ainda, intoxicar e até matar seres vivos nos ecossistemas (PEREIRA, 2004).

Alguns elementos como fósforo (P), sódio (Na), potássio (K), cálcio (Ca), magnésio (Mg), ferro (Fe), manganês (Mn), zinco (Zn), cobre (Cu), molibdênio (Mo) e ânions como cloreto, nitrato, bicarbonato e fosfato são indicadores de potencial influência das atividades agrícolas sobre a qualidade das águas. Isso se deve à presença destas substâncias em corretivos, fertilizantes e principalmente, em agrotóxicos.

A evolução da agricultura mundial ocorreu a partir dos anos 60, no período chamado “Revolução verde”, marcado pela intensa utilização de agrotóxicos em extensas áreas de monocultivos, culminando com o aumento da produção agrícola, porém, o uso excessivo destas substâncias resultou na contaminação de rios e águas subterrâneas (SILVA, 2007). Na década de 70, houve uma preocupação crescente na Europa sobre os aumentos de nitrogênio, fósforo e resíduos de pesticidas em águas superficiais e subterrâneas. A agricultura também é citada como uma das principais causas de poluição das águas subterrâneas nos Estados Unidos. Em 1992, 49 dos 50 estados identificaram o nitrato como principal

contaminante de águas subterrâneas, seguido pela categoria de pesticidas (FAO, 1996).

Uma vez que as relações tróficas nos ambientes aquáticos são moduladas pela disponibilidade de N e P, o enriquecimento dessas substâncias conduz a um fenômeno chamado eutrofização, o que favorece a proliferação exagerada de algas e plantas aquáticas e como consequência, pode haver redução da penetração da luz na água, alterando o ambiente subaquático, afetando a disponibilidade de oxigênio, culminando com morte de peixes e outros organismos (RESENDE, 2002).

Estudos mais recentes também revelam a deterioração das águas superficiais e subterrâneas causada pelo uso de produtos químicos nas atividades agrícolas. No Paquistão, o uso de agrotóxicos nas áreas de algodão provocou a contaminação de águas subterrâneas (TARIQ et al., 2007). Em Gana, a utilização de agroquímicos tem sido extremamente importante para o aumento do rendimento de culturas agrícolas. No entanto, o aumento do uso e exposição levou à deterioração ambiental, verificada pela presença de agrotóxicos persistentes, bioacumuláveis e tóxicos em água, peixe, legumes e fluídos humanos, havendo fortes indícios de que os acidentes de exposição aos pesticidas ocorreram devido à falta de conscientização sobre o uso seguro destes produtos (FIANKO et al., 2011).

No Brasil, foi a partir dos anos 70 que a utilização dos pesticidas ocorreu em larga escala, especialmente no Sul, nas monoculturas de soja, trigo e arroz. Em 1989, o consumo de agrotóxicos no Brasil atingiu 151,8 mil toneladas, sendo na época, o quinto maior mercado consumidor do mundo (CAMPANHOLA et al., 1998). Atualmente, com os crescentes índices de produção e produtividade no campo, o País é o maior mercado consumidor. Com relação à quantidade total de ingredientes ativos (i.a.), as culturas agrícolas nas quais mais se aplicam agrotóxicos são: soja, milho, e cana-de-açúcar. Outras culturas agrícolas, apesar de ocuparem áreas pouco extensas, destacam-se pelo uso intensivo de agrotóxicos por unidade de área cultivada, como a cultura de tomate, que consome 52,5 kg/ha de ingrediente ativo (SINDAG, 2013).

Dentre os estados brasileiros que mais consomem agrotóxicos, o Paraná utiliza 12 quilos de agrotóxico por hectare ao ano, enquanto a média brasileira de consumo é de 4 quilos/ha/ano. Pesquisa sobre intoxicações por

agrotóxicos no Norte Central Paranaense que agrega a Microrregião de Faxinal, concluíram que o uso de inseticidas foi provocador de 62,6% das intoxicações de 2002 a 2011, e de herbicidas foi de 26%, observando-se que esta predominância se dá pela grande utilização de inseticidas na agricultura dessa região (NEVES; BELLINI, 2013).

No entanto, o uso contínuo de agroquímicos em diferentes cultivos agrícolas tem determinado a existência de inúmeros pontos de contaminação dos recursos hídricos brasileiros. Nesse contexto, alguns pesquisadores avaliaram os níveis de resíduos de agrotóxicos sobre a qualidade dos mananciais no País (MARCHESAN et al., 2010; NIEWEGLOWSKI, 2006; FERRACINI et al., 2001; PASQUALETTO et al., 2001; ANDREOLI et al., 2000).

A Agência Nacional de Águas (ANA) tem divulgado informações disponíveis sobre qualidade das águas superficiais no Brasil utilizando dados das redes estaduais de monitoramento (ANA, 2012). Por outro lado, Ribeiro et al. (2007) relata que a identificação de áreas potencialmente contaminadas ainda é incipiente em nosso país, decorrente de uma histórica falta de políticas públicas para a gestão de águas subterrâneas acoplada ao desconhecimento da população e do governo sobre a importância dos aquíferos para o abastecimento público. O conhecimento brasileiro sobre os impactos na qualidade da água subterrânea encontra-se ainda em estágio inicial quando comparado com países como Estados Unidos, Canadá ou Alemanha.

Além disso, no Brasil, os valores de Limites Máximos de Resíduos (LMR) em água para alguns compostos orgânicos não foram estabelecidos. Assim, como citado por Mattos (2006), o monitoramento desses compostos poderá contribuir com os estudos que busquem a definição de limites máximos de resíduos (LMR) para águas de consumo humano e ainda, indicar a necessidade dos produtores adotarem práticas de agricultura sustentável, visando o uso seguro de agrotóxicos, o que determinará menores danos para a saúde e conservação dos recursos hídricos.

No alto da bacia do rio São Pedro, em razão da localização de atividades agrícolas próximas das margens de cursos de água e do manejo das lavouras de soja e milho (culturas de verão) em épocas chuvosas, o risco de contaminação das águas é potencializado em relação aos agroquímicos. Segundo

Marchesan et al. (2010), a facilidade de transporte que o agrotóxico tem do momento da aplicação até os cursos d'água associada à ocorrência de chuvas acima da normal em alguns períodos faz com que aumente a probabilidade de contaminação ambiental, pois estes são facilmente carregados com o movimento das águas.

Com relação à produção de tomate irrigado em estufas, técnica bastante praticada na região de Faxinal, a irrigação é feita por gotejo. Por meio desse sistema ocorrem aplicações de fertilizantes (fertirrigação), e pulverizações semanais de inseticidas e fungicidas, algumas vezes, sem critérios técnicos. Neste sentido, a proximidade das estufas em relação aos cursos d'água e a quantidade de ingredientes ativos utilizados para o controle das principais pragas nessa cultura, são aspectos importantes que, associados à precipitação pluvial e ao volume de água utilizado na irrigação, favorecem o transporte dessas substâncias químicas para os mananciais hídricos dessa bacia.

Além disso, devido ao alto valor econômico dos tomates durante a estação seca (julho, agosto), os agricultores realizam duas safras anuais, e com isso, tendem a aplicar regularmente para essa cultura, daí o aumento do volume de uso de agroquímicos no setor de horticultura nessa região, podendo causar deterioração dos recursos hídricos.

Por sua vez, a água consumida pela população de Faxinal é proveniente de fontes superficiais e subterrâneas do alto da bacia do rio São Pedro. Assim, o monitoramento de agroquímicos se constitui em ferramenta importante para a caracterização e o gerenciamento dos riscos ambientais decorrentes do uso desses produtos sobre a qualidade dos recursos hídricos em estudo.

Numa perspectiva futura, esse trabalho também poderá contribuir com os estudos que busquem a definição de limites de agroquímicos nas águas de consumo humano, além de indicar a necessidade dos agricultores reduzirem o número de aplicações de agrotóxicos que, conseqüentemente, determinará menores danos para a saúde e o meio ambiente.

2.6 PARÂMETROS QUE AFETAM A QUALIDADE DAS ÁGUAS PARA CONSUMO HUMANO

2.6.1 Compostos Orgânicos (Agrotóxicos)

Por eliminarem alguma forma de vida e atingirem de modo letal espécies não alvo, os agrotóxicos são considerados contaminantes aquáticos antrópicos graves (GRISOLIA, 2005). Para WHO (2013), agrotóxicos são

[...] compostos químicos utilizados para eliminar as pragas, incluindo insetos, roedores, fungos e plantas daninhas. Na saúde pública, são usados para eliminar vetores de doenças, como mosquitos, e na agricultura, para eliminar pragas que danificam as colheitas. Por sua natureza, são potencialmente tóxicos para outros organismos, incluindo os seres humanos, e por isto, devem ser utilizados com segurança e dispostos adequadamente.

Durante muitos anos a contaminação das águas subterrâneas por resíduos de agrotóxico foi considerada como improvável, com o perfil do solo atuando como um filtro purificador. No início dos anos 80, alguns compostos herbicidas, geralmente solúveis em água e cada vez mais usados que os organoclorados, começaram a ser detectados em águas superficiais e subterrâneas. Nesse contexto, esse novo cenário contribuiu para que políticas públicas fossem desenvolvidas a fim de reduzir a contaminação de águas superficiais e subterrâneas, e dessa forma, foram impostos limites regulatórios para controlar a quantidade de resíduos dessas substâncias presentes na água potável (HAMILTON et al., 2003).

No Brasil, a Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde define valores de referência para monitorar os teores de resíduos de substâncias orgânicas e inorgânicas que representam riscos à saúde humana. Nessa pesquisa, os padrões para substâncias químicas analisadas como parâmetros de qualidade das águas superficiais e subterrâneas para fins de abastecimento público estão dispostos nesta legislação.

O quadro 1 sintetiza os riscos que estas substâncias químicas oferecem à saúde humana e o conjunto de limites reportados na legislação vigente a fim de comparar os resultados da pesquisa com os padrões legais. Os compostos estão listados de acordo com suas respectivas classes de uso e grupos químicos.

Quadro 1 – Lista dos compostos orgânicos, indicando sua classe de uso, grupo químico, efeitos à saúde humana e Valor Máximo Permitido.

Composto	Classe de uso	Grupo químico	Efeitos à saúde humana	VMP ¹ (µ/L)
Atrazina	Herbicida	Triazina	Pode causar coma, colapso circulatório, hemorragia gástrica e insuficiência renal.	2
Buprofezina	Inseticida	Tiadiazina	Não existem informações disponíveis.	NC ²
Carbofurano	Inseticida	Carbamato	Pode causar degeneração testicular; Pode ser fatal se ingerido, inalado ou absorvido através da pele.	7
Clorpirifós	Inseticida	Organofosforados	Altamente tóxico por ingestão; Alguns estudos indicam dificuldades de aprendizagem em crianças.	30
Cloranil	Fungicida	Quinona	Levemente tóxico ao fígado e rim.	NC
Endossulfan	Inseticida	Organoclorados	Potencial mutagênico; Altamente tóxico.	20
Fluazifope-p-butílico	Herbicida	Ariloxifenoxipropionatos	Nocivo se inalado ou ingerido; Sensibilidade da pele; Tóxico ao rim, baço e fígado; Pode causar catarata.	NC
Flubendiamida	Inseticida	Benzeno dicarboxamida	Não existem informações disponíveis.	NC
Lactofen	Herbicida	Éter Difenil	Levemente tóxico a todas as vias de exposição; Pode causar reação alérgica.	NC
Lambda-cialotrina	Inseticida	Piretróide	Nocivo se ingerido, inalado ou em contato com a pele; Tóxico ao sistema imunológico e ã ireoide em indivíduos suscetíveis.	NC
Molinato	Herbicida	Tiocarbamato	Pode causar náuseas, vômitos e diarreia se ingerido e insuficiência respiratória por inalação.	6
Propanil	Herbicida	Anilida	Tóxico ao fígado, rim, baço e testículos.	NC
Simazina	Herbicida	Triazina	Pode causar dermatite, tremores, convulsões, paralisia, cianose, respiração desacelerada e diarreia.	2
Teflubenzuron	Inseticida	Benzoilureia	Não existem informações disponíveis.	NC
Trifluralina	Herbicida	Dinitroanilina	Tóxico ao sangue, fígado e rim; Sensibilidade da pele e dificuldade respiratória.	20
Zeta-cipermetrina	Inseticida	Piretróide	Não existem informações disponíveis.	NC

Notas: (1) Valor Máximo Permitido pela Portaria 2914/2011; (2) Não consta.

Fonte: IUPAC (2013); BRASIL (2011).

2.6.1.1 Fontes potenciais de contaminação

A fim de identificar as fontes potenciais de contaminação dos recursos hídricos pela agricultura na região do Cerrado, Oliveira-Filho e Werneck Lima (2002) sugerem relacionar os parâmetros de qualidade da água com as atividades agrícolas dessa localidade. Seguindo esse pressuposto, buscou-se nesse trabalho, relacionar os compostos químicos pesquisados com os principais cultivos agrícolas implantados na bacia em estudo (Quadro 2).

Quadro 2 – Lista dos compostos orgânicos e os cultivos agrícolas para quais são registrados.

Composto	Descrição do composto(1)	Cultivos agrícolas(2)(3)
Atrazina	Herbicida do grupo químico das triazinas, utilizado com recomendações permitidas restritas em pré e pós-emergência para controlar ervas daninhas de folhas largas e gramíneas.	Milho
Buprofezina	Inseticida do grupo tiadiazina utilizado para o controle da mosca-branca.	Soja, tomate
Carbofurano	Inseticida e nematocida utilizado para o tratamento de solo.	Milho, tomate, trigo
Cloranil	Fungicida obsoleto utilizado no tratamento de semente, que antigamente era usado para controlar uma série de doenças, incluindo míldio.	Milho
Clorpirifós	Inseticida e acaricida organofosforado usado para controlar insetos incluindo Coleópteros, Dípteros e Lepidópteros.	Milho, soja, tomate, trigo
Endossulfan	Inseticida e acaricida utilizado para controlar insetos mastigadores.	Soja
Fluazifop-p-butílico	Herbicida utilizado em pós-emergência para controlar culturas de folhas estreitas, principalmente cereais voluntários e gramíneas.	Soja
Flubendiamida	Inseticida de amplo espectro utilizado para o controle de lepidópteros, em culturas anuais e perenes.	Milho, soja, tomate
Lactofen	Herbicida usado para o controle pós-emergente de plantas daninhas de folhas largas.	Soja
Lambda-cialotrina	Inseticida de contato usado para controlar um amplo espectro de pragas, incluindo pulgões, trípes e besouros.	Milho, soja, tomate, trigo
Molinato	Herbicida usado para controlar a germinação de plantas daninhas de folhas largas e gramíneas.	Arroz
Propanil	Herbicida utilizado em pós-emergência para o controle de folhas largas e gramíneas anuais.	Arroz, trigo
Simazina	Herbicida de ação no solo, usado para controlar gramíneas anuais e plantas daninhas de folhas largas em germinação.	Milho
Teflubenzuron	Inseticida utilizado para controlar uma variedade de pragas, incluindo Lepidópteros, Coleópteros e Dípteros.	Milho, soja, tomate
Trifluralina	Herbicida utilizado em pré-emergência (incorporado ao solo) para controlar gramíneas anuais e plantas daninhas de folhas largas, em diversas culturas.	Milho, soja, tomate
Zeta-cipermetrina	Inseticida usado para controlar besouros, pulgões e lepidópteros em uma variedade de culturas.	Milho, soja, tomate, trigo

Fonte: IUPAC (1) (2013); AGROFIT - MAPA (2) (2013); EXTOTNET (3) (1996).

2.6.1.2 Agrotóxicos – aspectos legais

Com a revisão constitucional de 1988, aumentou a necessidade de avaliar impactos ambientais, bem como realizar planejamento ambiental e recuperar áreas degradadas. Decorrente dessa nova fase da legislação brasileira foi promulgada em 1989 a Lei dos Agrotóxicos (Lei nº 7.802/1989), que com as alterações trazidas pela Lei nº 9.974/2000 e o Decreto nº 4.074/2002, dispõem sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins e outras providências.

Para efeitos da Lei nº 9.974/2000 e Decreto nº 4.074/2002, agrotóxicos e afins são

[...] produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou plantadas, e de outros ecossistemas e de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como as substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento.

De acordo com esta lei, os agrotóxicos só poderão ser produzidos, exportados, importados, comercializados e utilizados, se previamente registrados em órgão federal, de acordo com as diretrizes e exigências dos órgãos federais responsáveis pelos setores da saúde, do meio ambiente e da agricultura (BRASIL, 2000).

A legislação estabelece que havendo a necessidade de utilização de agrotóxicos, estes devem ser prescritos por profissional técnico responsável e que a receita agrônômica seja entregue no comércio onde o produto foi adquirido, bem como a embalagem vazia seja devolvida em centrais de recolhimento, posteriormente à utilização pelo agricultor.

Além da comercialização, deve se observar as técnicas recomendadas na aplicação de agrotóxicos (quantidade a ser aplicada e o momento adequado da pulverização), de modo a não prejudicar o meio ambiente ao redor, em especial os recursos hídricos, visto que os resíduos de pesticidas percorrem longas distâncias e se instalam na cadeia alimentar, afetando, portanto, humanos e outras espécies locais muito distantes de onde foram aplicados (LUCCHESI, 2005).

O Decreto nº 4.074/2002 conceitua resíduo como “substância ou mistura de substâncias remanescentes ou existentes em alimentos ou no meio ambiente decorrente do uso ou da presença de agrotóxicos e afins, inclusive, quaisquer derivados específicos, tais como produtos de conversão e de degradação, metabólitos, produtos de reação e impurezas, consideradas toxicológica e ambientalmente importantes”. Neste âmbito, cabe ao Ministério da Saúde, estabelecer as diretrizes que tratam especificamente dos aspectos de proteção à saúde, como a fixação de limites máximos de resíduos dos agrotóxicos em água potável (Portaria 2914/2011).

A referida norma ainda trata das informações referentes à saúde e aos cuidados a serem tomados que deverão constar no rótulo dos produtos, tais

como: necessidade de uso de equipamentos de proteção individual e informações relativas aos cuidados com a saúde humana (primeiros socorros, tratamento médico de emergência, antídoto, e telefones do Centro de Informações Toxicológicas da região e da empresa, e pictogramas).

2.6.2 Elementos Químicos Inorgânicos e Nitrato

A água conduz muitos constituintes químicos que são facilmente absorvidos pelas células humanas. Muitos são benéficos e essenciais à vida (Ca, K, Mg, Fe, etc.), outros (F, Se, Mo, Cr) propiciam benefício ou toxicidade dependendo das respectivas concentrações na água potável, porém o As, Pb, Hg e o Cd não desempenham papéis fisiológicos conhecidos, exercendo toxicidade, especialmente sobre os sistemas renal e nervoso (FRIZZO, 2006).

Muitas dessas substâncias são encontradas na composição de fertilizantes utilizados na agricultura (CARVALHO, 2006). De acordo com o Decreto 4954/2004, fertilizante é substância mineral ou orgânica, natural ou sintética, fornecedora de um ou mais nutrientes às plantas, dividindo-os conforme sua origem e complexidade. Os elementos são identificados como macronutrientes primários (N, P, K), macronutrientes secundários (Ca, Mg, S) e micronutrientes (B, Co, Fe, Mn, Mo, Zn, Cu). Entretanto, os fertilizantes se constituem também em importantes fontes de contaminação ambiental (BRASIL, 2004).

Os elementos inorgânicos foram descritos no Quadro 3, identificando-se suas fontes de contaminação natural e antrópica, bem como seus efeitos benéficos e maléficos à saúde humana, seguindo a classificação proposta por Walker et al. (1997 apud FIGUEIREDO, 2000), e analisada em Araújo e Pinese (2006); Corcória (2012), observando as leis vigentes no país para monitoramento da qualidade da água potável. Este quadro foi modificado contemplando os elementos químicos analisados neste trabalho.

Quadro 3 – Lista dos elementos químicos inorgânicos analisados.

(Continua)

Composto	Fontes Naturais	Fontes Antrópicas	Benefícios à saúde humana	Malefícios à saúde humana	VMP ¹
Elementos essenciais à vida, ao crescimento e à reprodução de animais e vegetais.					
Magnésio (Mg)	Rochas ultramáficas, carbonatadas como: magnesita, biotita, granda, hornblenda, clorita, alanita e olivina (4).	É usado em calcários agrícolas empregados como corretivos da acidez e neutralização do alumínio trocável dos solos (8).	Importante para vida animal e vegetal. No corpo humano tem a função de converter o açúcar em energia além de ser necessário para o bom funcionamento dos nervos e músculos (1), (3).	Sua deficiência causa nervosismo e tremores e seu excesso é maléfico para a saúde humana provocando distúrbios intestinais. É tóxico e cancerígeno (1), (6).	NC ²

Quadro 3 – Lista dos elementos químicos inorgânicos analisados.

(Continua)

Elementos necessários em nível de traços					
Ferro (Fe)	Rochas sedimentares; argilas, folhelhos e grauvacas (4).	Pode ser adicionado por meio do escoamento superficial contaminado pelo aumento da atividade industrial, o uso excessivo de fertilizantes, a aplicação de lodo de esgoto e a disposição de resíduos sólidos sobre superfícies (7).	Necessário em nível de traços. Reações Bioquímicas essenciais ao funcionamento do organismo humano. É parte da hemoglobina e complexos enzimáticos necessários a geração de energia e ao sistema imunológico (3).	Sua deficiência provoca anemia e prejudica absorção de outros metais, se concentra no fígado e baço. Seu excesso provoca anemia falciforme, disfunção da absorção intestinal, hemacromatose hereditária e o aparecimento de doenças cardíacas e diabetes (3), (5).	0,3 mg/L
Cobre (Cu)	Rochas magmáticas básicas; basaltos e gabros (4).	Proveniente dos efluentes e lodos de esgoto, incluindo as excretas de humanos, da corrosão de tubulações de cobre nas redes hidráulicas domésticas e da adição direta pela agricultura, como fertilizante, algicida e suplemento alimentar (7).	Necessário em nível de traços. Está envolvido com uma variedade de reações metabólicas como utilização de oxigênio celular e energia. Também age na síntese de proteínas complexas do esqueleto, vasos sanguíneos e sistema nervoso e também relacionado ao mecanismo de resistência as doenças (2), (3).	Sua deficiência provoca anemia, diminuição de glóbulos brancos, diminuição das defesas imunológicas, desenvolvimento anormal dos ossos, osteoporose, degeneração progressiva cerebral e cardiovascular. Sua absorção excessiva provoca doença de Wilson, desordem neurológica e psiquiátrica, danos no fígado, nos rins, nervos e ossos e perda de glóbulos vermelhos (3)	2 mg/L
Manganês (Mn)	Rochas sedimentares; folhelhos, grauvacas e rochas carbonáticas (4).	É proveniente de resíduo doméstico, energia elétrica, mineração, refinamento de aço e ferro e metais não ferrosos, processos de manufatura de metais, agentes químicos e papel, sedimentação da atmosfera e depósito de resíduo de esgoto. Também está presente na composição de fertilizantes fosfatados, calcário e esterco, utilizados na agricultura (7).	Necessário em nível de traços. Essenciais para todos os organismos. Promove crescimento, desenvolvimento e funções celulares, em ossos e cartilagens além de participar das reações enzimáticas ativas nos metabolismos (3).	Sua falta pode provocar crescimento prejudicial de cabelos e unhas, dermatite, epilepsia e hipocolesterolemia. Seu excesso pode causar câncer, malformações congênitas e se aspirado ao pulmão pode causar doenças neurológicas (loucura mangânica) (2), (5).	0,1 mg/L
Zinco (Zn)	Rochas ígneas; magnetita e rochas sedimentares; rochas carbonatadas, grauvacas e folhelhos (4).	Lixo de indústrias químicas, esgoto doméstico e escoamento superficial dos solos contendo zinco podem transportar esse elemento para as águas (7).	Necessário em nível de traços. Desempenha papel importante nas atividades enzimáticas, metabolismo do ácido nucléico, síntese de proteínas, manutenção da estrutura e função das membranas, atividade hormonal, reprodução e maturidade sexual (2), (3).	Sua deficiência provoca retardamento de crescimento, síndrome de Down, problemas de pele, dificuldade de cicatrização de feridas e falhas reprodutivas. Seu excesso influencia na absorção do Cu, vômito, febre, diarreia e letargia (2), (3), (5), (6).	5 mg/L
Cromo (Cr)	Rochas magmáticas; gabros e granitos (4).	As principais fontes estão associadas às operações de galvanoplastia, indústrias de tingimento de couro e manufatura de tecidos. Está presente nos fertilizantes nitrogenados, fosfatados e superfosfatados (7).	Necessário em nível de traços. É um nutriente essencial, que potencializa a ação da insulina e assim influencia o metabolismo de carboidratos, lipídeos e proteínas (2), (3).	Está associado ao câncer respiratório. Além disso, sua deficiência induz ao diabetes, perda de peso e neuropatia e seu excesso provoca intolerância severa à glicose, perda de peso, encefalopatia metabólica e falhas renais (2).	0,05 mg/L
Níquel (Ni)	Rochas sedimentares; folhelhos, grauvacas, Orto arenitos e calcários (4).	Pode ser introduzido por remoção a partir da deposição atmosférica, erosão dos solos e rochas, lixo municipal e descargas industriais (7).	Necessário em nível de traços. Essencial às plantas, talvez também a animais (3).	Associado ao câncer respiratório, irritação gastrointestinal, dermatite e as malformações congênitas (3).	0,07 mg/L

Quadro 3 – Lista dos elementos químicos inorgânicos analisados.

(Conclusão)

Elementos necessários em nível de ultratraços					
Alumínio (Al)	Gabros, granitos e mica-xistos (4).	Fabricação de utensílios domésticos e industriais e materiais de construção (4). Ocorre de forma natural nas águas, mas podem aumentar em águas superficiais através do contato com a superfície, da afluência tributária, das nascentes profundas, dos efluentes industriais e municipais e por deposição atmosférica (7).	Necessário em nível de ultratraços (3).	Seu excesso pode reduzir assimilação de fosfato e flúor, provocar a osteomalacia e prejudicar a função renal. Foi detectado nas células cerebrais de pacientes com mal de Alzheimer (2), (4).	0,2 mg/L
Elementos altamente tóxicos para os seres humanos					
Chumbo (Pb)	Rochas sedimentares, feldspatos, micas, folhelhos (4).	Dentre as fontes mais importantes, destacam-se as operações de produção e processamento do metal e as indústrias de ferro e aço. O escoamento superficial urbano e a deposição atmosférica também são fontes indiretas de chumbo em ambientes aquáticos (7).	Não essenciais (3).	Altamente tóxico para humanos. Sua absorção provoca câncer, comprometimento dos rins, fígado e coração, danos ao sistema nervoso, decréscimo dos glóbulos vermelhos, cegueira, baixo QI, anemia e retardamento mental (2).	0,01 mg/L
Mercurio (Hg)	Associado com Atividade vulcânica e fontes termais alcalinas. Jazidas de Cinábrio e metacinnabarita (3).	As fontes de contaminação antrópicas mais relevantes são os combustíveis fósseis, principalmente petróleo e a disposição do lixo, podendo ser encontrado também, na composição de fungicidas (7).	Não essenciais (3).	Altamente tóxicos para humanos (metilado). Bloqueia a atividade enzimática e seus efeitos são o comprometimento do sistema nervoso central, ataxia, insanidade, deficiência de visão e audição, sonolência e coma. Ainda provoca dor de estômago, diarreia, tremores, depressão, ansiedade, gosto de metal na boca, dentes moles com inflamação e sangramento nas gengivas, insônia, falhas de memória e fraqueza muscular, nervosismo, mudanças de humor, agressividade, dificuldade de prestar atenção e até demência (2), (3).	0,001 mg/L
Cádmio (Cd)	Rochas básicas, vulcanismo, fundição do Zn, Pb ou Cu e o tabaco (4).	Pode adentrar nos sistemas aquáticos por erosão do solo e da camada de rocha viva, efluentes industriais, vazamentos de aterros e pelo uso de lodos de esgoto e fertilizantes fosfatados na agricultura (7).	Em quantidades extremamente pequenas atuam como estimulantes do metabolismo (3).	Altamente tóxicos para humanos. Impede a ação do Zn no organismo humano causando deficiências renais, doenças respiratórias, doença nos ossos, deformidade congênita e cancerígeno (doença itai-itai) (2), (3).	0,005 mg/L
Nitrato (NO ₃)	Nitrato ou azotato é um sal formado pela ação do ácido nítrico (HNO ₃), sobre óxidos metálicos (4).	Os compostos de nitrogênio são comumente usados em fertilizantes, que são as maiores fontes de poluição das águas superficiais e subterrâneas, mas também pode ser proveniente de efluentes domésticos (9).	Não essenciais (3)	Existem dois principais problemas de saúde: a ligação entre nitrato e metemoglobinemia infantil, também conhecida como síndrome do bebê azul, e os cânceres do aparelho digestivo (10).	10 mg/L

Notas: (1) Valor Máximo Permitido (Portaria 2914/2011); (2) Não Consta.

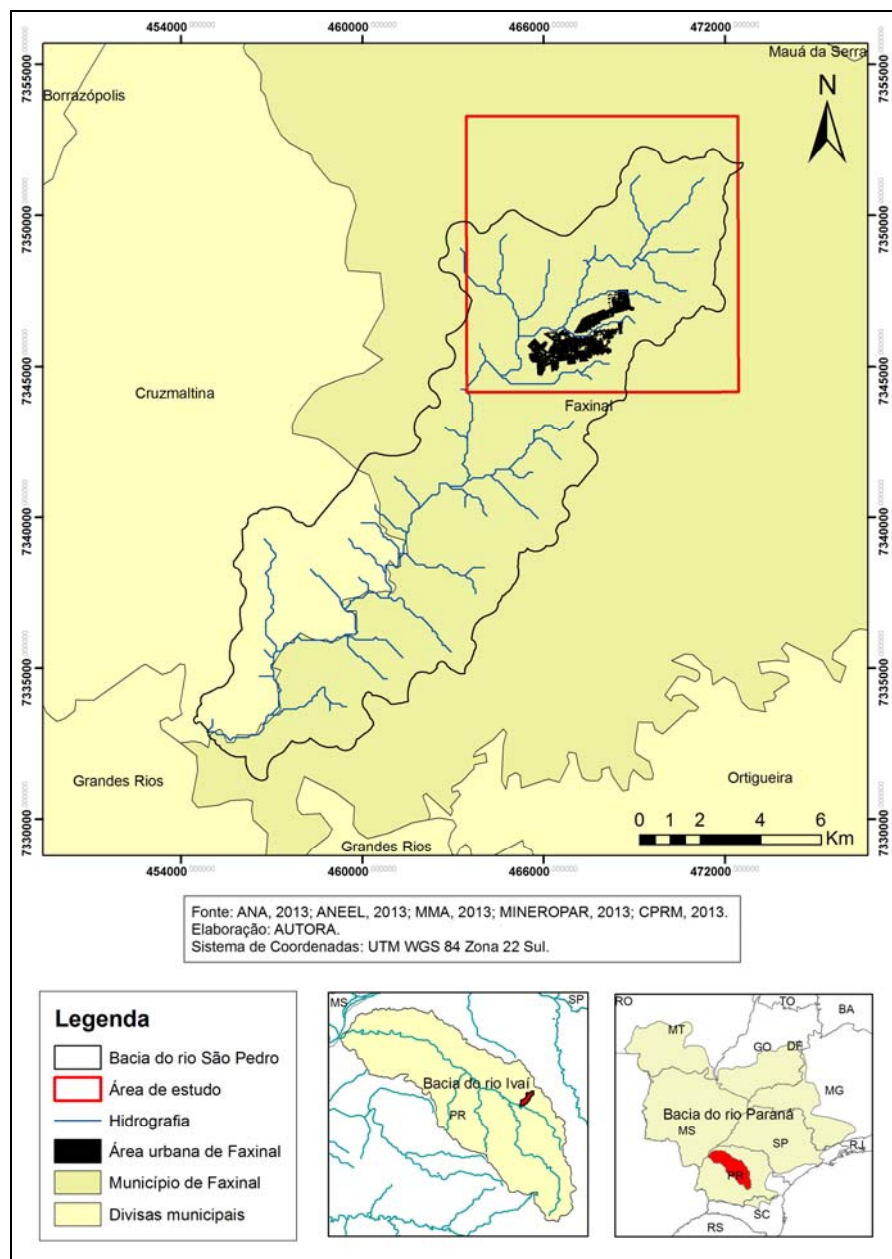
Fontes: (1) Santos (1997); (2) OMS (1998); (3) Figueiredo (2000); (4) Mineropar (2001); (5) Vaz e Lima (2003); (6) Combs Jr (2005); (7) Azevedo e Chasin (2003); (8) Licht (2001); (9) Frizzo (2006); (10) Powlson et al. (2008). Modificado de: Araújo e Pinese (2006); Corcovia (2012).

3 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

3.1 LOCALIZAÇÃO

A área de estudo compreende o alto da bacia hidrográfica do rio São Pedro, localizada no município de Faxinal, entre as coordenadas UTM N-S 7346277 e 7351365, e UTM E-W 465897 e 471654, Zona 22 (Figura 1).

Figura 1 – Mapa de localização da área de estudo.



A bacia hidrográfica do rio São Pedro é componente da bacia do rio Ivaí, que por sua vez, é integrante da bacia hidrográfica do rio Paraná. A área desta bacia é de aproximadamente 350 km², com montante posicionada no município de Faxinal (PR), e jusante no rio Alonzo, localizado no município de Grandes Rios. Seu canal principal está representado pelo rio São Pedro, cujas nascentes encontram-se localizadas no Terceiro Planalto Paranaense, atravessando as escarpas da Serra Geral (FORTES; OLIVEIRA; VOLKMER, 2010).

O município de Faxinal possui uma área total de 715,945 km² e população de 16.314 habitantes (IBGE, 2010). O abastecimento de água para consumo dessa população é realizado por captação em fontes superficiais do rio São Pedro e por fontes subterrâneas provenientes de poços do Sistema Aquífero Guarani (SAG). Este município não possui estação de tratamento de esgoto, e os seus efluentes são lançados em fossas sépticas, o que aumenta o risco de contaminação da água de abastecimento público nesta região.

3.2 ASPECTOS GEOLÓGICOS

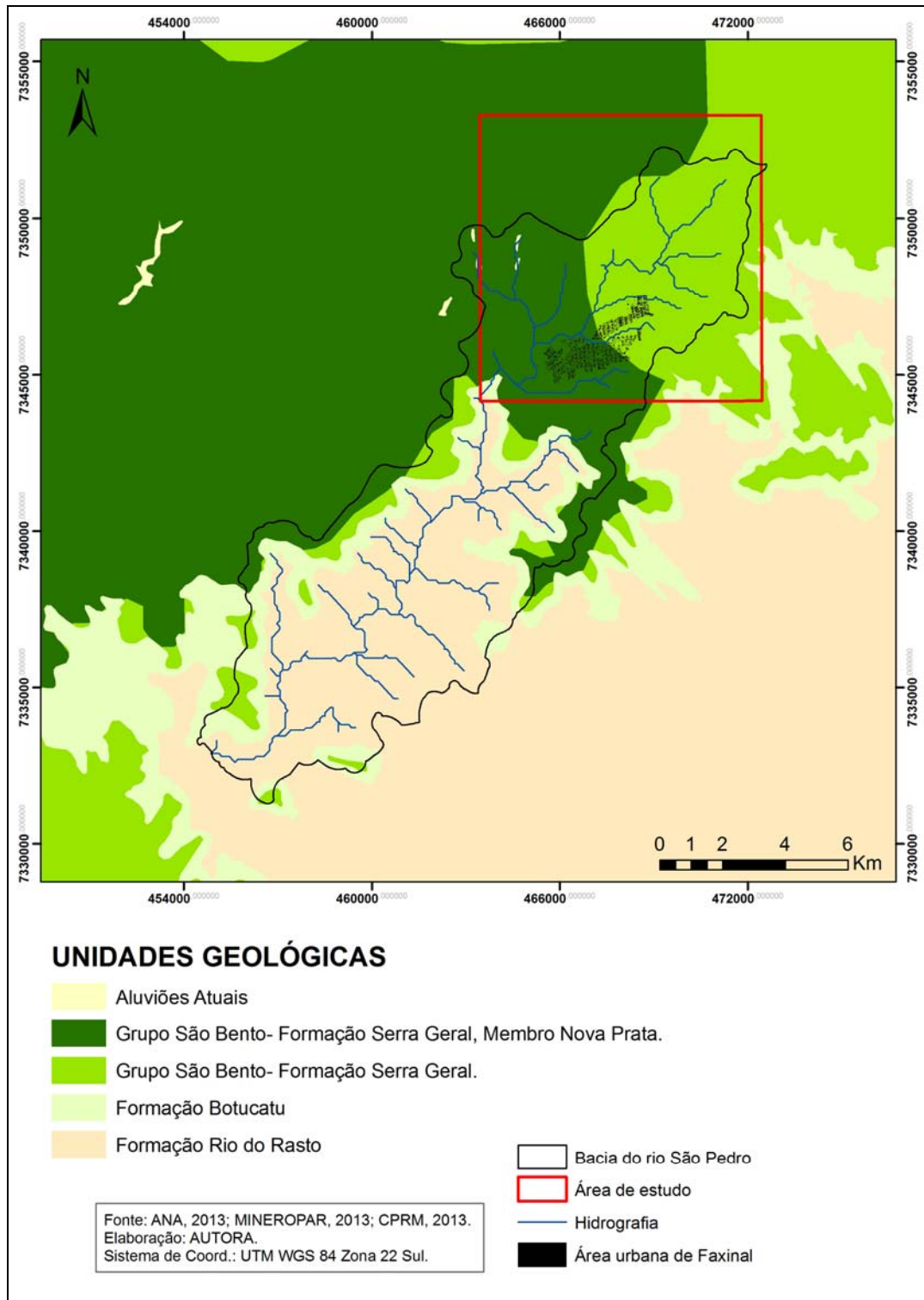
O relevo e as macroestruturas geológicas paranaenses se enquadram da seguinte maneira: Partindo de uma compartimentação geomorfológica, temos cinco grandes compartimentos (indo de Leste a Oeste): Planície Litorânea, Serra do Mar, Primeiro, Segundo e Terceiro Planalto. Alguns autores colocam que a Serra do Mar seria o limite entre o 1º Planalto com a Planície Litorânea.

De acordo com Maack (2012), os planaltos paranaenses formam extensas superfícies com inclinação para oeste em consequência do mergulho das camadas da Bacia Sedimentar do Paraná. A área de estudo se encontra na transição entre o Segundo e Terceiro Planalto Paranaense, limitados pela “escarpa triássico-jurássica”, conhecida no Paraná por Serra da Boa Esperança.

A Figura 2 representa o contexto geológico regional da área de estudo, o qual compreende as seguintes Unidades Geológicas:

- Formação Rio do Rastro - Cobertura Sedimentar Paleozoica;
- Formação Botucatu, Formação Serra Geral e Membro Nova Prata - Cobertura Sedimentar e Vulcânica Mesozoica.

Figura 2 – Mapa das unidades geológicas da área de estudo.



- **Formação Rio do Rastro**

Compreende os membros Morro Pelado e Serrinha. O Membro Morro Pelado, depositado em ambiente fluvial e de planície deltáica, contém siltitos e argilitos avermelhados e arenitos finos intercalados. O Membro Serrinha, desenvolvido em ambiente de frente deltáica e planície de marés, contém siltitos e arenitos esverdeados muito finos, micríticos e calcarenitos (MINEROPAR, 2001).

- **Formação Botucatu**

A formação Botucatu é constituída por arenitos quartzosos de granulação fina a média, coloração vermelha, rósea ou amarelo-clara, bem selecionados, maduros e localmente feldspáticos (ROSA FILHO et al., 2011).

- **Formação Serra Geral e Membro Nova Prata**

A Formação Serra Geral (Jurássico Superior e Cretáceo Inferior), é predominantemente fissural, tem uma área de 1,1 milhão de km² e constitui-se como capa protetora do Guarani sendo composta por extensos derrames de rochas ígneas vulcânicas, predominando basaltos toleíticos e andesitos basálticos. A Formação Serra Geral Membro Nova Prata é formada por rochas ígneas, variando de básicas a ácidas, compreendendo basaltos pórfiros, dacitos, riódacitos e riolitos (MINEROPAR, 2001).

3.3 ASPECTOS HIDROGEOLÓGICOS

3.3.1 Sistema Aquífero Serra Geral (SASG)

Considerando os aspectos hidrogeológicos, o Sistema Aquífero Serra Geral (SASG), devido às suas características litológicas, não possui porosidade e permeabilidade primárias. Assim sendo, para o armazenamento e condução da água, devem ocorrer descontinuidades físicas na rocha, de forma a constituir um meio aquífero fisicamente heterogêneo e anisotrópico (REBOUÇAS,

1978), que se caracteriza por uma condutividade hidráulica muito variável, complexa e de difícil avaliação, característica de um sistema aquífero fraturado (FRAGA, 1986, 1992).

Conforme estudos realizados nesse contexto, Fraga (1986, 1992), Rosa Filho et al. (1987), Celligoi (1994) determinam que a tipologia característica para a água presente nas rochas basálticas é bicarbonatada cálcica, relacionada com a mineralogia e natureza química dessas rochas. Os dois primeiros autores admitem que a composição bicarbonatada sódica de algumas águas de poços neste ambiente, se deve à mistura com as águas de aquíferos subjacentes, a exemplo do aquífero Guarani.

3.3.2 Sistema Aquífero Guarani (SAG)

O SAG é um aquífero sedimentar primário e de extensão regional, considerado um dos maiores reservatórios de água subterrânea do mundo, estendendo-se por 1.195.500 km². De maneira geral, suas águas são de boa qualidade para o consumo humano e outros usos (IRITANI; EZAKI, 2009). O Paraná, que possui 65,9% do seu território sobre o Aquífero Guarani, caracteriza-se por ser um estado tradicionalmente agrícola, responsável por 23% da produção total de grãos do país. O maior uso do SAG neste estado é no setor doméstico (BOSCARDIN BORGUETTI et al., 2011).

As águas subterrâneas de abastecimento público monitoradas na bacia em estudo são provenientes de poços do SAG, subjacentes aos basaltos do aquífero Serra Geral. A Formação Serra Geral, predominantemente fissural, constitui-se como capa protetora do Aquífero Guarani.

Na área da pesquisa, o SAG é do tipo semiconfinado, ou seja, aquele que se encontra limitado no topo por camadas cuja permeabilidade é menor do que a do aquífero em si. O fluxo preferencial da água se dá ao longo da camada aquífera. Secundariamente, esse fluxo se dá através das camadas semiconfinantes, à medida que haja uma diferença de pressão hidrostática entre a camada aquífera e as camadas subjacentes. Zonas de fratura ou falhas geológicas poderão constituir-se em pontos de fuga ou recarga da água da camada confinada (BOSCARDIN

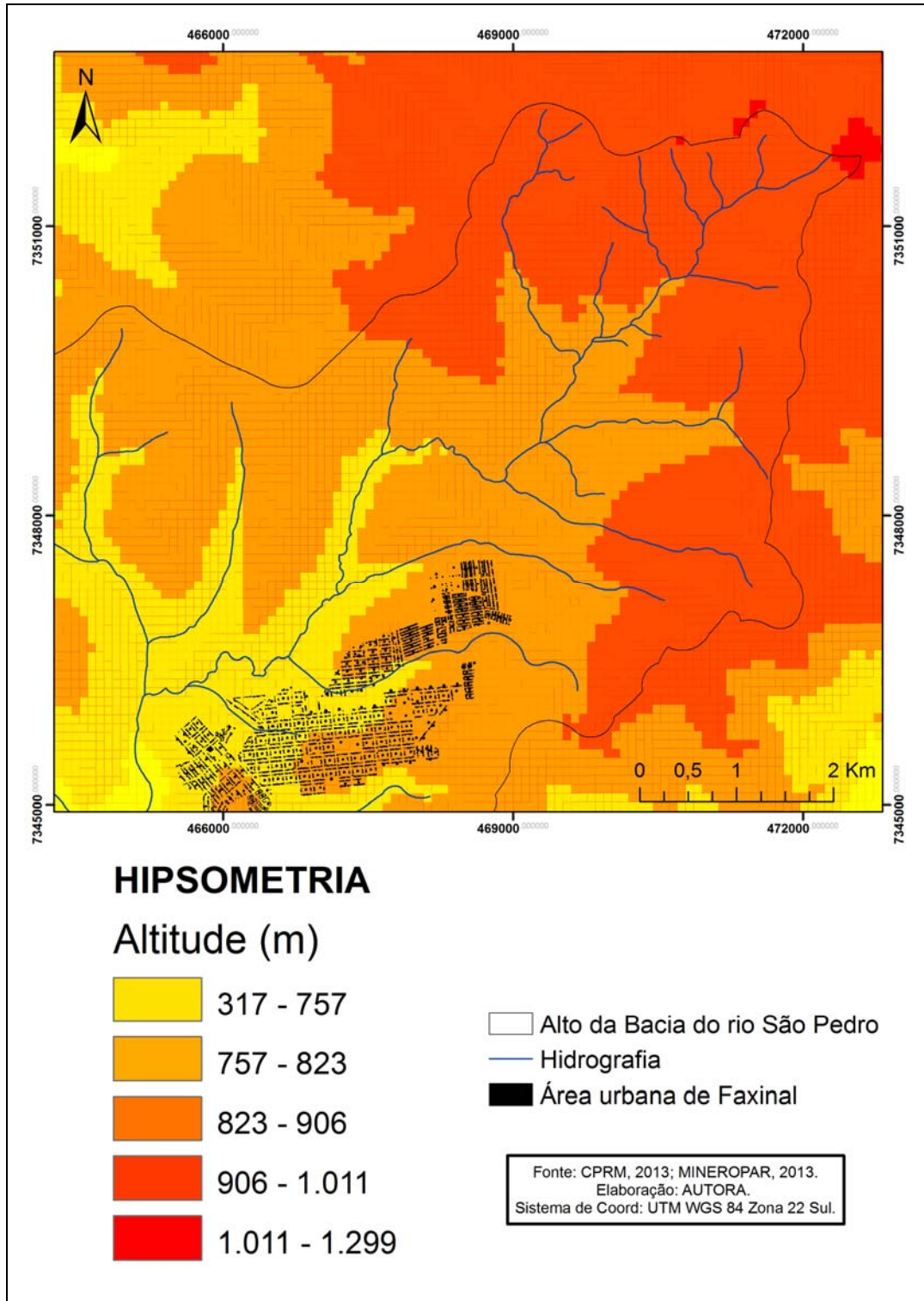
BORGHETTI et al., 2011). O aquífero Guarani insere-se nas formações Piramboia e Botucatu, de idades Triássica e Jurássico-cretácea, respectivamente.

3.4 GEOMORFOLOGIA

O segundo planalto declina suavemente como encosta para W, SW e NW até a base da escarpa triássico-jurássica do terceiro planalto, denominada Serra da Boa Esperança, ou Serra Geral, entre 740 e 800 metros. Nas proximidades da escarpa aparecem mesetas isoladas e cadeias de mesetas com restos de sedimentos triássicos, diques, *sills* e capas de rochas eruptivas básicas do vulcanismo gondwânico, como testemunhos da antiga extensão da capa de rochas mesozoicas mais para leste (MAACK, 2012).

O município de Faxinal está localizado, no compartimento Serra Geral Norte, onde os derrames vesiculares são mais espessos e com um maior capeamento do solo, associados a um relevo suave (MANIERI, 2010). De acordo com a Figura 3, a área de estudo está inserida no Planalto de Londrina, situada no Terceiro Planalto Paranaense, apresenta dissecação média. A classe de declividade predominante é menor que 12%. Em relação ao relevo apresenta gradiente de 820 metros com altitudes variando entre 360 (mínima) e 1.180 (máxima) m. s. n. m. As formas predominantes são topos alongados, vertentes convexas e vales em “V”, modeladas em rochas da Formação Serra Geral (OKA-FIORI et al., 2006).

Figura 3 – Mapa hipsométrico da área de estudo.



3.5 HIDROGRAFIA

A Bacia Hidrográfica do Paraná é a terceira mais extensa do Brasil, com uma área de aproximadamente 880 mil km², cerca de 10% do território brasileiro, compreendendo áreas dos estados de São Paulo, Paraná, Mato Grosso do Sul, Minas Gerais, Goiás, Santa Catarina e do Distrito Federal (ANA, 2012).

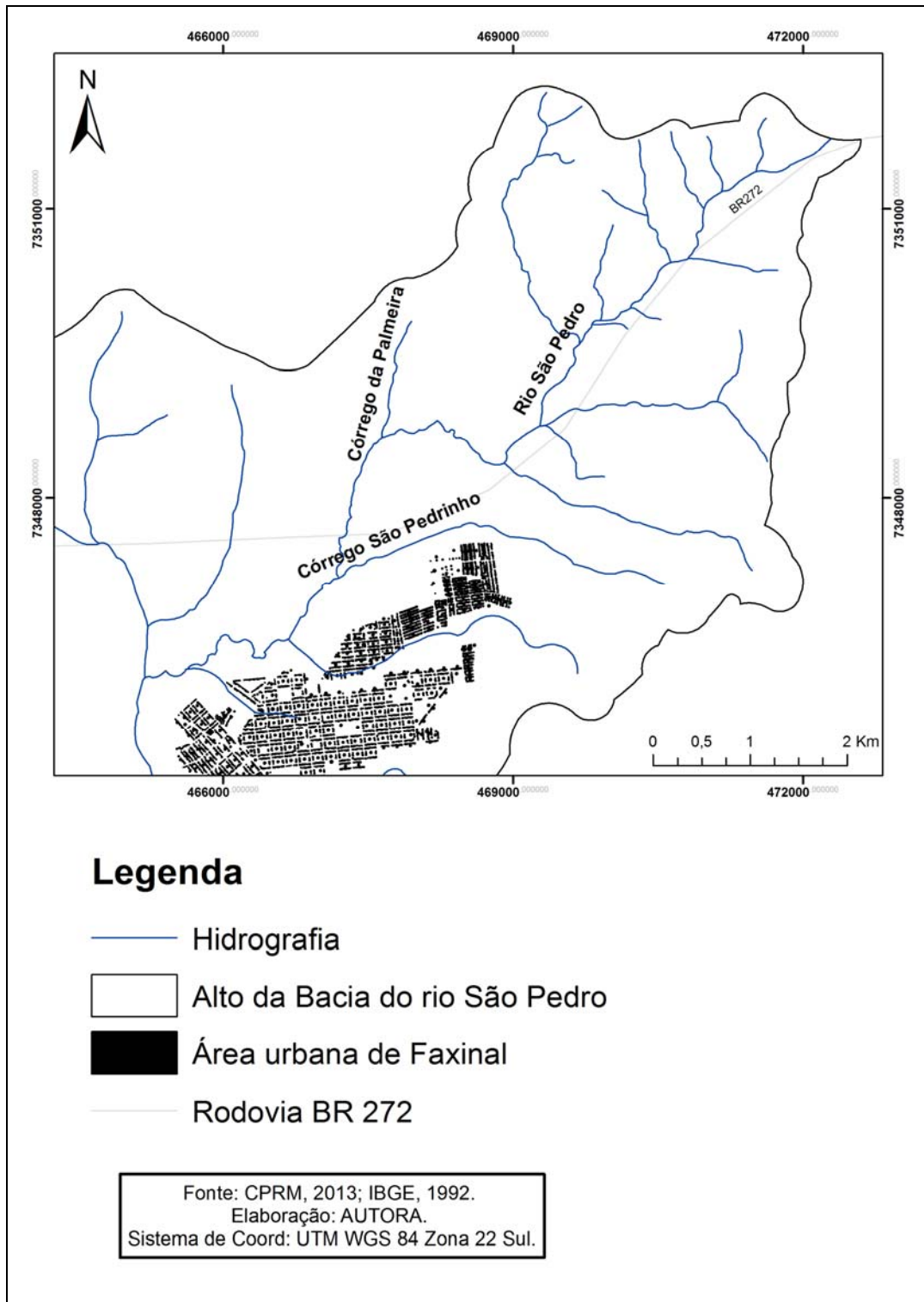
No Estado do Paraná, os rios paranaenses são predominantemente de planaltos, com grande potencial hidráulico, chegando a ter declividade amplitudinal entre 700 a 900 metros. Segundo seu potencial hidráulico, as bacias mais importantes são as que correspondem aos rios Iguaçu, Tibagi, Ivaí e Piquiri.

A bacia do rio São Pedro, afluente da bacia do rio Ivaí, apresenta um formato alongado de direção aproximada N40°E, tendo seu canal principal representado pelo rio São Pedro, desde o Terceiro Planalto Paranaense até a confluência com o rio Alonzo, uma extensão de 46,65 km (MANIERI, 2010).

No alto da bacia (área de estudo), o rio São Pedro possui uma extensão de aproximadamente 6 km, desde sua primeira nascente localizada nas coordenadas UTM 0471655 E-W e 7351354 N-S até a captação da Sanepar nas coordenadas UTM 0466722 E-W e 73465334 N-S. Dentre os principais afluentes que compõem sua rede de drenagem, se destacam o Córrego da Palmeira, com aproximadamente 3 km de extensão e o Córrego São Pedrinho, com aproximadamente 4 km (Figura 4), onde neste último localiza-se a nascente utilizada pela Sanepar para captação e abastecimento de água da população de Faxinal.

As nascentes dos principais afluentes do São Pedro desenvolvem anfiteatros rasos que emprestam uma morfologia do tipo “cabeça de palito de fósforo”, típico dos modelados de dissecação em rochas basálticas (MANIERI, 2010). Um tipo de nascente que chama a atenção pela excentricidade geomorfológica são os rios e ribeirões que se originam no alto da Serra Geral, Terceiro Planalto, apresentando drenagem condicionada pelo controle estrutural, principalmente pelos lineamentos de diáclases e fraturas. Esses cursos d’água atravessam as escarpas basálticas através de vales suspensos que chegam a dezenas de metros, a exemplo da Cachoeira do São Pedro (COUTO et al., 2011).

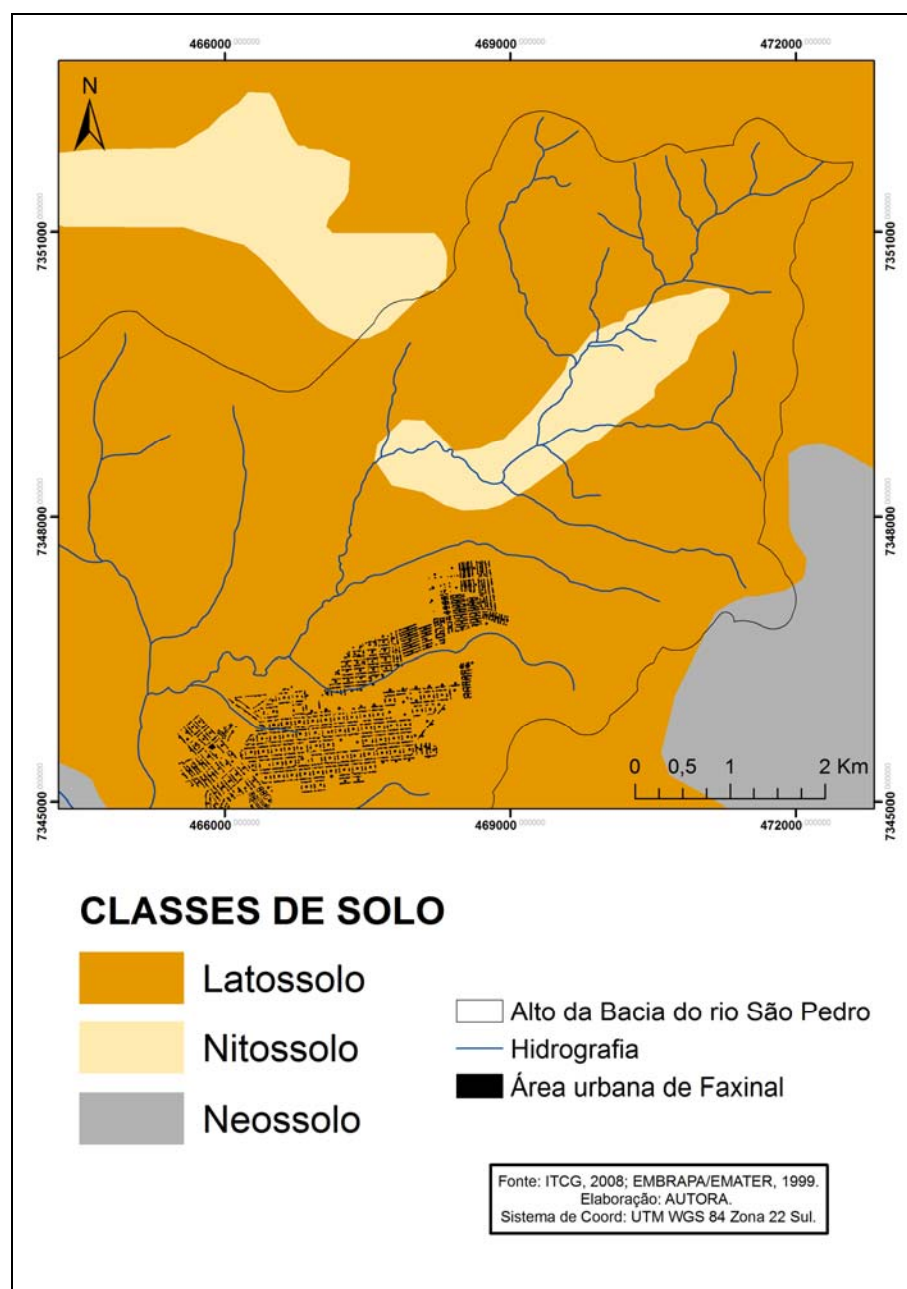
Figura 4 – Mapa da hidrografia da área de estudo.



3.6 SOLOS

Conforme Figura 5, os solos predominantes no alto da bacia do rio São Pedro são Latossolos e Nitossolos, desenvolvidos sobre litologia basáltica. Os Latossolos consistem em solos profundos e bem drenados de coloração avermelhada. Os Nitossolos apresentam uma distribuição local na área de estudo, com desenvolvimento associado ao ambiente de planície fluvial (ITCG, 2008).

Figura 5 – Mapa das classes de solo da área de estudo.



A definição geral da tipologia dos solos acima mencionados foi conceituada pelo Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SBCS) elaborado pela Embrapa (2006):

O Latossolo constitui-se de material mineral, com horizonte B latossólico imediatamente abaixo de qualquer um dos tipos de horizonte diagnóstico superficial, exceto hístico. São solos com avançado estágio de intemperização, muito evoluídos, como resultado das transformações no material constitutivo. Este tipo de solo se apresenta virtualmente destituído de minerais primários e secundários menos resistentes ao intemperismo, e têm capacidade de troca de cátions da fração argila baixa. Variam de fortemente a bem drenados, embora ocorram em cores pálidas, de drenagem moderada ou até mesmo imperfeitamente drenada, indicativa de formação com grau de gleização.

O nitossolo compreende solos de material mineral, com horizonte B nítico, textura argilosa ou muito argilosa (teores de argila maiores que 350 g/kg de solo a partir do horizonte A), estrutura em blocos subangulares ou angulares, ou prismática, de grau moderado ou forte, com cerosidade expressiva na superfície dos agregados. São, geralmente, moderadamente ácidos a ácidos, com argila de atividade baixa ou com caráter alítico.

Segundo Bering e Santos (2008), a região em questão apresenta solos de média e/ou alta fertilidade, tais como Latossolos e Nitossolos, como antecipado.

Latossolos - Para a agricultura, suas características, tais como boa profundidade, relevo quase plano, ausência de pedras, grande porosidade, boa drenagem e permeabilidade fazem com que sejam os mais utilizados na produção rural. Embora geralmente sejam de baixa fertilidade, as práticas de adubação e correção do solo, realizadas pelos produtores rurais, os tornam muito produtivos.

Nitossolos - Para a agricultura são, em sua maioria, de boa fertilidade, embora possam ocorrer em relevos mais acidentados que prejudicam a mecanização dos solos ou aumentam o risco de erosão.

3.7 VEGETAÇÃO

A formação vegetal predominante na bacia em estudo é a Floresta Ombrófila Densa Montana, que pode apresentar aspectos diferenciados quanto ao

porte e a biodiversidade, conforme seu desenvolvimento sobre solos evoluídos sobre rochas efusivas ou sedimentares (MANIERI, 2010).

Este revestimento florestal pode ser encontrado na faixa de altitudes entre 500 e 1.500 metros, onde a estrutura é mantida até próximo ao cume dos relevos dissecados. A estrutura florestal do dossel é uniforme, com aproximadamente 20 metros de altura, constituída por espécies relativamente finas com casca grossa e rugosa, folhas miúdas e de consistência semelhante ao couro, ocorrendo também regeneração natural do estrato arbóreo.

Na testa da escarpa triássico-jurássica, a vegetação é composta por mata de araucária e por mata virgem pluvial-subtropical, com ilhas de araucária. A formação araucária constitui uma parte especial da mata pluvial-subtropical, cujo desenvolvimento se relaciona intimamente à altitude. No Paraná, seu limite inferior normal de crescimento é registrado em 500 metros (MAACK, 2012).

3.8 ASPECTOS CLIMÁTICOS

A distribuição espacial dos climas no alto da bacia consiste na predominância de clima temperado, com tipologia Cfb, disposto na área do Terceiro Planalto Paranaense, em áreas com altitudes entre 880 metros e declividade de 8 a 13%, desenvolve em colinas retilíneas e alongadas. Somente uma pequena porção de Cfa é observada no alto da bacia, associada à declividade entre 13-25% e a uma restrita planície aluvial (MANIERI, 2010).

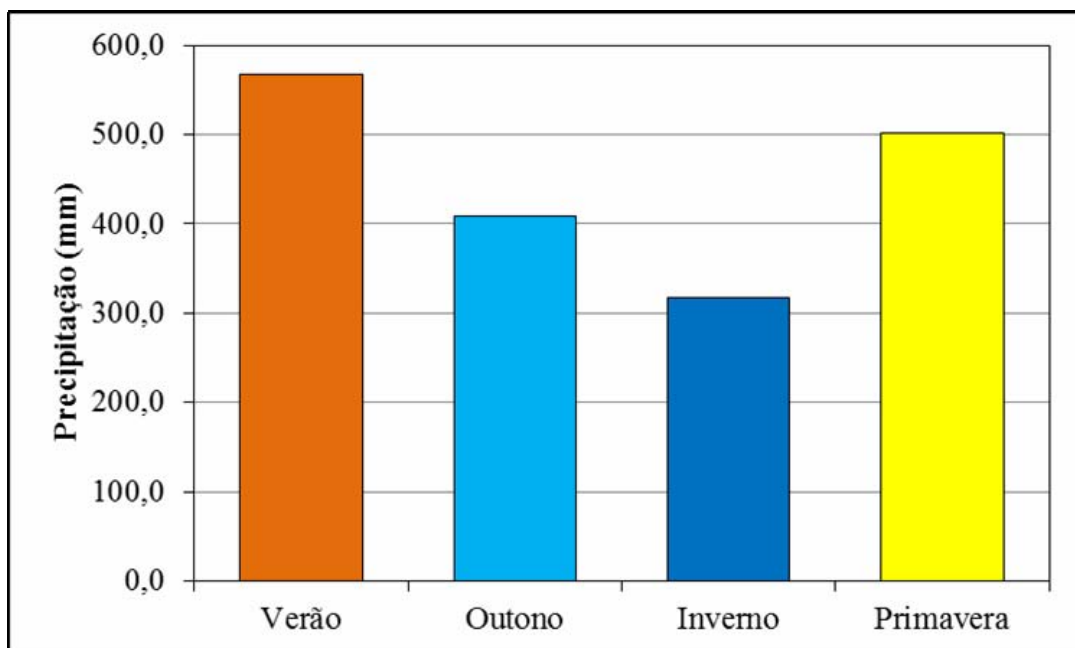
De acordo com a proposta de classificação climática para o Estado do Paraná baseada em Koppen (CAVIGLIONE et al., 2000), os climas Cfa e Cfb possuem as seguintes características:

- **Clima Cfa – Clima tropical:** temperatura média no mês mais frio inferior a 18°C (mesotérmico) e temperatura média no mês mais quente acima de 22°C, com verões quentes, geadas pouco frequentes e tendência de concentração de chuvas nos meses de verão, contudo sem estação seca definida.
- **Clima Cfb – Clima temperado:** temperatura média no mês mais frio abaixo de 18° C (mesotérmico), com verões frescos, temperatura média no mês mais quente abaixo de 22° C e sem estação seca definida.

3.9 TOTAIS PLUVIOMÉTRICOS

A média anual de precipitação em Faxinal é de 1796,4 mm (1976 a 2004), com os maiores valores de chuva ocorrendo durante o verão, correspondendo a 31,6% do total anual, seguido pela primavera com 28%, outono com 22,7% e inverno com apenas 17,7%. Conforme Figura 6, a análise sazonal de precipitação demonstra que o inverno é o período mais seco na bacia hidrográfica do rio São Pedro (JUSTUS; ELY; CELLIGOI, 2012).

Figura 6 – Distribuição da precipitação sazonal no período de 1976 a 2004 em Faxinal (PR).

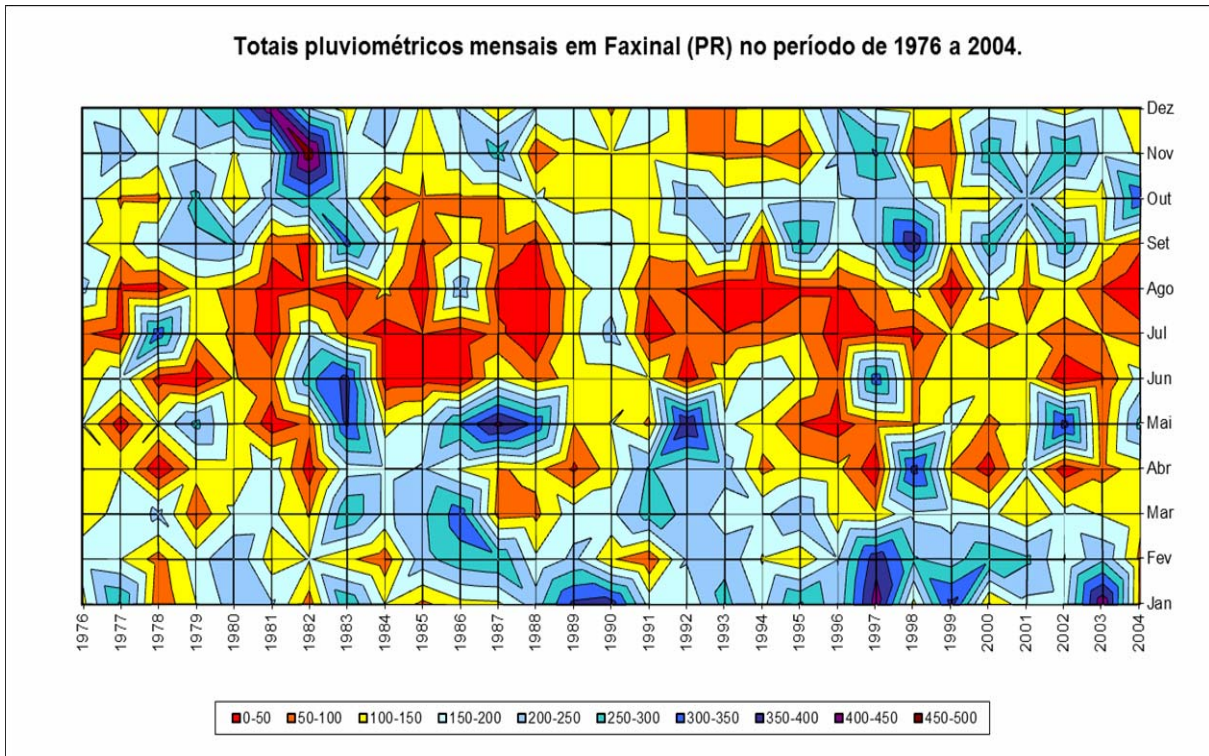


Fonte: ANA (2012).

Contudo, o trimestre mais seco para Faxinal corresponde aos meses de junho, julho e agosto com valores pluviométricos de 116,4, 80,1 e 71,3 mm, respectivamente. Este trimestre também apresenta os menores totais de dias com chuva em todo o ano, com destaque para agosto que apresenta menor ocorrência de dias com chuva, sendo o mês mais seco do ano, conforme demonstra o Painel Têmporo-Espacial representado na Figura 7.

De acordo com a análise pluviométrica mensal, a melhor época para realização da coleta das amostras de água em época de seca, ocorre nos meses de julho e agosto, durante o inverno, período em que ocorre redução dos valores de chuva (JUSTUS; ELY; CELLIGOI, 2012).

Figura 7 – Painel tempo-espacial da precipitação mensal em Faxinal (PR).



Fonte: ANA (2012).

No ano de 2013, os totais pluviométricos mensais, em virtude de ser a estação mais próxima da área de estudo, foram obtidos da estação meteorológica do Instituto Tecnológico SIMEPAR localizada no município de Apucarana. Os dados de precipitação mostraram que agosto também apresentou a menor ocorrência de chuva, correspondendo ao mês mais seco neste período, com precipitação acumulada de 3,8 mm, enquanto fevereiro foi o mês mais chuvoso, com 412,8 mm.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Nesta pesquisa, foram utilizados os seguintes materiais:

4.1.1 Materiais de Laboratório

- Luvas de silicone;
- Pipeta;
- Água deionizada;
- Ácido nítrico;
- Metanol;
- Ácido acético;
- Água ultrapura;
- Capela;
- Kitasato e câmara de vácuo;
- Membrana em ester de celulose, 0,22 μm , 47 mm, branca, lisa
- Tubos Falcon de 50 ml;

4.1.2 Materiais de Campo

- GPS de navegação da marca Garmin;
- Máquina fotográfica;
- Medidor multiparâmetros Multi Water Quality Checker - série u-50 (Horiba);
- Frascos de polietileno identificados e lavados com água deionizada;
- Frascos de vidro com capacidade de 1 litro, tampas plásticas e papel alumínio;
- Caixas de isopor com gelo.

4.1.3 Imagens e *Softwares*

- Imagem de satélite atualizada do Google Earth;
- Imagens de radar SRTM;
- Carta topográfica do IBGE na escala 1:50000 (Folha Rio Bom MI-2784-3);
- *Softwares* ArcGIS 9.0 (ArcCatalog e ArcMap);
- *Shapefiles* do limite do município de Faxinal e das divisas municipais;
- *Shapefile* das drenagens, unidades geológicas, topografia e uso do solo do Paraná;
- Base cartográfica da área urbana de Faxinal em arquivo DXF, obtida na prefeitura de Faxinal.

4.2 MÉTODOS E TÉCNICAS ANALÍTICAS

4.2.1 Trabalho de Campo

Para amostragem, 38 pontos foram criteriosamente identificados em águas superficiais e subterrâneas do alto da Bacia do rio São Pedro, observando as proximidades dos ambientes aquáticos com as áreas agricultáveis e urbanas dessa região, e verificando as coordenadas UTM dos pontos selecionados com GPS de navegação da marca Garmin, conforme Tabela 1.

Além disso, foram apontadas áreas com a presença ou ausência de cobertura vegetal florestal, denominada Área de Preservação Permanente (APP), visto que a escassez da cobertura vegetal florestal, numa área com consideráveis índices de chuva resultam em intensa perda de solo, compactação, impermeabilização, queda dos níveis de fertilidade e conseqüentemente da produção, principalmente a agrícola (STIPP; MENDONÇA, 2010).

Tabela 1 – Coordenadas dos pontos de amostragem e atividades no entorno.

Pontos amost.	Coordenadas UTM		Altitude	Natureza da amostra	APP ¹	Atividades no entorno (verão)
	X	Y				
1	471654	7351365	955	nascente	sim	Silvicultura, milho
2	470867	7350688	913	rio	não	Pastagem, milho
3	471011	7350450	917	rio	sim	Milho, soja
4	470482	7349799	901	nascente	sim	Milho, soja
5	470470	7349801	901	nascente	sim	Milho, soja
6	470252	7349993	881	rio	sim	Milho, soja
7	470143	7349702	884	nascente	sim	Milho, soja
8	469797	7348945	840	nascente	sim	Milho, soja
9	469794	7348975	846	rio	sim	Milho, tomate
10	469615	7348474	840	nascente	pouca	Tomate, soja
11	469527	7348560	835	rio	sim	Tomate, soja
12	469539	7348572	832	nascente	sim	Tomate, soja
13	469289	7348184	836	rio	sim	Tomate, indústria
14	470929	7347699	953	represa	pouca	Milho, soja
15	470481	7347132	922	nascente	sim	Milho, soja
16	469244	7348732	837	rio	sim	Tomate, soja
17	469083	7350271	877	represa	pouca	Milho, soja
18	467519	7347326	803	rio	não	Tomate, soja
19	467647	7347332	803	poço profundo	não	Tomate, avicultura, cidade
20	467701	7347251	818	poço raso	não	Tomate, avicultura, cidade
21	468222	7347641	834	rio	sim	Tomate, soja, indústria
22	468571	7348485	824	rio	sim	Milho, soja
23	468974	7351308	938	nascente	sim	Milho, soja
24	469223	7351552	936	nascente	sim	Milho, soja
25	469266	7351531	938	rio	sim	Milho, soja
26	467257	7347704	812	poço profundo	não	Milho, soja
27	467272	7347694	807	rio	sim	Milho, soja
28	469579	7347339	863	rio	não	Tomate, soja, avicultura
29	467821	7346395	805	rio	não	Cidade
30	469023	7346679	854	nascente	sim	Pastagem
31	466716	7346471	773	rio	sim	Soja, pastagem, cidade
32	466725	7346535	779	rio	sim	Milho, soja, cidade
33	466753	7346492	773	poço profundo	não	Milho, soja, cidade
34	465088	7346065	766	poço profundo	não	Milho, soja, cidade
35	465128	7345971	760	rio	não	Milho, soja, cidade
36	465810	7346261	753	rio	pouca	Milho, soja, cidade
37	465888	7346331	760	rio	pouca	Milho, soja, cidade
38	465897	7346277	766	poço profundo	não	Milho, soja, cidade

Nota: (1) Área de Preservação Permanente.

4.2.2 Coleta das Amostras

As amostras foram coletadas em fevereiro de 2013 (estação chuvosa) e em agosto de 2013 (estação seca). O Nitrato e os compostos orgânicos foram analisados apenas na estação seca, observando que o período de amostragem coincidiu com a estação de cultivo das culturas do trigo e do tomate, com agroquímicos sendo aplicados.

A água coletada para análise dos compostos orgânicos e do Nitrogênio foi armazenada em frascos de vidro na cor âmbar, com capacidade de 1

litro, papel alumínio e tampa plástica. Previamente à amostragem, os frascos foram lavados 2 vezes com metanol e 3 vezes com acetato de etila (em razão da maioria dos contaminantes serem solúveis nesses dois reagentes), e novamente enxaguados com água ultrapura. No momento da coleta, os frascos foram ambientalizados com a água do local, seguindo os procedimentos do Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras (CETESB, 2011).

Após o término da amostragem, os frascos foram acondicionados em caixas de isopor com gelo e transportados imediatamente para o Laboratório de Pesquisas Hidrogeológicas (LPH), da Universidade Federal do Paraná (UFPR), em Curitiba - PR, para realização das devidas análises químicas.

No procedimento de coleta de água para análise das substâncias inorgânicas, seguiu-se a metodologia proposta por Souza (1997), retirando-se a água em frascos de polietileno devidamente identificados e previamente lavados com água deionizada para descontaminação. A fim de se evitar interferências nos resultados, os frascos foram enxaguados cinco vezes com a água a ser analisada no momento da coleta. Posteriormente, as amostras de água foram filtradas no Laboratório de Bioquímica da UEL e enviadas para serem analisadas no Laboratório de Apoio a Pesquisas Agropecuárias (LAPA), da UEL.

4.2.3 Pontos de Amostragem

Em campo, foram coletadas 32 amostras de água do rio São Pedro e seus afluentes, 5 amostras em poços tubulares profundos e 1 amostra em poço raso. De acordo com informações disponibilizadas pela Sanepar (2013), os pontos representativos do sistema de abastecimento público de Faxinal são os seguintes:

- Ponto 15: Nascente que conduz sua água por gravidade até a Estação de Tratamento de Água, com vazão de outorga de 18 m³/h para regime de operação de 24 horas/dia, que dependendo da pluviosidade, pode variar durante o ano de 1 m³/h a 50 m³/h.
- Ponto 32: Manancial superficial Rio São Pedro: provém do Rio São Pedro. Sua vazão de outorga é de 126 m³/h para regime de operação de 24 horas/dia e a vazão explorada em 2012 foi de 140 m³/h com média de 16,5 horas/dia.

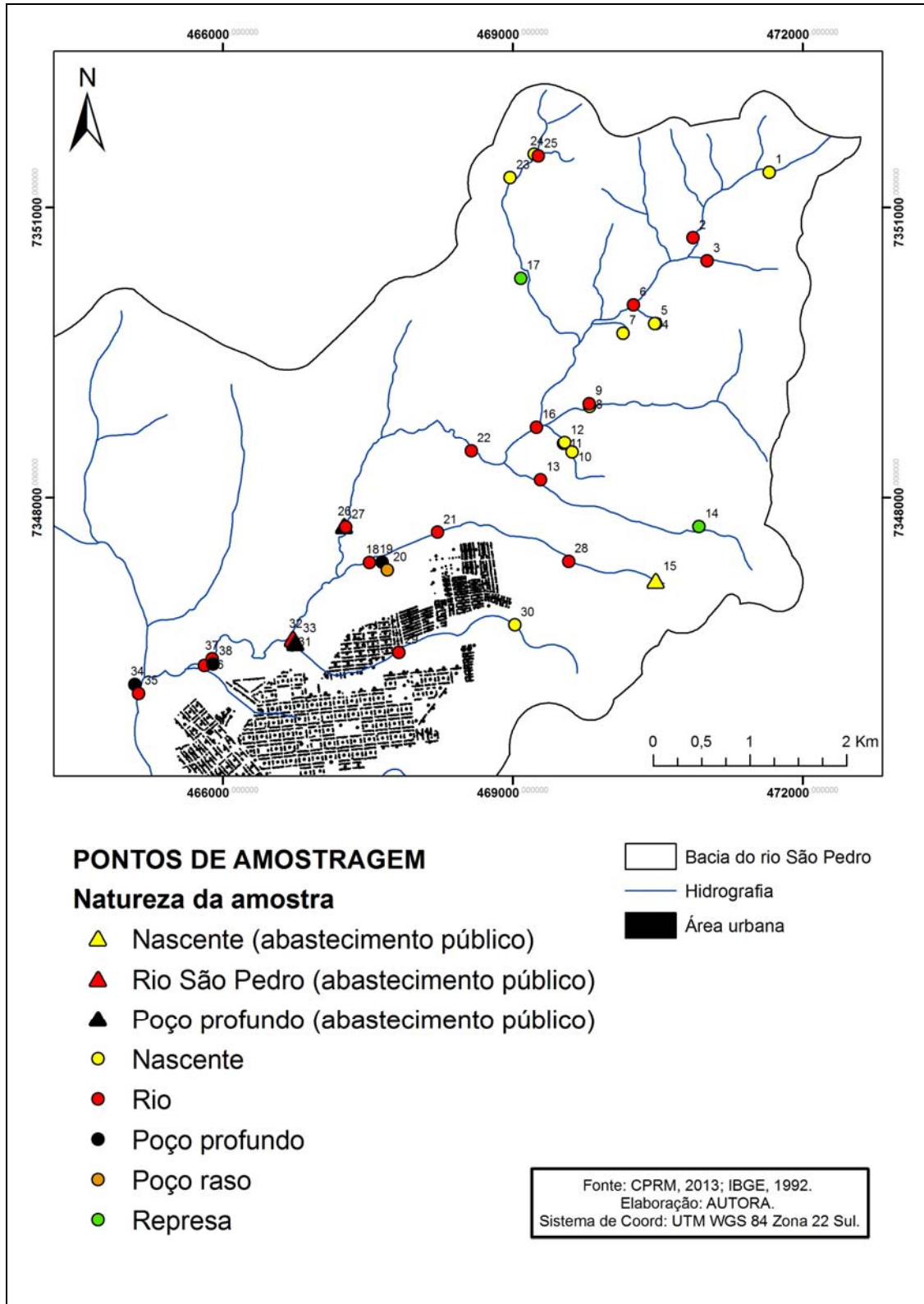
- Ponto 26: poço tubular profundo com 275 metros de profundidade, com vazão de 100,00 m³/h para 20 horas de funcionamento.
- Ponto 33: poço tubular profundo com 285 metros de profundidade, com vazão de 80,00 m³/h para 20 horas de funcionamento.

As amostras dos pontos 26 e 33 foram coletadas em poços tubulares profundos do Sistema Aquífero Guarani (SAG), operados pela Companhia de Saneamento do Paraná (SANEPAR), empresa responsável pelo abastecimento público do município em questão. Estes poços entraram em operação em fevereiro de 2013, e com sua operacionalização concluída, o manancial rio São Pedro será usado somente como emergencial, sendo a Estação de Tratamento de Água desativada, servindo somente como reservatório (SANEPAR, 2013).

Outros quatro poços representados pelos pontos 19, 20, 34 e 38, localizados nas proximidades da área urbana na área de estudo, são empregados para o abastecimento de água em propriedades particulares, para consumo humano e animal, e irrigação de hortaliças.

As coletas de água nos pontos 29, 30, 31, 35, 36 e 37 ocorreram em águas superficiais localizadas abaixo do ponto de captação da estação de tratamento de água e nas proximidades da zona urbana, enquanto os outros pontos estão localizados acima do ponto de captação e próximos às culturas agrícolas cultivadas nessa região (Figura 8).

Figura 8 – Mapa de localização dos pontos amostrados na área de estudo.



4.2.4 Parâmetros Analisados

Considerando que muitos dos agroquímicos como agrotóxicos e fertilizantes contêm em sua composição elementos químicos como Ca, Mg, Al, Cu, Mn e Zn (LICHT, 2001), numa primeira abordagem desta pesquisa, optou-se por analisar elementos químicos (estação chuvosa). Os elementos analisados foram: Mg, Fe, Cu, Mn, Zn, Cr, Ni, Al, Pb, Hg e Cd.

Num segundo período de amostragem (estação seca), realizou-se a análise dos mesmos parâmetros determinados na estação chuvosa, juntamente com a análise de Nitrato (NO_3^-) e de compostos orgânicos, quais são: Atrazina, Buprofezina, Carbofurano, Cloranil, Clorpirifós, Endosulfan, Fluazifop-p-butyl, Flubendiamida, Lactofen, Lambda-cialotrina, Molinato, Propanil, Simazina, Teflubenzuron, Trifluralina e Zeta-cipermetrina.

4.2.5 Preparo das Amostras – Elementos Inorgânicos

Após o trabalho de campo, as amostras para análise de elementos químicos foram transportadas em isopor com gelo para o laboratório de Bioquímica da UEL, onde foram preservadas com ácido nítrico concentrado a fim de prevenir a precipitação, oxidação ou adsorção de íons metálicos nas paredes dos frascos (Fe^{+2} , Mg^{+2}), e acondicionadas em câmara fria a 4°C , pois o armazenamento de amostras no escuro e a baixas temperaturas previne a ação de microrganismos.

Neste laboratório, as amostras foram filtradas em membrana de Ester celulose de $20\ \mu\text{m}$, com o auxílio de vácuo ligado a um Kitassato, e transferidas para tubos falcon de 50 ml, previamente identificados com o número do ponto em que foi coletada a amostra. Posteriormente, as mesmas foram enviadas para Laboratório de Apoio a Pesquisas Agropecuárias (LAPA), da UEL, para serem analisadas.

4.2.6 Análise de Elementos Químicos Inorgânicos

Os procedimentos para a análise dos elementos químicos atendem às especificações das normas internacionais de análise de água, como *Standard*

Methods for the Examination of Water and Wastewater (2012), com base na descrição a seguir:

- 1) Mg, Al, Zn, Co, Cr, Cu, Fe, Mn: Foram identificados e quantificados por Espectrometria de Absorção Atômica Variam AA 140 (AAS), no Laboratório de Apoio a Pesquisas Agropecuárias (LAPA), da UEL.
- 2) Mg, Fe, Cu, Mn, Zn, Cr, Ni, Al, Pb, Hg, Cd: Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma de Argônio Induzido (ICP – MS), no LAPA, UEL.

Para as leituras no aparelho de absorção atômica foi necessário calibrar o aparelho, utilizando padrões internacionais. Esta técnica de análise é usada para determinar qualitativamente e quantitativamente a presença de metais em uma solução qualquer, usando como princípio a absorção de radiação ultravioleta por parte dos elétrons. Os elétrons sofrem salto quântico depois de serem devidamente excitados por uma fonte de energia, que pode ser a chama de um gás comburente. Neste caso, foi usado o gás acetileno para oxidação da chama.

O ICP – MS é um equipamento que dispõe de um espectrômetro sequencial ARL 3410. Esta técnica analítica é capaz de identificar e quantificar mais de quarenta elementos químicos em faixa de concentrações na ordem de partes por bilhão (ppb). O princípio fundamental do ICP - MS consiste na ionização dos elementos a serem analisados pelo plasma induzido de argônio. Para todas as leituras, foram realizadas calibrações no equipamento, utilizando-se padrões internacionais.

4.2.7 Análise de Compostos Orgânicos e de Nitrato

Para extração e posterior análise dos compostos foram adotados métodos de acordo com *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (2012). Os métodos de análise estão de acordo com a SANCO/10232/2006 UE (Comissão Europeia, 2006b), seguindo as seguintes Metodologias de Referência:

- 1) Método 527 (EPA, 2009): Determinação de pesticidas em água potável por extração em fase sólida (utiliza uma coluna capilar

contendo um adsorvente apropriado para reter o analito) e separação de compostos orgânicos por Cromatografia Gasosa acoplada em Espectrometria de Massa (CG / MS). Na fase de separação, a solução deve ser separada em componentes orgânicos individuais na temperatura em que eles são volatilizados.

- 2) Método 523 (EPA, 2011): Determinação de triazina e seus produtos de degradação em água potável por cromatografia gasosa / espectrometria de massa (CG / MS).

A cromatografia é um método físico-químico de separação, nos quais os componentes de uma mistura a serem separados são distribuídos entre duas fases. Uma das fases permanece estacionária enquanto a outra se move através dela em uma direção definida (fase móvel). Na cromatografia gasosa (CG) a amostra é vaporizada e introduzida em um fluxo de um gás adequado denominado de fase móvel ou gás de arraste. Este fluxo de gás com a amostra vaporizada passa por um tubo contendo a fase estacionária (coluna cromatográfica), onde ocorre a separação da mistura (PARRON; MUNIZ; PEREIRA, 2011).

O Limite de detecção dos métodos foi de 0,01 µg/L.

A determinação de Nitrato (NO_3^-) foi realizada por cromatografia iônica. A cromatografia iônica é uma técnica cromatográfica que aplica princípios da troca iônica, de modo que a condutividade elétrica é utilizada para a detecção e determinação quantitativa dos íons em solução. Baseia-se na interação entre os íons de uma solução (fase móvel) e uma substância sólida (fase estacionária) contendo os grupos funcionais, que possuem capacidade de atrair os íons de carga contrária, através de forças eletrostáticas.

4.3 ELABORAÇÃO DA BASE CARTOGRÁFICA

Inicialmente foi elaborado o mapa de localização da área de estudo. Para delimitação da bacia, foram obtidas imagens de radar SRTM no site CPRM, as quais foram adicionadas no ArcMap onde ocorreu a delimitação automática por meio da ferramenta *hidrology*. Em seguida, a drenagem do rio São Pedro e seus afluentes

foram vetorizados com apoio da Carta topográfica do IBGE na escala 1:50000 (Folha Rio Bom MI-2784-3), o que possibilitou um melhor detalhamento dos cursos hídricos.

Posteriormente, foram adicionados *shapefiles* (formato de arquivo contendo dados geoespaciais em forma de vetor usado por Sistemas de Informações Geográficas - SIG) do município de Faxinal e das divisas municipais, bem como, da bacia do rio Ivaí e bacia do rio Paraná (ITCG, 2013), e a base cartográfica da área urbana de Faxinal obtida na prefeitura deste município no formato DXF, para representação da bacia do rio São Pedro no seu contexto estadual e nacional.

Para criação dos mapas das unidades geológicas e de relevo, foram obtidos *shapefiles* no banco de bases cartográficas do ITCG e Mineropar.

4.3.1 Uso do Solo

O mapa de uso do solo foi elaborado no ArcMap, partindo da adição de imagens de satélite do *Google Earth* atualizadas da região, obtidas em junho de 2013, e da criação de *shapefiles* no ArcCatalog para vetorização das classes de uso.

De acordo com a Figura 9, o alto da bacia do rio São Pedro, em Faxinal, concentra a maior parte de suas áreas na produção agrícola, onde se verifica o predomínio dos cultivos da soja, milho e trigo, sob sistema de semeadura direta. Neste espaço geográfico é marcante a utilização de agricultura intensiva, mecanizada e com grande utilização de insumos agrícolas e agrotóxicos.

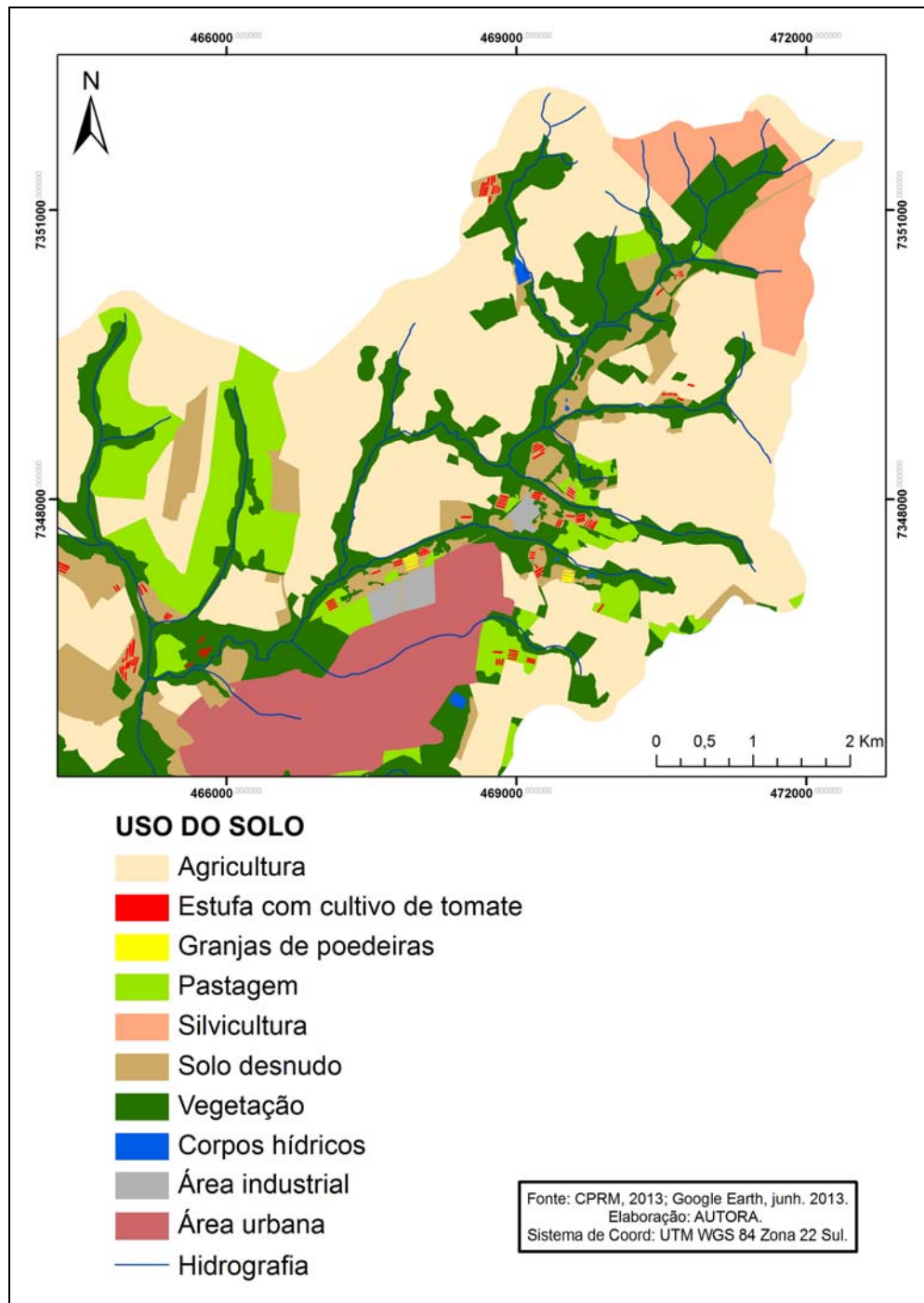
A região de ocorrência do Guarani na área de estudo caracteriza-se por terras férteis e solos com altos índices de produtividade, associados principalmente à decomposição das rochas basálticas sobrepostas da Formação Serra Geral, em que se localizam os diferentes tipos de cultivos agrícolas.

O plantio é realizado de acordo com a sazonalidade das culturas, predominando o cultivo de trigo durante o inverno, e soja e milho durante o verão. Além do cultivo de grãos, a economia dessa região é proveniente do cultivo de tomate irrigado em estufas, pecuária e avicultura.

Na malha urbana, é possível observar áreas urbanizadas e industriais muito próximas aos cursos d'água, o que implica em fontes potenciais de poluição na área pesquisada.

O recorte espacial escolhido se deve à extensa área agricultável localizada no entorno da bacia, a qual pode estar causando a contaminação das águas utilizadas para fins de abastecimento público de Faxinal, e consequentemente, provocando efeitos sobre a saúde humana.

Figura 9 – Uso do solo no alto da Bacia do rio São Pedro, em Faxinal (PR).



4.4 ANÁLISE DOS DADOS

Após a elaboração do mapa do uso do solo (Figura 9), os resultados das análises e as coordenadas UTM verificadas em cada ponto de amostragem foram tabeladas no *excel* e transformadas em *shapefiles* no ArcCatalog, o que permitiu a espacialização dos parâmetros de qualidade da água no ArcMap.

Neste contexto, foram elaborados mapas contendo os teores de cada parâmetro medido, efetuando a distinção dos mesmos em cinco classes de intervalos com cores graduadas do vermelho ao azul, sendo a cor vermelha utilizada para representar as concentrações mais altas e a cor azul para as mais baixas. Esta metodologia possibilitou analisar de forma quantitativa e qualitativa os parâmetros mensurados na área de estudo, tendo como base de apoio a legislação em vigor: Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2011), que estabelece os procedimentos e responsabilidades relativas ao controle da qualidade da água para o consumo humano e seu padrão de potabilidade.

Desta forma, a interpretação e análise dos resultados das amostras de água superficial e subterrânea do alto da bacia hidrográfica do rio São Pedro foi feita através da distribuição espacial das concentrações das substâncias químicas orgânicas e inorgânicas na área de estudo por meio de SIG, buscando correlacionar as concentrações detectadas nas análises com as fontes potenciais de poluição antrópicas existentes no entorno dos pontos amostrados.

4.5 DEFINIÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS

Na definição dos princípios ativos dos compostos orgânicos a serem analisados, foram escolhidas substâncias consideradas prioritárias pela legislação brasileira e internacional, levando-se em conta os pesticidas com maior potencial de contaminação ambiental nos ambientes aquáticos, seguindo as metodologias para avaliação da água e pesticidas baseadas no *Standard Methods*. Efetuou-se também um levantamento junto à Secretaria da Agricultura e do Abastecimento do Paraná (SEAB), Núcleo Regional de Faxinal, dos princípios ativos comercializados no alto da bacia em estudo durante as duas últimas safras, o qual indicou que entre os compostos analisados, os inseticidas Buprofezina, Carbofurano, Flubendiamida,

Zeta-cipermetrina, Lambda-Cialotrina, Teflubenzuron, e o herbicida Atrazina foram utilizados nessa localidade (Tabela 2).

Tabela 2 – Princípios ativos comercializados na área de estudo durante as duas últimas safras e as culturas para quais os produtos foram adquiridos.

Princípio ativo	Classe	Grupo químico	Cultura utilizada	Período de aquisição
Buprofezina	Inseticida	Tiadiazina	Tomate	Junho/2013
Carbofurano	Inseticida	Carbamato	Tomate	Junho/2013
Flubendiamida	Inseticida	Benzeno dicarboxamida	Soja	Novembro / 2012
Zeta-cipermetrina	Inseticida	Piretróide	Soja, Trigo	Novembro / Junho / 2012
Lambda-cialotrina	Inseticida	Piretróide	Soja, Trigo, Milho, tomate	Novembro / Junho / 2012
Teflubenzuron	Inseticida	Benzoilureia	Soja	Novembro / 2012
Atrazina	Herbicida	Triazina	Milho	Novembro / 2012

Fonte: SEAB (2013).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISE DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS E DO NITRATO

Pelo fato da coleta de amostras de águas com essa finalidade ser extremamente delicada, isto porque alguns ingredientes ativos (organofosforados) sofrem uma rápida degradação e até mesmo foto-decomposição, e dessa forma, precisam ser preservados em condições de baixa temperatura e transportados imediatamente ao laboratório (LICHT, 2001) somado às dificuldades em relação às técnicas analíticas, amostragens nas épocas de chuva, uso dos produtos, e alto custo destas análises (NIEWEGLOWSKI, 2006), a amostragem da água para os compostos orgânicos nesta pesquisa, ocorreu somente em época seca, no mês de agosto de 2013.

Devido sua relação com a matéria orgânica, as concentrações de Nitrato (NO_3) foram determinadas juntamente com as dos compostos orgânicos, e comparadas com os valores de referência da legislação ambiental brasileira (Portaria 2914/2011), a fim de se obter uma melhor caracterização das águas utilizadas para consumo humano de Faxinal.

A Tabela 3 apresenta os resultados das concentrações dos herbicidas Atrazina (At), Fluazifope-p-butílico (Flu), Lactofen (Lac), Molinato (Mol), Propanil (Pro), Simazina (Sim) e Trifluralina (Tri); dos inseticidas Buprofezina (Bup), Carbofurano (Car), Clorpirifós (Cp), Endosulfan (End), Flubendiamida (Fb), Lambda-cialotrina (Lc), Teflubenzuron (Tb) e Zeta-cipermetrina (Zc), e do fungicida Cloranil (Clo), bem como, os níveis de Nitrato (NO_3^-), detectados na área de estudo em agosto de 2013.

Tabela 3 – Concentrações de compostos orgânicos (µg/L) e nitrato (mg/L) na área de estudo, em agosto de 2013.

Pto	At	Flu	Lac	Mol	Pro	Sim	Tri	Bup	Car	Cp	End	Fb	Lc	Tb	Zc	Clo	NO ₃ ⁻
VMP ¹	2 µg/L	NC ²	NC	6 µg/L	NC	2 µg/L	20 µg/L	NC	7 µg/L	30 µg/L	20 µg/L	NC	NC	NC	NC	NC	10 mg/L
1	12,0	29,0	21,0	ND ³	ND	ND	ND	ND	72,0	0,2	ND	ND	27,0	ND	ND	ND	0,02
2	1,8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2,8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,08
3	41,3	46,0	73,5	ND	ND	ND	ND	82,2	75,0	61,0	ND	51,5	29,3	ND	74,5	68,8	0,01
4	0,2	0,3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,4	0,02
5	0,8	0,3	0,8	ND	ND	ND	ND	ND	0,6	0,7	ND	ND	1,0	ND	ND	ND	0,01
6	ND	31,8	ND	ND	41,0	ND	ND	ND	ND	25,4	12,0	ND	ND	ND	ND	ND	0,10
7	ND	0,8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,05
8	ND	0,6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,12
9	ND	52,1	ND	ND	ND	3,0	28,0	ND	31,5	ND	ND	ND	63,7	ND	ND	ND	0,01
10	ND	0,5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1,0	ND	ND	ND	0,02
11	ND	31,8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	41,8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,04
12	ND	0,7	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,05
13	ND	22,8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	34,4	ND	ND	ND	12,8	ND	ND	0,21
14	ND	31,2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,04
15	0,2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,03
16	ND	3,0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,13
17	4,0	20,0	21,0	ND	ND	ND	ND	ND	79,0	2,0	ND	ND	32,0	ND	ND	ND	0,06
18	11,0	7,0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	9,0	ND	ND	14,0	ND	ND	ND	0,12
19	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,84
20	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,10
21	ND	12,0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	58,0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	18,0	0,04
22	5,0	21,0	ND	2,0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,08
23	ND	1,0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,06
24	1,2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,02
25	14,0	31,0	51,0	ND	ND	ND	ND	65,0	81,0	21,0	ND	82,0	23,0	ND	59,0	71,0	0,08
26	1,6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,08
27	8,0	2,0	85,0	ND	ND	ND	ND	ND	94,0	6,0	ND	ND	56,0	ND	ND	ND	0,12
28	21,0	ND	33,0	ND	ND	ND	ND	74,0	65,0	ND	ND	75,0	ND	ND	96,0	85,0	0,05
29	0,9	0,2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,23
30	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,16
31	1,1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,04
32	2,0	3,0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1,8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,08
33	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,06
34	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,02
35	6,0	ND	52,0	ND	ND	ND	ND	ND	85,0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,08
36	7,0	54,0	65,0	ND	ND	ND	ND	56,0	42,0	12,0	ND	75,0	22,0	49,0	81,0	85,0	4,20
37	75,0	28,0	68,0	ND	ND	ND	ND	49,0	48,0	56,0	ND	47,0	74,0	74,0	ND	68,0	0,30
38	0,1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1,36

Notas: (1) Valor Máximo Permitido – Portaria 2914/2011; (2) Não consta; (3) Não detectado.

5.1.1 Análise de Risco de Contaminação

Quando aplicados diretamente no solo, os agroquímicos podem ser degradados por vias químicas, fotólise ou ação de microrganismos, além de serem volatilizados. No ar, as moléculas na forma de gás ou de vapor podem ser transportadas por muitos quilômetros, atingindo áreas muito distantes da região de aplicação. Entretanto, as moléculas com alta persistência (baixa taxa de degradação) podem permanecer no ambiente sem sofrer qualquer alteração. Nos

ambientes aquáticos, essas moléculas podem ser adsorvidas nas partículas do solo por interações químicas e físicas, desorvidas a partir dessas mesmas partículas, sofrer lixiviação e atingir as águas subterrâneas ou ainda, serem levadas para águas superficiais (SANCHES et al., 2003).

Neste contexto, o conhecimento da estrutura molecular e das principais propriedades físicas e químicas de cada composto orgânico estudado, permite prever as interações dessas substâncias com o solo e a possibilidade de contaminação e transporte, quando dissolvidas em água ou associadas aos sedimentos.

Conforme Andrade et al. (2011), as propriedades físico-químicas mais importantes para analisar o risco de contaminação de ambientes aquáticos são: solubilidade em água, coeficiente de adsorção ao carbono orgânico do solo (K_{oc}), tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) no solo, constante da lei de Henry (K_H) e índice GUS. Silva e Fay (2004) descrevem estas propriedades como:

- **Solubilidade em água:** atuam no comportamento, transporte e destino desses compostos, indicando a tendência do pesticida em ser carregado superficialmente no solo atingindo águas superficiais. No entanto, este não é o único parâmetro para prever a percolação, devendo ser analisado em conjunto com as outras propriedades.
- **Coeficiente de adsorção (K_{oc}):** possibilita prever a tendência do pesticida a ficar adsorvido na matéria orgânica no solo. Moléculas altamente solúveis tendem apresentar valores de K_{oc} relativamente baixos (menores que 150 mg/L), podendo ser mais rapidamente biodegradados no solo e na água.
- **Constante da Lei de Henry (K_H):** também chamada de coeficiente de partição ambiental ar-água, juntamente com a pressão de vapor (P_V) mostra a tendência do pesticida a volatilizar ou permanecer na fase aquosa. Para algumas moléculas, dependendo do valor da pressão de vapor e/ou valor da solubilidade em água, o K_H dificilmente pode ser medido.

- **Tempo de meia ($t_{1/2}$) vida no solo:** é um critério usado para determinar os efeitos ambientais relacionados à volatilização, potencial de lixiviação e características de degradação de vários compostos químicos.

A partir das propriedades físico-químicas, Martini et al. (2012); Andrade et al. (2011); Cabrera et al. (2008), efetuaram a análise de risco de contaminação por agrotóxicos das águas superficiais e subterrâneas adjacentes de áreas agrícolas, a qual será usada nesta pesquisa, como parâmetro na discussão do comportamento ambiental dos agroquímicos detectados na área de estudo (Tabela 4).

Os autores supracitados utilizam o método de Goss (GOSS, 1992) na avaliação do potencial de contaminação das águas superficiais, e para águas subterrâneas, seguem os critérios propostos pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA (Environmental Protection Agency - EPA) (COHEN et al., 1995) e o índice de GUS (Groundwater Ubiquity Score) (GUSTAFSON, 1989).

Os critérios estabelecidos pelo método de Goss permitem classificar cada princípio ativo em Alto, Médio ou Baixo potencial de contaminação associado ao sedimento ou dissolvido em água.

Tabela 4 – Análise de risco de contaminação de águas subterrâneas pelo índice GUS e critérios da EPA e superficiais pelo método de Goss.

Composto	Solub. em água ^a (mg/L)	K _{oc} ^b (cm ³ /g)	t _{1/2} no solo (dias)	K _H ^d (Pam ³ /mol)	Águas subterrâneas		Águas superficiais	
					GUS ^e	EPA ^f	GOSS sed. ^g	GOSS dissol. ^h
Atrazina	35	100	75	1,5 x 10 ⁻⁴	PC ⁱ	PC	Médio	Alto
Buprofezin	0,46	5363	50	2,8 x 10 ⁻²	NC ^j	NC	Médio	Médio
Carbofurano	322	-	29	5 x 10 ⁻⁵	PC	PL ^l	Alto	Médio
Clorpirifós	1,05	8151	50	0,478	NC	NC	Médio	Baixo
Cloranil	250	-	6	6,67 x 10 ⁻⁴	I ^m	I	Inconclusivo	Inconclusivo
Endossulfan	0,32	11500	50	1,48	NC	NC	Alto	Médio
Fluazifope-p-butílico	0,93	5836	28	0,056	NC	NC	Médio	Médio
Flubendiamida	0,029	2197	-	-	NC	I	Inconclusivo	Inconclusivo
Lactofen	0,5	10000	4	4,56 x 10 ⁻³	NC	NC	Médio	Médio
Lambda-cialotrina	0,005	157000	25	2 x 10 ⁻²	NC	NC	Médio	Baixo
Molinato	1100	190	28	6,87 x 10 ⁻¹	PL	PC	Baixo	Alto
Propanil	130	149	2	4,4 x 10 ⁻⁴	IL	PC	Baixo	Médio
Simazina	6,2	115	59	3,4 x 10 ⁻⁴	PL	PC	Médio	Alto
Teflubenzuron	0,01	26062	92	6,98 x 10 ⁻³	NC	PC	Alto	Médio
Trifluralina	0,221	6417	170	4,02	NC	NC	Alto	Médio
Zeta-cipermetrina	0,039	-	49	2,31 x 10 ⁻⁴	NC	NC	Inconclusivo	Inconclusivo

(a) Solubilidade em água, determinada a 20°C; (b) coeficiente de adsorção ao carbono orgânico do solo; (c) tempo de meia-vida no solo; (d) constante da lei de Henry a 25°C; (e) Análise pelo índice de GUS; (f) análise pelos critérios da EPA; (g) análise pelo método de GOSS: p.a. associado ao sedimento; (h) análise pelo método de GOSS: p.a. dissolvido em água; (i) contaminante em potencial; (j) não contaminante; (l) provável lixiviação; (m) inconclusivo.

Com base nos resultados apresentados nas Tabelas 2 e 3 e na visualização espacial dos níveis detectados na área de estudo, realizou-se a interpretação da concentração de compostos orgânicos e de nitrato nas águas superficiais e subterrâneas do alto da Bacia Hidrográfica do rio São Pedro, em Faxinal (PR). A discussão dos resultados foi feita com base na análise do potencial de contaminação das águas pelos ingredientes ativos, apresentada na Tabela 4.

Em função de terem sido encontrados em apenas um ponto amostrado, não foi elaborada a representação espacial da concentração dos seguintes compostos na área de estudo: Molinato, Propanil, Simazina, Trifluralina e Endossulfan.

- **Atrazina**

Os resultados apresentados na Tabela 3 mostraram que o herbicida Atrazina foi frequentemente detectado nos pontos analisados, apresentando

concentrações acima do limite de detecção da metodologia adotada (0,01 µg/L) em 55% das amostras.

De acordo com a Figura 10, o composto Atrazina apresentou grande variabilidade espacial, com concentração maior que a máxima permitida pela Portaria 2914/2011 (2 µg/L) em uma nascente, representada pelo ponto 1, e em 10 amostras de rios, localizadas nos pontos 3, 17, 18, 22, 25, 27, 28, 35, 36 e 37, com níveis variando entre 4 µg/L no ponto 17 e 75 µg/L no ponto 37, o que demonstra a potencial influência da cultura do milho sobre as águas superficiais analisadas ao longo da bacia.

Estes resultados se mostraram consonantes com os apresentados na Tabela 4, em que o princípio ativo Atrazina foi identificado entre os agroquímicos com maior chance de ser transportado, dissolvido em água e associado ao sedimento e, conseqüentemente, apresenta maior probabilidade de contaminar águas superficiais (ANDRADE et al., 2011).

Em comparação com os dados fornecidos pela SEAB, este princípio ativo foi um dos comercializados para a cultura do milho na área de estudo. A atrazina é aplicada em pré-emergência para o controle seletivo de plantas daninhas, técnica que antecede a semeadura do milho nessa região.

No que se refere às amostras de água subterrânea, os pontos 26 e 38, representantes de poços tubulares profundos do Sistema Aquífero Guarani, apresentaram concentrações de 1,6 e 0,1 µg/L, respectivamente (Figura 10).

Embora estes pontos apresentem concentrações abaixo do valor estipulado pela legislação brasileira, uma vez que são fontes de abastecimento público de Faxinal e estão localizados em áreas submetidas ao uso intenso de produtos agrícolas, foram identificados como locais com maior risco de contaminação às águas subterrâneas nessa localidade.

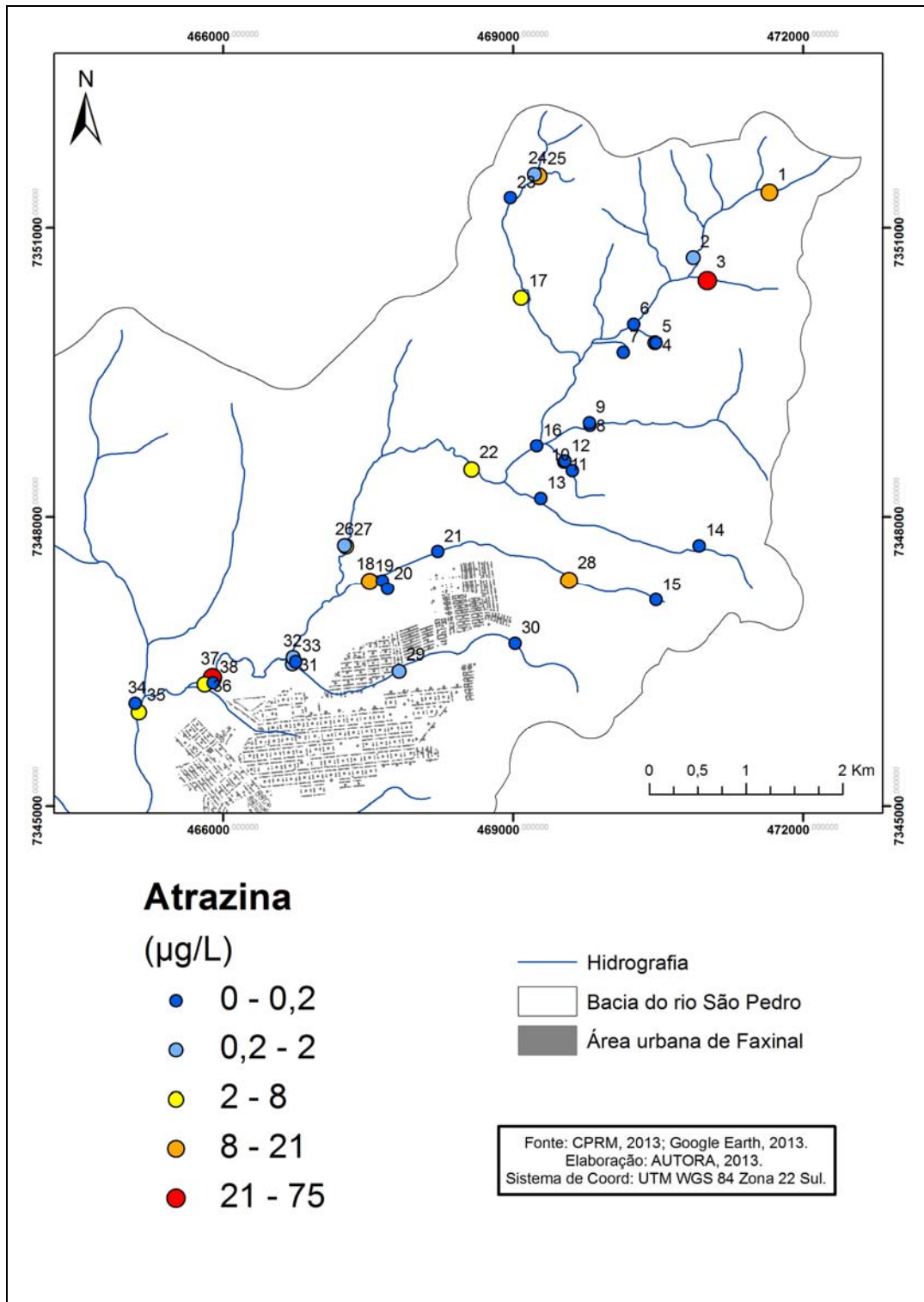
Em relação às águas subterrâneas, Andrade et al. (2011) verificaram que a Atrazina se classifica como contaminante em potencial segundo os critérios GUS e EPA. Trabalhos citados por Hildebrandt et al. (2008), indicam que o nível geral de detecção de resíduos de triazinas tem se mostrado baixo em áreas de intensa atividade agrícola, porém, sua presença nas águas subterrâneas é explicada pela sua aplicação frequente. Segundo Fetter (2008), esse herbicida tem sido

detectado com frequência em águas de abastecimento nos Estados Unidos, sendo encontrado em uma série de poços de áreas rurais em Wisconsin.

Segundo Andrade et al. (2011), quanto maior a persistência (meia-vida) e solubilidade em água e menor o coeficiente de adsorção à matéria orgânica e constante da lei de Henry para um princípio ativo, maior será seu transporte no ambiente e, conseqüentemente, maior sua probabilidade de contaminação de águas subterrâneas e superficiais. Estudos de Sanches et al. (2003), indicam que a Atrazina é persistente no meio ambiente e sua meia-vida no solo pode ocorrer no intervalo entre 1,5 até 5 anos. Além disso, a atrazina é rapidamente degradada no meio ambiente por meio de processos químicos e microbianos. Durante a sua biodegradação, o composto é transformado em outros compostos, chamados metabólitos. Assim, seus produtos de degradação também podem ser encontrados nas águas superficiais e subterrâneas.

Considerando que tal composto possui alto potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas (CABRERA et al., 2008), este princípio ativo deve ser utilizado de forma criteriosa em situações limite como proximidade das águas subterrâneas. Daí a importância de se monitorar as águas subterrâneas, especialmente em áreas próximas a regiões agrícolas e locais que constituem fontes primárias de água potável.

Figura 10 – Concentração de Atrazina na área de estudo.



- **Fluazifope-p-butílico**

O composto Fluazifope-p-butílico é um herbicida utilizado em pós-emergência para controlar culturas de folhas estreitas, principalmente cereais

voluntários e gramíneas na cultura da soja. Como o cultivo da soja é predominante na bacia em estudo, o composto esteve presente em 66% dos pontos analisados, apresentando resultados variando entre 0,3 e 29 µg/L em 8 nascentes; e entre 0,2 e 54 µg/L, em 17 pontos amostrados em rios, conforme Tabela 3.

A Figura 11 mostra que o composto foi encontrado nos pontos 1, 4, 5, 7, 8, 10, 12, 23, representados por nascentes, e as maiores concentrações ocorreram nos pontos 3, 9 e 36, pontos amostrados em rios. Embora este princípio ativo não esteja relacionado entre os comercializados para a cultura da soja na área de estudo segundo os dados da SEAB (Tabela 2), os resultados obtidos apontam que foram realizadas aplicações deste herbicida para este cultivo agrícola.

Por ser utilizado para o controle de plantas daninhas no início do desenvolvimento da cultura da soja, que na região de Faxinal, é plantada nos meses de outubro e novembro, e apresentar tempo de meia-vida no solo relativamente baixo de 28 dias (Tabela 4), a presença de Fluazifope-p-butílico em amostras coletadas no mês de agosto evidenciam que foram realizadas aplicações frequentes deste agroquímico na área de estudo em safras passadas.

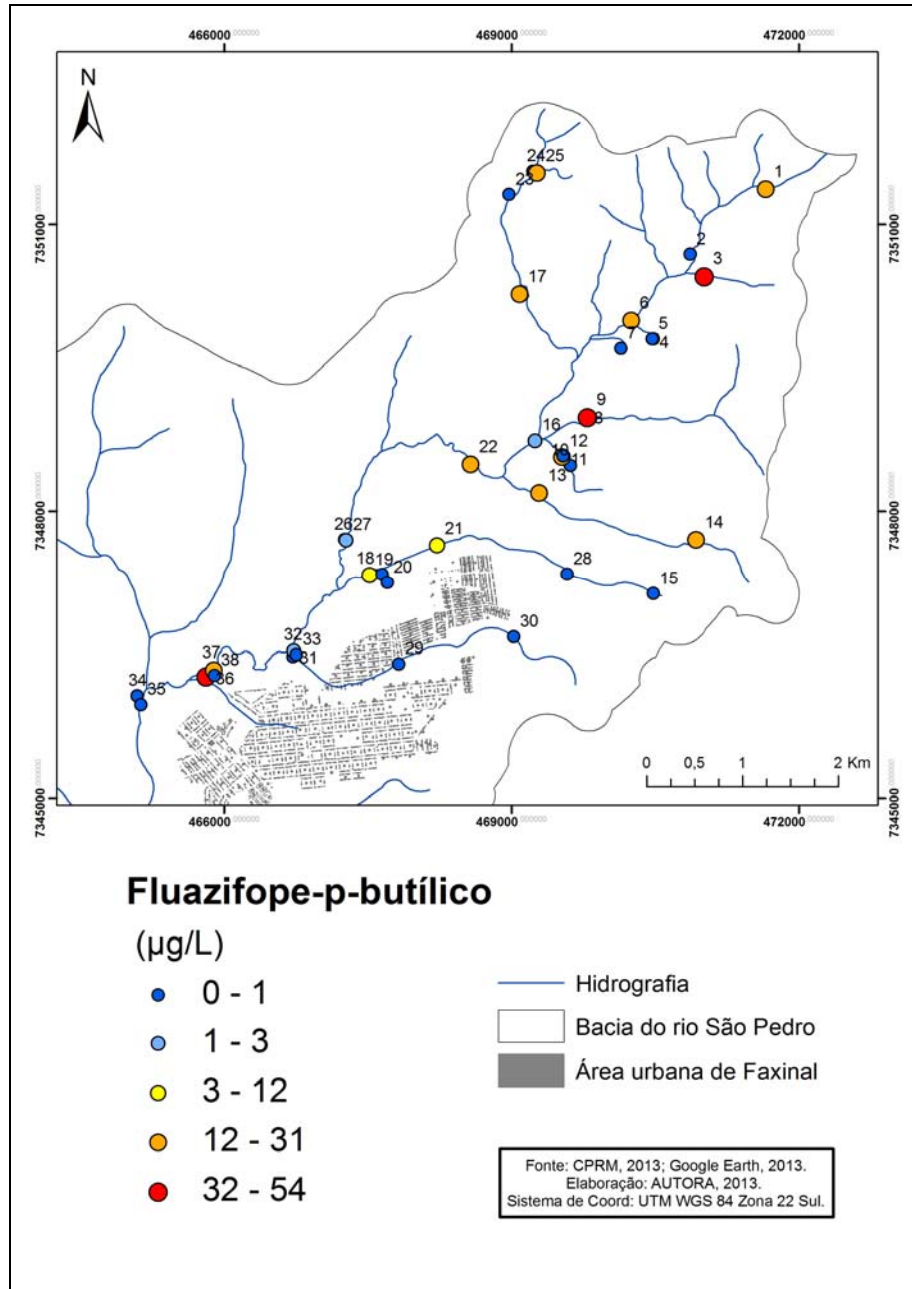
Em relação aos dois meios de transporte (dissolvido em água e associado ao sedimento), este princípio ativo se apresenta com médio potencial de ser transportado e contaminar águas superficiais segundo o critério Goss (ANDRADE et al., 2011), acordando com as análises, em que verificou-se a presença deste composto em 72,7% das nascentes e em 89,5% dos rios amostrados.

Segundo Cohen et al. (1995), compostos classificados como não contaminantes em potencial podem, seguramente, ser considerados como não contaminantes de águas subterrâneas. Sendo assim, o princípio ativo Fluazifope-p-butílico é considerado como não contaminante em potencial de águas subterrâneas segundo os critérios GUS e EPA, o que corrobora com os resultados encontrados nesta pesquisa.

Quanto ao padrão de referência estabelecido pela legislação brasileira que trata da qualidade de água potável, o princípio ativo Fluazifope-p-butílico não está entre os listados. No entanto, sabe-se que este ingrediente ativo causa efeitos sobre a saúde humana. De acordo com a IUPAC (2013), se inalado ou

ingerido, é nocivo ao homem, provoca sensibilidade da pele, é tóxico ao rim, baço e fígado, e ainda pode desenvolver catarata.

Figura 11 – Concentração de Fluazifope-p-butílico na área de estudo.



- **Lactofen**

O Lactofen foi detectado em 26,3% das amostras (Tabela 3), apresentando teores de 21 e 0,8 µg/L nas nascentes representadas pelos pontos 1 e

5, respectivamente. Em pontos amostrados em rios, mostrou concentração média de 42 µg/L, com mínima de 33 µg/L no ponto 28 e máxima de 85 µg/L no ponto 27. Conforme Figura 12, as maiores concentrações do composto ocorreram em pontos localizados nas proximidades da área urbana de Faxinal.

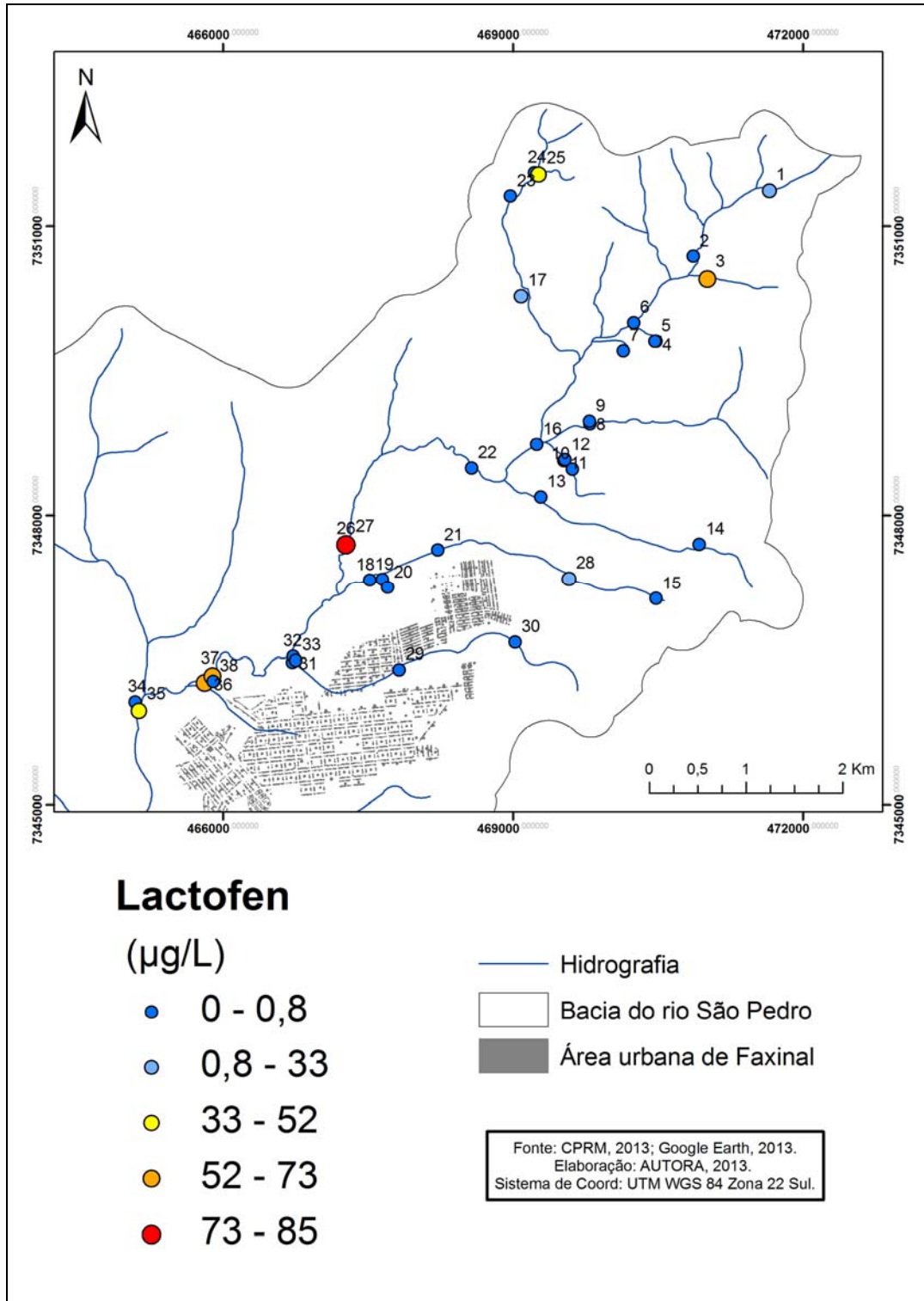
Os pontos em que a molécula foi encontrada estão localizados próximos às áreas de cultivo intenso da cultura da soja, onde são realizadas até 3 aplicações deste herbicida em pós-emergência para o controle de ervas daninhas de folhas largas. As pulverizações ocorrem no início do desenvolvimento do cultivo da soja, nos meses de novembro e dezembro. Assim como o Fluazifope-p-butílico, o princípio ativo Lactofen também se apresenta com médio potencial de ser transportado e contaminar águas superficiais segundo o critério Goss (ANDRADE et al., 2011).

Verificou-se também que este composto não foi detectado em amostras de águas subterrâneas, conforme observado na Tabela 4, que apresenta o princípio ativo Lactofen como não contaminante em potencial de águas subterrâneas, segundo os critérios GUS e EPA (ANDRADE et al., 2011).

Conforme Tabela 2, este princípio ativo não está presente entre os comercializados para a cultura da soja na área de estudo (SEAB, 2013), e não se encontra entre os compostos orgânicos relacionados nas normas ambientais de potabilidade da água (BRASIL, 2011).

Ressalta-se, no entanto, que devido à meia-vida relativamente curta do agroquímico analisado, e ao curto período observado, com altas concentrações do princípio ativo Lactofen, pode-se inferir que há um processo de contaminação das águas superficiais pela aplicação frequente deste composto na cultura da soja em safras anteriores.

Figura 12 – Concentração de Lactofen na área de estudo.



- **Molinato**

Conforme Tabela 3, o Molinato foi detectado com concentração de 2 µg/L, se apresentando abaixo do limite de referência da Portaria 2914/2011 (6 µg/L) na amostra 22, coletada em água de rio. Possivelmente o resíduo está relacionado com a aplicação do herbicida para o controle de plantas daninhas de folhas largas e gramíneas na cultura do arroz, cultivado na área de estudo em anos atrás. Sabe-se que este composto liga-se fracamente ao solo, e é solúvel em água, podendo assim, ser mobilizado e apresentar risco para águas superficiais e subterrâneas (CABRERA et al., 2008) e, portanto, não se deve ser desconsiderado em um programa de monitoramento ambiental desse composto nestas águas.

Na avaliação das águas superficiais, Cabrera et al. (2008) verificaram que o pesticida Molinato é provavelmente transportado na forma dissolvida em água, porém, possui baixo potencial de transporte associado ao sedimento.

- **Propanil**

O Propanil foi detectado apenas na amostra 6, coletada em água de rio, com concentração de 41 µg/L (Tabela 3). Este composto tem sido encontrado em águas superficiais adjacentes a áreas com cultivo de arroz inundado no Estado do Rio Grande do Sul (MARCHESAN et al., 2010). A presença do resíduo deste composto também se dá pela aplicação do herbicida para o controle de plantas daninhas de folhas largas e gramíneas na cultura do trigo, cultivo implantado na área de estudo na época da amostragem de água (agosto de 2013).

Marchesan et al. (2010) constataram que a lenta degradação do Propanil pode contribuir para que este composto seja detectado em amostras de água. Embora sua persistência no ambiente tem sido verificada baixa (REIMCHE et al., 2008), Primel et al. (2005) relatam que o propanil apresenta grande potencial de poluição de águas de superfície porque pode ser transportado dissolvido em água. Neste contexto, o resultado de monitoramento desta pesquisa confirma a tendência do comportamento deste agroquímico no ambiente.

De acordo com a previsão da contaminação de águas de superfície, a análise de risco de transporte por escoamento superficial efetuada por Martini et al. (2012); Cabrera et al. (2008) aponta que o herbicida Propanil apresenta baixo potencial de transporte associado ao sedimento e médio potencial de transporte dissolvido em água, utilizando o método de Goss (Tabela 4). Comparando os critérios da EPA com o critério de GUS, o Propanil é classificado como não lixiviável pelo método de GUS, e como potencial contaminante de águas subsuperficiais pelos critérios EPA (MARTINI et al., 2012).

Outro fator importante a ser considerado é que o Propanil produz metabólito e este pode ser ainda mais persistente e mais tóxico que o seu princípio ativo (CABRERA et al., 2008). Assim como o Molinato, esse composto deve ser levado em consideração num programa de monitoramento ambiental para esses mananciais hídricos.

- **Simazina**

Produto químico com ação no solo, usado para controlar gramíneas anuais e plantas daninhas de folhas largas em germinação, principalmente na cultura do milho. Na área de estudo, o composto Simazina apresentou concentração de 3 µg/L no ponto 9 (amostra em água de rio), acima da máxima reportada na legislação ambiental brasileira, que é de 2 µg/L.

A presença desse composto no ponto 9 se dá pela aplicação em pré-emergência no milho, cultura cultivada no verão (fevereiro e março) na região pesquisada. Segundo o critério de Goss, Dores e De-La-Monica Freire (2001) verificaram que o princípio ativo Simazina pode ser transportado dissolvido em água e se enquadra como contaminante potencial de águas subterrâneas. Quanto à persistência no solo, apresenta meia-vida de um mês a mais de seis meses e se encontra entre os compostos detectados mais frequentemente em águas superficiais e subterrâneas, em diversos países, portanto, necessita ser monitorado na área de estudo.

- **Trifluralina**

Assim como o composto Simazina, a Trifluralina também foi detectada em concentração maior que máxima permitida (20 µg/L) no ponto 9 (água de rio), apresentando um teor de 28 µg/L, que provavelmente é devido à aplicação em pré-emergência na cultura do milho, cultivado na região nos meses de fevereiro e março.

Dores et al. (2006) encontraram resíduos de herbicidas em águas superficiais e subterrâneas destinadas ao consumo humano em Primavera do Leste - MT, região de intensas atividades agrícolas, em 73% das amostras coletadas. O estudo relatou a frequência de detecção dos resíduos de atrazina > trifluralina, considerando a forte retenção no sorvente e a alta volatilidade da trifluralina.

Segundo Dores e De-La-Monica Freire (2001), este composto se classifica entre aqueles com alto potencial de transporte associado ao sedimento devido à sua elevada meia-vida no solo (170 dias) e como não contaminante de águas subterrâneas com base nos critérios estabelecidos pela EPA e no índice de GUS (Tabela 4).

Os herbicidas que são aplicados ao solo, como a exemplo da Atrazina, Simazina e Trifluralina, têm tendência de se lixiviar através do solo para as camadas mais profundas por influência das precipitações pluviométricas ou de irrigações artificiais. Com relação à trifluralina, estudos relatam sua baixa lixiviação associada à sua baixa solubilidade, e por isso, a não movimentação desse composto é um dos fatores que contribuem para sua persistência no solo. Além da solubilidade do herbicida, outro fator a ser considerado é a composição física e teor de matéria orgânica do solo (SIGNORI; DEUBER; FORSTER, 1978). Ruy e Reis (2012) demonstraram menor contaminação em Nitossolo, pois sendo mais argiloso, este tipo de solo proporciona maior sorção de herbicidas.

- **Buprofezina**

O composto Buprofezina, do grupo das tiadiazinas, é inibidor da síntese de quitina, portanto afetando os insetos em suas fases jovens. De acordo com a Figura 13, o inseticida foi detectado nos pontos 3, 25, 28, 36 e 37

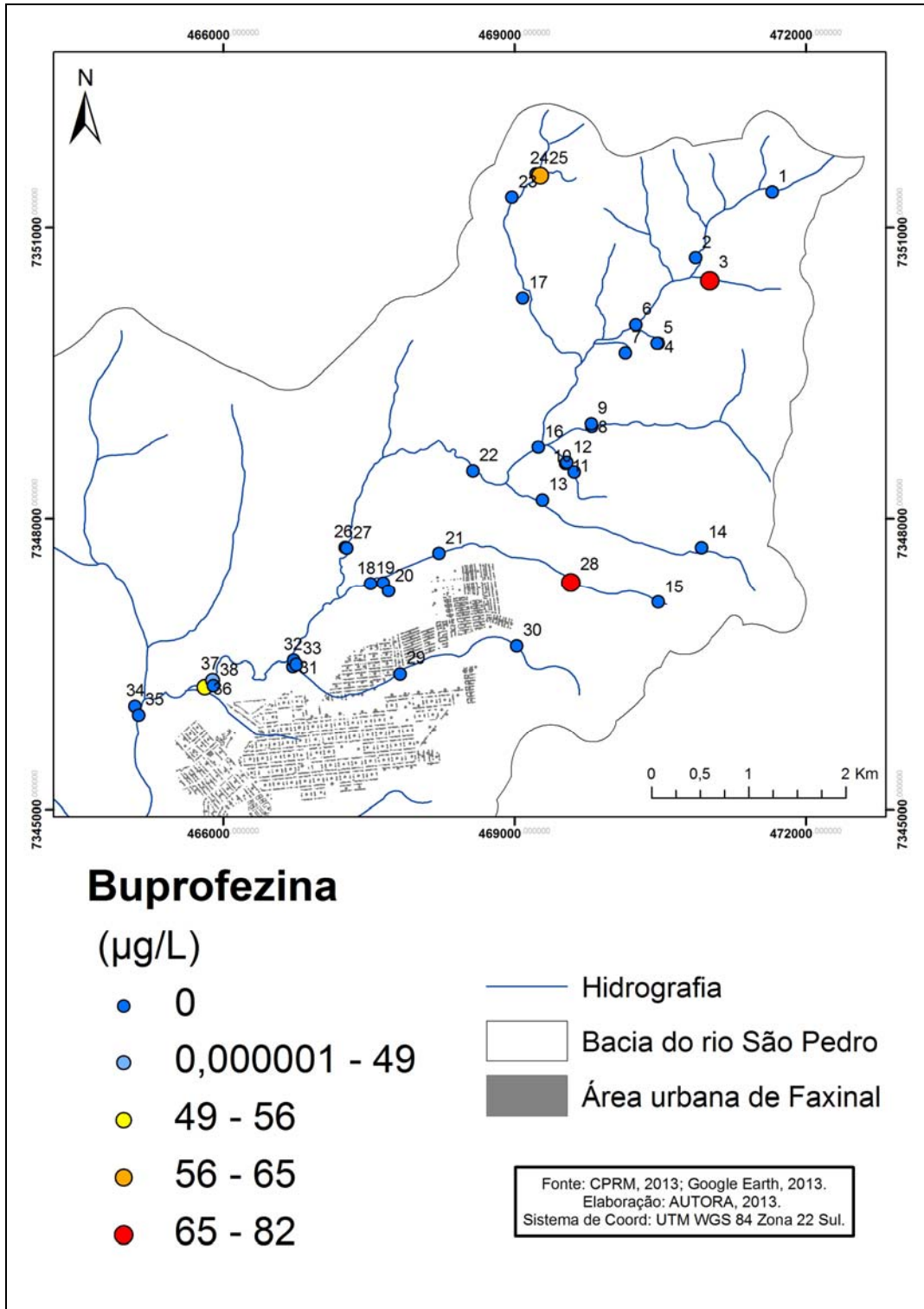
apresentando níveis residuais de 82,2, 65, 74, 56 e 49 µg/L, respectivamente. A legislação ambiental brasileira não estabelece concentração máxima permitida para esta molécula em água potável.

A presença do inseticida buprofezina na área de estudo se deve à frequência nas aplicações deste inseticida para o controle de mosca-branca nas culturas da soja e principalmente, na cultura do tomate, para qual foi comercializado pelos agricultores no mês de junho, segundo dados obtidos na SEAB (Tabela 2).

Esta molécula é moderadamente persistente no solo, com relatos de meia-vida de 50 dias (IUPAC, 2013), apresentando médio potencial de transporte associado ao sedimento e dissolvido em água em águas superficiais (Tabela 5). A baixa solubilidade do composto em água aliada a não mobilidade caracteriza seu baixo potencial de lixiviação, não sendo verificados resíduos deste inseticida nas águas subterrâneas pesquisadas.

Embora não existam informações disponíveis sobre seus efeitos em seres humanos, Baptista et al. (2009) relatam que buprofezina apresenta toxicidade a insetos benéficos.

Figura 13 – Concentração de Bupropifina na área de estudo.



- **Carbofurano**

O Carbofurano esteve presente em 34% das amostras de água, porém, apresentou concentração acima de 7 µg/L (valor máximo permitido pela

legislação), em 29% (Tabela 3). Conforme Figura 14, as maiores concentrações foram em amostras retiradas de rios, representadas pelos pontos 3, 17, 25, 27, 28 e 35, com teores variando entre 75 µg/L no ponto 3 e 94 µg/L no ponto 27. O composto também foi detectado em uma amostra retirada em nascente (ponto 1), com concentração de 72 µg/L, não sendo detectado nas águas subterrâneas.

Embora tenha sido comercializado na área de estudo como para o controle de pragas na cultura do tomate (Tabela 2), as altas concentrações de Carbofurano podem ser devidas aos cultivos de milho e trigo, pois este produto também é registrado como inseticida e nematicida para estas culturas.

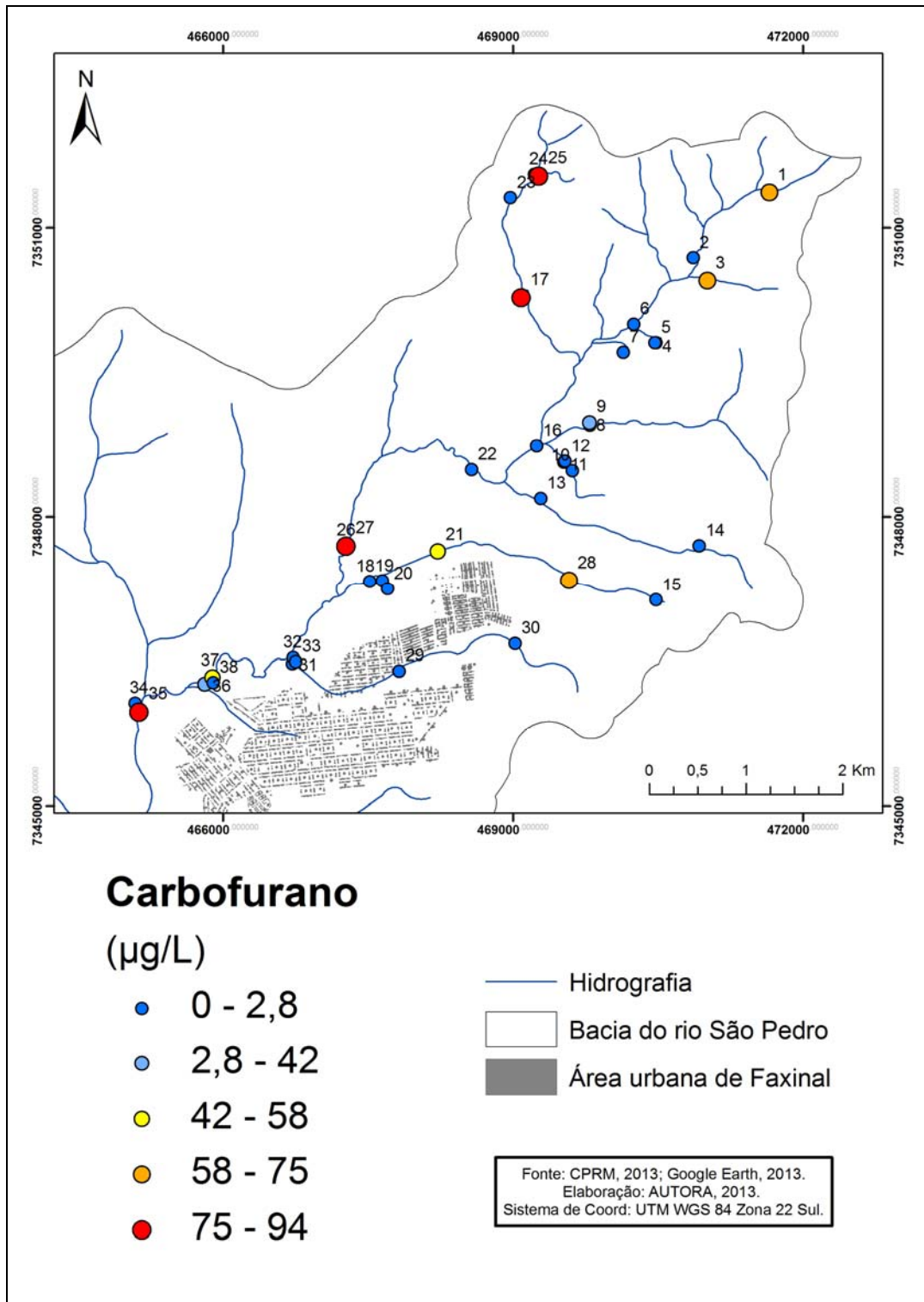
O inseticida Carbofurano apresenta alto potencial de transporte associado ao sedimento e médio potencial dissolvido em água, segundo critérios de Goss. Quanto aos critérios da EPA, é classificado como potencial contaminante de águas subterrâneas e possui provável lixiviação pelo índice de GUS (MARTINI et al., 2012).

Cabrera et al. (2008) classificaram o Carbofurano com alto potencial de contaminação de águas subterrâneas e superficiais. Com meia-vida no solo de 30 a 60 dias, resíduos de Carbofurano foram encontrados em mananciais hídricos entre os mais persistentes dos agrotóxicos estudados (GRÜTZMACHER et al., 2008).

Pelas características de comportamento ambiental do Carbofurano mencionadas acima, este composto merece especial atenção quanto ao monitoramento da qualidade das águas superficiais e subterrâneas na área de estudo e às medidas de controle a serem adotadas para conservação destes recursos hídricos.

A concentração de resíduos nos pontos 35, 36 e 37 pode estar relacionada com a configuração de relevo da bacia. Grützmacher et al. (2008) encontraram o maior número de resíduos de agrotóxicos nos pontos de menor altitude, ou seja, para onde as águas escoam, podendo ser observado uma concentração de resíduos nestes pontos, pois estes se deslocam para os pontos mais baixos.

Figura 14 – Concentração de Carbofurano na área de estudo.



- **Clorpirifós**

Nas condições quentes e úmidas dos trópicos, a volatilização é um processo que ocasiona grande perda de agroquímicos, especialmente quando estes

forem aplicados sobre a superfície da água ou no solo úmido. O restante dos pesticidas é prontamente transformado por degradação química e microbiana. Estes processos de transformação são favorecidos por temperaturas relativamente elevadas de áreas tropicais (BOUMAN; CASTAÑEDA; BHUIYAN, 2002).

O Clorpirifós é um inseticida e acaricida do grupo dos organofosforados, com amplo espectro de ação, usado para controlar insetos como Coleópteros, Dípteros e Lepidópteros nas culturas do milho, soja, trigo e tomate. Embora seja de fácil degradação (SANCHES et al., 2003), o clorpirifós foi detectado em 37% das amostras de água coletadas na área de estudo (Tabela 3), o que indica que este composto foi amplamente utilizado nos cultivos agrícolas dessa região.

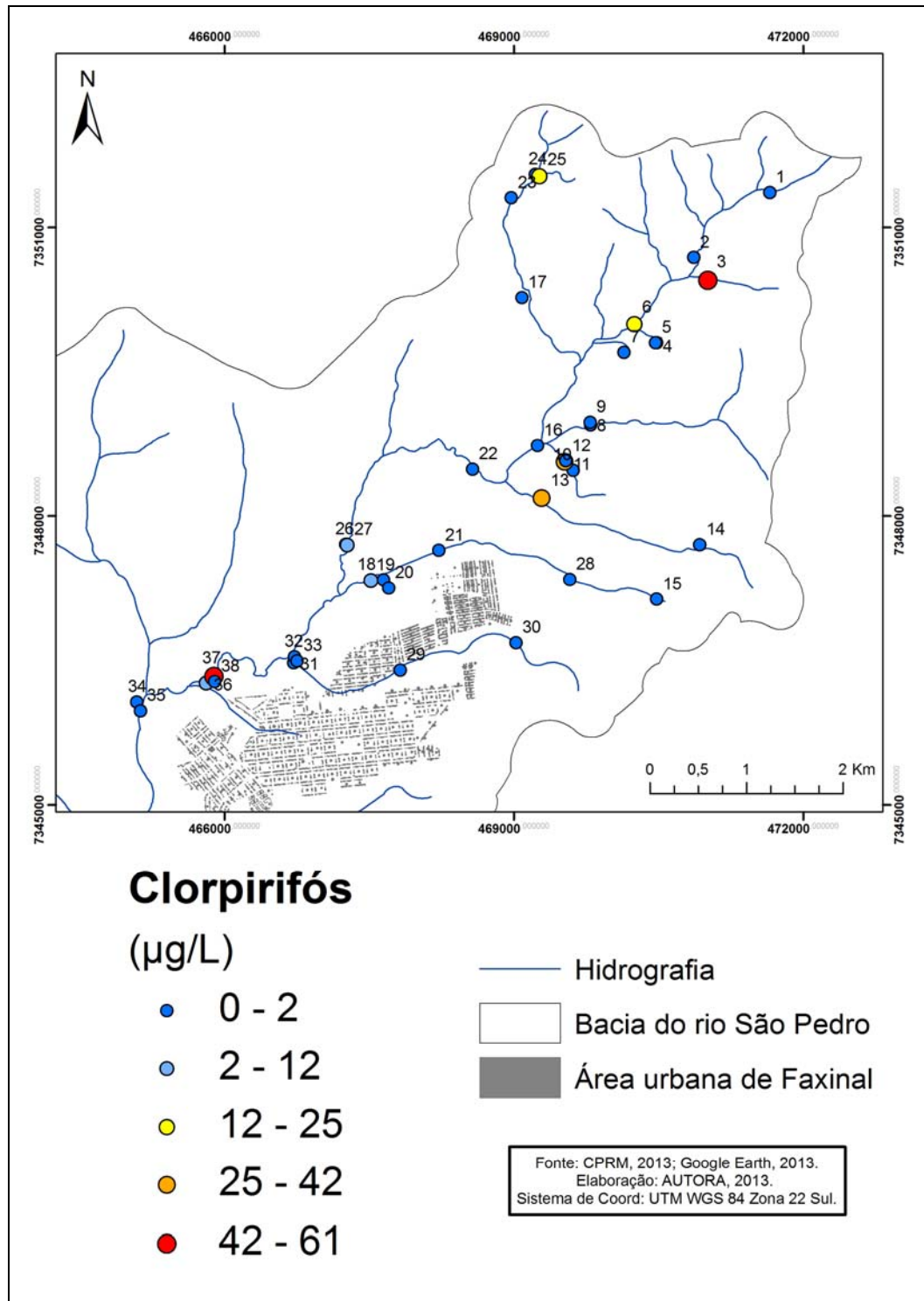
Conforme Figura 15, nos pontos 3, 11, 13 e 37 (coletas realizadas em rios), foram detectados níveis de Clorpirifós acima da máxima concentração aprovada pela Portaria 2914/2011, que é de 30 µg/L. Os pontos 3 e 37 apresentaram as maiores concentrações desses resíduos, com 61 e 56 µg/L, respectivamente.

Na análise de risco de contaminação de águas subterrâneas pelo índice GUS e critérios da EPA, Andrade et al. (2011); Ferracini et al. (2001) verificaram que o inseticida Clorpirifós se comporta como não contaminante. Em águas superficiais, pelo método de Goss, o composto apresenta médio potencial de transporte associado ao sedimento e baixo potencial dissolvido em água.

No entanto, a maior preocupação está relacionada aos riscos que os organofosforados oferecem à saúde humana, que devido à sua alta toxicidade, pode provocar sérios danos ao organismo, como convulsões, parada respiratória e coma (SANCHES et al., 2003). Níveis de organofosforados alarmantemente altos foram detectados por Molina-Morales et al. (2012) em rios utilizados para alimentar sistemas de irrigação e para consumo humano. Entre os compostos analisados, se destacou a presença de Clorpirifós, inseticida presente na lista dos produtos muito perigosos na Rede Internacional de Agrotóxicos.

Dessa forma, este agroquímico deve constar no programa de monitoramento da qualidade das águas da bacia em estudo, visando à proteção da saúde humana.

Figura 15 – Concentração de Clorpirifós na área de estudo.



- **Endossulfan**

O inseticida Endossulfan, do grupo dos organoclorados, foi muito utilizado como inseticida e acaricida para controlar insetos mastigadores na cultura da soja. Na área de estudo, o composto foi encontrado no ponto 6 (água de rio), com

concentração de 12 µg/L, ficando de acordo com a legislação ambiental brasileira, que estabelece o VMP de 20 µg/L para esta molécula em água potável (BRASIL, 2011).

Apesar de terem sido proibidos, esses compostos continuam presentes no meio ambiente devido à sua grande estabilidade física e química, persistindo no meio ambiente por longo tempo. Entre os agrotóxicos identificados nas amostras de águas superficiais coletadas em uma região do Mato Grosso, um dos Estados que mais produz soja no Brasil, cabe destaque ao endossulfan, que em algumas coletas, foi detectado em concentrações superiores aos valores legais estabelecidos no país (MOREIRA et al., 2012).

Na análise de risco de contaminação de águas subterrâneas pelo índice GUS e critérios da EPA efetuada por Andrade et al. (2011), o Endossulfan não possui potencial de contaminar águas subterrâneas, mas pelo método de Goss, apresenta alto potencial de transporte associado ao sedimento e médio potencial dissolvido em água.

- **Lambda-cialotrina e Zeta-cipermetrina**

Os princípios ativos Lambda-cialotrina e Zeta-cipermetrina pertencem ao grupo químico dos inseticidas piretróides, e estes não possuem limites padrões de potabilidade estabelecidos na legislação ambiental vigente. Porém, estes compostos apresentaram as concentrações mais altas na área de estudo em comparação com os outros que estiveram presentes.

Conforme Tabela 3 e Figura 16, resíduos do composto Lambda-cialotrina foram encontrados em 29% dos 38 pontos amostrados, com as maiores concentrações de resíduos encontradas nos pontos 9, 27 e 37, com teores de 63, 56 e 74 µg/L, respectivamente. A Figura 17 representa a espacialidade do ingrediente ativo Zeta-cipermetrina, o qual foi detectado em 10% das amostras, nos pontos 3, 25, 28 e 36, com concentrações de resíduos variando entre 59 e 96 µg/L.

Os inseticidas piretróides são usados para controlar um amplo espectro de pragas. As altas concentrações de resíduos destes produtos encontradas nas águas superficiais dessa bacia estão relacionadas à frequente aplicação dos compostos na área de estudo para o controle de uma ampla gama de

insetos nas culturas do milho, soja, tomate e trigo, conforme dados dos principais princípios ativos comercializados nessa localidade (SEAB, 2013).

Sabe-se que nos sistemas de produção de hortaliças, em especial na cultura do tomate, os agroquímicos são utilizados em grandes quantidades e de forma indiscriminada, com destaque ao uso de inseticidas, principalmente organofosforados e piretróides (SILVA et al., 1999). Somado a isto, as estufas de tomate na área de estudo, algumas vezes, estão localizadas nas encostas do relevo suavemente ondulado (favorecendo a drenagem do solo), notando-se a presença de fontes superficiais próximas e abaixo das áreas de plantio, indicando que este tipo de cultivo tem contribuído para o acúmulo de resíduos de agrotóxicos nos ambientes aquáticos dessa região.

Os piretróides são, atualmente, os inseticidas mais utilizados por apresentarem baixa toxicidade aguda em mamíferos e a não persistência no ambiente. A sensibilidade à luz varia entre os vários tipos de piretróides. Em água, o ativo lambda-cialotrina, não é tão sensível e apresenta vida média variando entre 17 e 110 dias (SANTOS; AREAS; REYES, 2007). Segundo Andrade et al. (2011); Cabrera et al. (2008), este composto pode atingir águas de superfície, preferencialmente associado ao sedimento (Tabela 4).

No entanto, na presença de certas condições ambientais, estes compostos apresentam potencial de contaminação de água subsuperficial. Analisando os pesticidas em termos do potencial de lixiviação através do índice GUS, Pinheiro et al. (2011) encontraram o inseticida Lambda-cialotrina (menor índice GUS) na mesma frequência que o herbicida Atrazina (maior índice GUS). Devido às propriedades do solo, do tempo passado da aplicação ou da prática agrícola utilizada, esse resultado mostra a importância de monitorar todas as substâncias nos solos e nas águas, uma vez que, com o tempo, frequência de utilização e quantidade utilizada, estas podem levar a contaminações do ambiente.

Quanto aos efeitos toxicológicos, os piretróides tem seu uso difundido como alternativa aos organoclorados, muito persistentes no meio ambiente, e aos carbamatos e organofosforados que são, em sua maioria, muito tóxicos, especialmente ao sistema nervoso central. No entanto, apesar das vantagens apresentadas pelos piretróides em relação a outros inseticidas, os mesmos cuidados devem ser tomados para sua utilização, já que podem atingir

organismos não alvos e exercer nos vertebrados, efeitos neuros e cardiotoxicos (SANTOS; AREAS; REYES, 2007).

Figura 16 – Concentração de Lambda-cialotrina na área de estudo

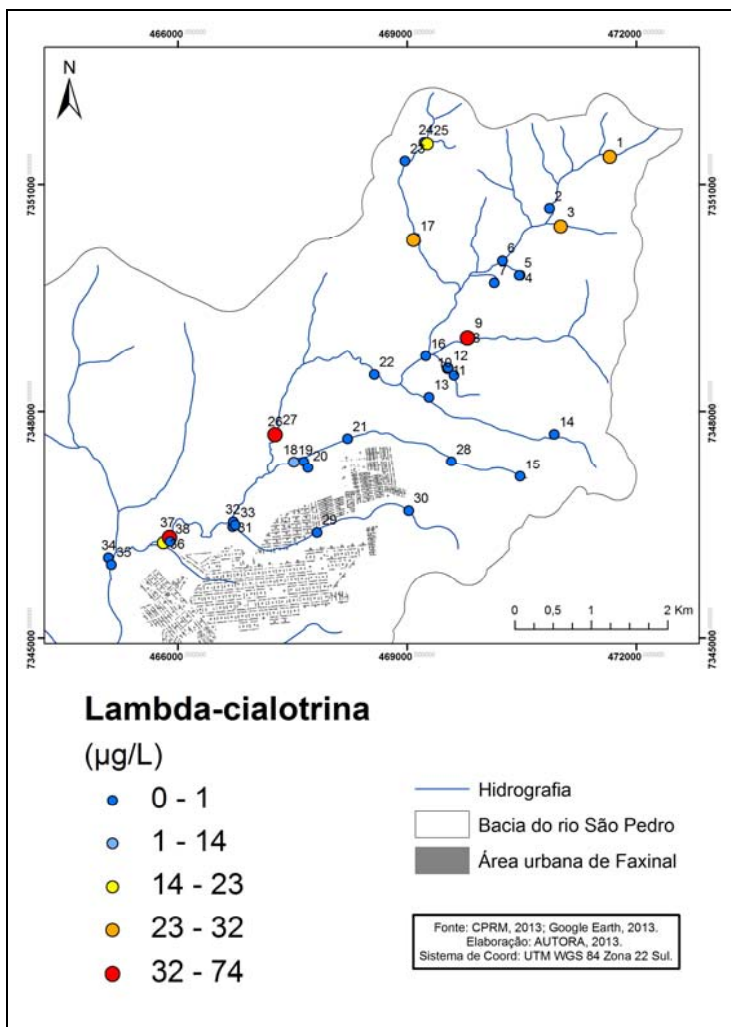
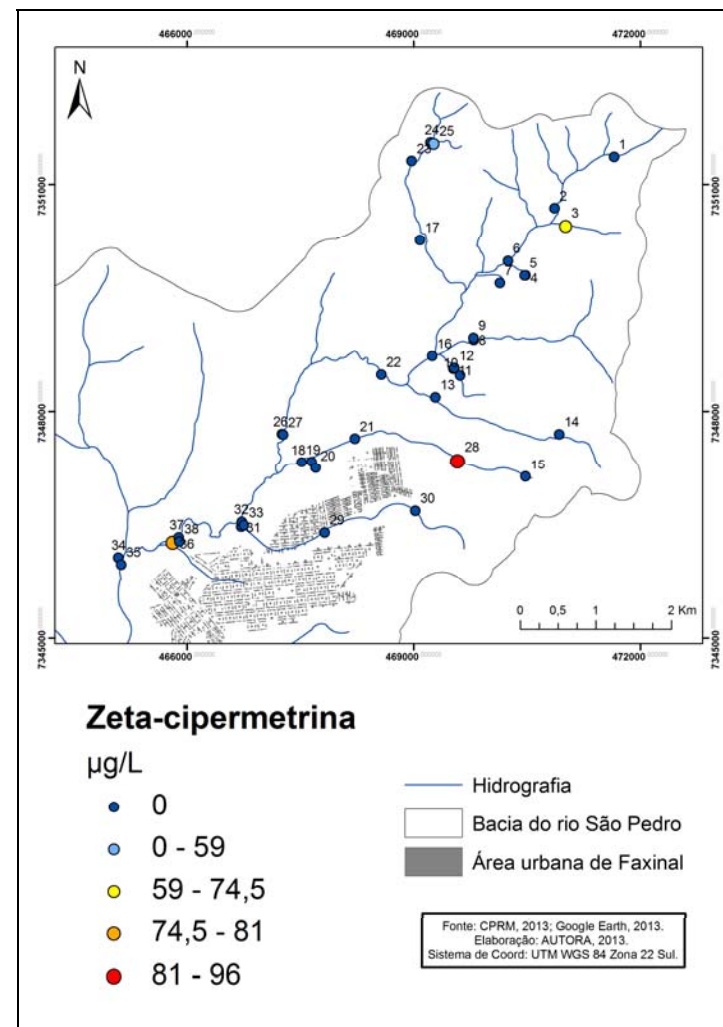


Figura 17 – Concentração de Zeta-cipermetrina na área de estudo.



- **Flubendiamida e Teflubenzuron**

Os compostos Flubendiamida e Teflubenzuron são inseticidas do grupo das benzoiluréias, usados para controlar uma variedade de pragas em culturas anuais e perenes. Conforme representado na Figura 18, resíduos de Flubendiamida foram detectados em 13% dos pontos amostrados (amostras 3, 25, 28, 36 e 37), apresentando níveis entre 51,5 e 75 µg/L. As concentrações de Teflubenzuron estão representadas na Figura 19, verificando-se que o composto esteve presente em 8% das amostras, nos pontos 13, 36 e 37, com concentrações de 12,8; 49 e 74 µg/L, respectivamente.

Conforme dados levantados na SEAB (Tabela 2), na área de estudo estes princípios ativos foram adquiridos para controlar pragas, principalmente lepidópteros, na cultura da soja. Porém, estes inseticidas também são registrados para as culturas do milho e tomate, o que pode explicar as altas concentrações encontradas no alto da bacia analisada.

Nos estudos de Andrade et al. (2011), comparando-se os critérios do EPA com o critério de GUS, o agroquímico Teflubenzuron é classificado como não lixiviável pelo método de GUS, porém considerado como potencial contaminante de águas subterrâneas pelos critérios EPA. Pela previsão de águas de superfície utilizando o método de GOSS, este composto possui alto potencial de transporte associado ao sedimento, e médio potencial dissolvido em água.

Para o composto Flubendiamida, não foi possível obter resultado conclusivo sobre seu comportamento no ambiente, devido à carência de informações sobre este ingrediente ativo.

Os dois princípios ativos mencionados acima não possuem limites padrões de potabilidade estabelecidos na legislação ambiental vigente. No entanto, necessitam ser incluídos em programas de monitoramento na área de estudo em razão do uso contínuo nas principais culturas plantadas na região.

Figura 16 – Concentração de Flubendiamida na área de estudo.

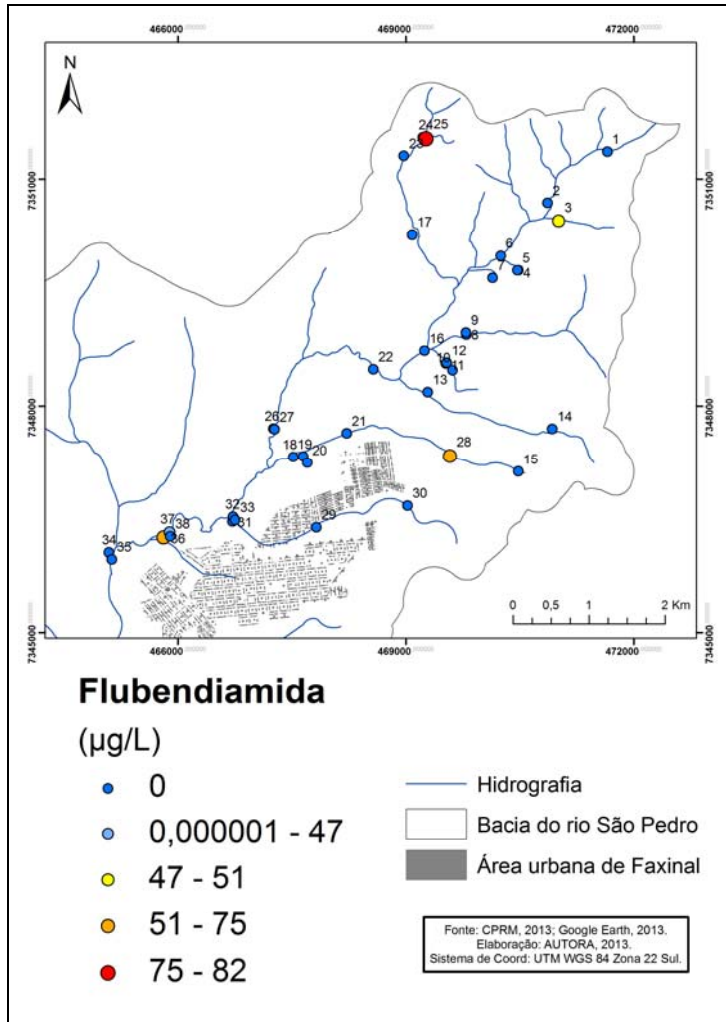
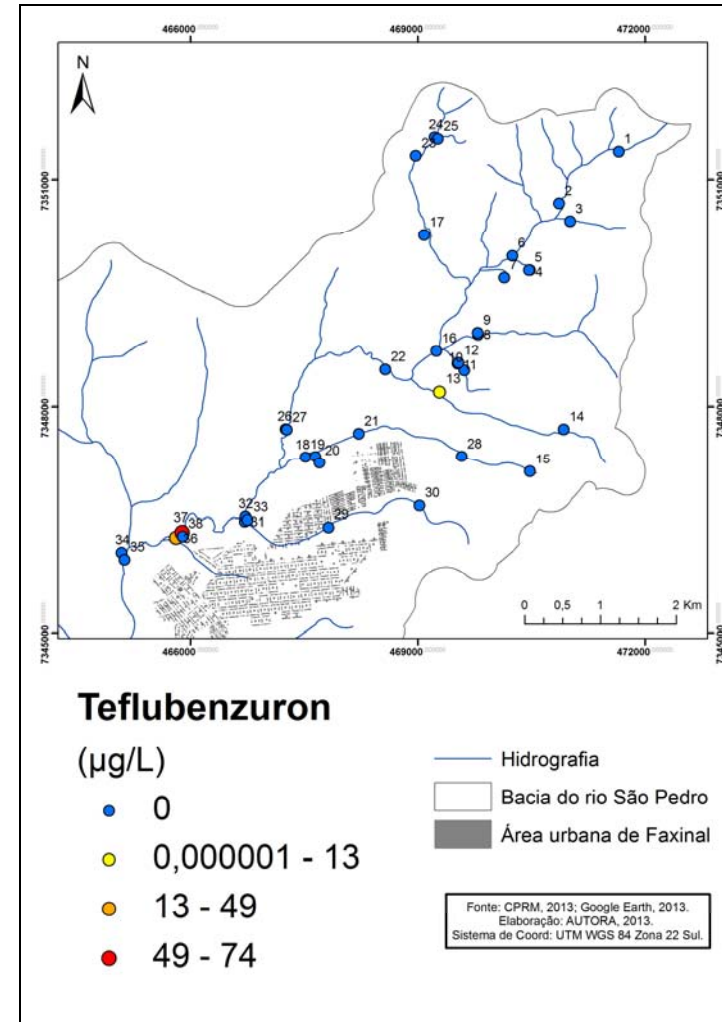


Figura 17 – Concentração de Teflubenzuron na área de estudo.



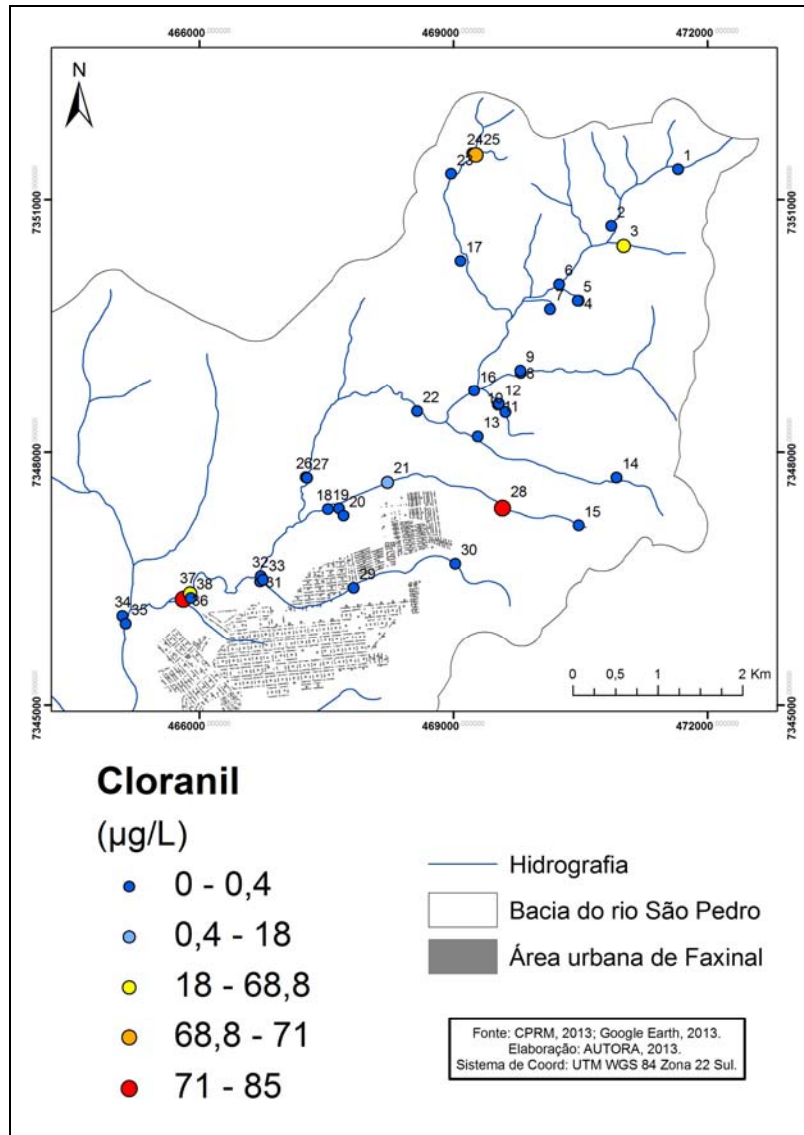
- **Cloranil**

O composto Cloranil foi o único composto da classe de fungicidas detectado na área de estudo. De acordo com a IUPAC (2013), o cloranil é um fungicida obsoleto utilizado no tratamento de semente, usado para controlar uma séria de doenças de plantas, incluindo míldio.

Conforme Figura 20, o composto foi detectado em nível baixo no ponto 4 (nascente) e em concentrações variando entre 18 e 85 µg/L nos pontos 3, 21, 25, 28, 36 e 37, possivelmente por ter sido usado no tratamento de sementes de milho.

Para o Cloranil, também não foi possível obter resultado conclusivo sobre seu comportamento no ambiente, devido à carência de informações sobre este ingrediente ativo.

Figura 18 – Concentração de Cloranil na área de estudo.



- **Nitrato**

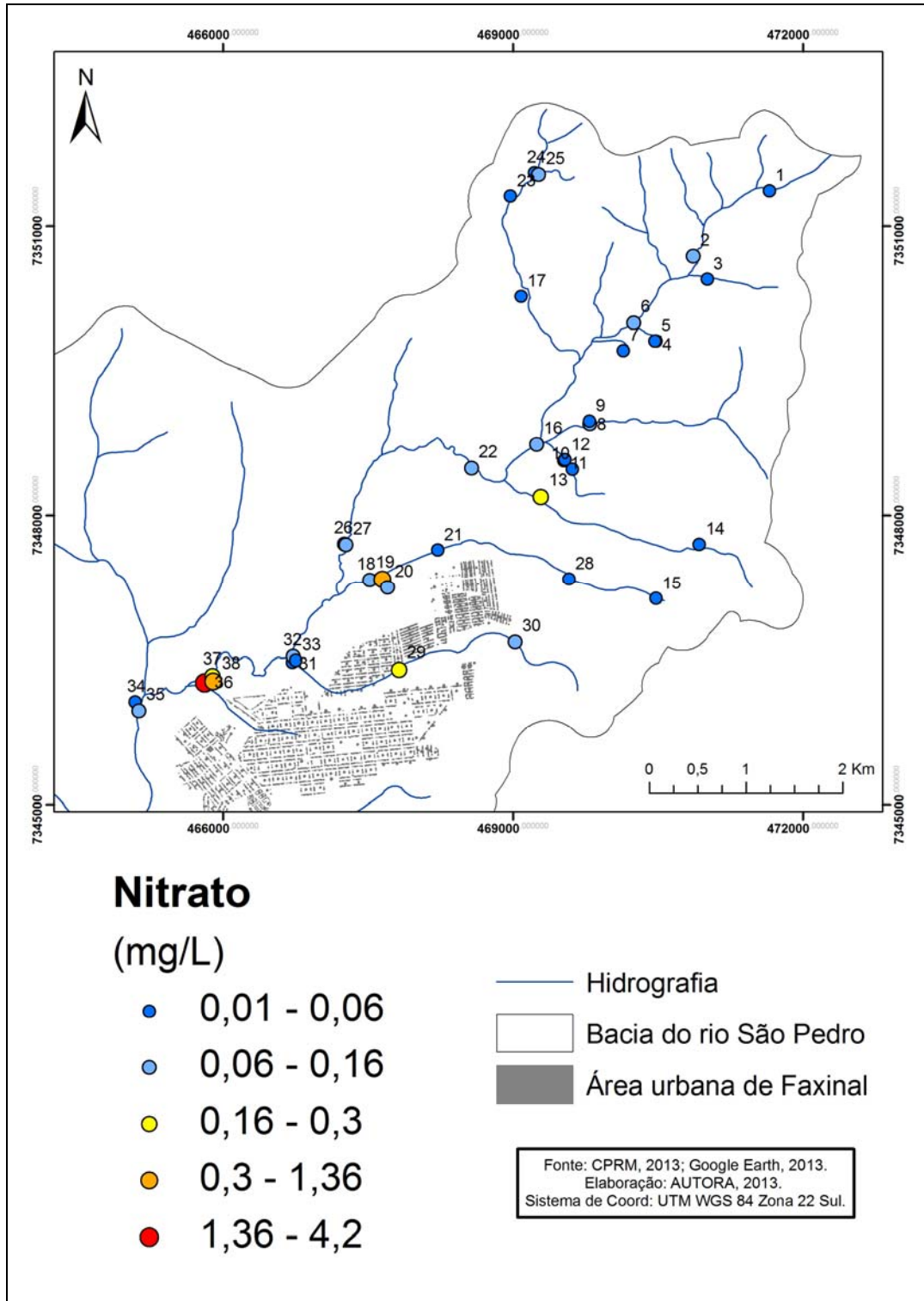
O nitrato é a principal forma de nitrogênio associada à contaminação da água pelas atividades agropecuárias. Isso ocorre porque o ânion nitrato, por ser fracamente retido nas cargas positivas dos colóides, tende a permanecer mais em solução, principalmente nas camadas superficiais do solo, nas quais a matéria orgânica acentua o caráter eletronegativo da fase sólida (repelindo o nitrato), e os fosfatos ocupam as cargas positivas disponíveis. Isso indica que o nitrato na solução do solo, fica propenso à lixiviação e ao longo do tempo pode haver incremento desse nutriente nas águas subterrâneas (RESENDE, 2002).

A utilização de agroquímicos via fertilizantes vem sendo uma prática comum nos sistemas de cultivo, especialmente em muitos países de clima tropical (CARVALHO, 2006). Nos países em desenvolvimento, os fertilizantes nitrogenados e os resíduos de pesticidas utilizados na agricultura são os principais contaminantes das águas subterrâneas utilizadas para abastecimento público, representando ameaças sobre a saúde humana (BOUMAN; CASTAÑEDA; BHUIYAN, 2002). A concentração máxima de nitrato na água de beber pela Portaria 2914 é de 10 mg/L (BRASIL, 2011).

Como demonstra a Figura 21, os níveis de Nitrato na área de estudo se apresentaram baixos em comparação com a máxima estabelecida para água potável pela legislação brasileira, que é de 10 mg/L. As concentrações variaram de 0,01 a 0,16 mg/L em nascentes, e de 0,01 a 4,2 mg/L em águas de rio. Nas águas subterrâneas analisadas, as concentrações de nitrato ficaram entre 0,01 e 1,36 mg/L.

Por outro lado, a variação espacial dos níveis de Nitrato evidenciaram as maiores concentrações em pontos mais baixos da bacia em estudo, podendo também estar associados às proximidades dos cursos d'água com a área urbana de Faxinal, devido ao despejo de efluentes domésticos urbanos e aumento da matéria orgânica.

Figura 19 – Concentração de Nitrato na área de estudo.



A lixiviação dos agroquímicos para as águas subterrâneas é regida pela captação, transferência e pelos processos de transformação envolvidos no transporte da água. Neste contexto, nitrato e pesticidas em zonas húmidas, possuem um alto potencial de lixiviação, que é causado pela percolação constante da água, contrabalanceada com determinados processos de transformação ocorrendo em condições anaeróbicas tropicais (BOUMAN; CASTAÑEDA; BHUIYAN, 2002). Dessa forma, na área pesquisada, as áreas irrigadas de tomate (Figura 22) possuem potencial de contaminação dos recursos hídricos.

Figura 20 – Cultivo de tomate irrigado em estufa na área de estudo.



No entanto, as baixas concentrações de nitrato encontradas nas águas subterrâneas podem estar relacionadas com a rápida degradação microbiana em condições anaeróbicas favorecidas pelas temperaturas relativamente elevadas no local da pesquisa. Ainda sobre esta abordagem, Tanko, Oluwadamisi e Abubakar (2012), ao encontrarem traços de concentrações de nitrato utilizado como fertilizante abaixo dos níveis máximos aceitáveis em águas superficiais e subterrâneas de abastecimento público em regiões agrícolas, explicam que o declínio nas concentrações geralmente ocorre porque, após a aplicação, o Nitrato é decomposto

no solo pelos micróbios e não há fluxo suficiente para lavar o excesso de nitratos para as fontes.

5.2 ANÁLISE DOS ELEMENTOS QUÍMICOS INORGÂNICOS

Micronutrientes como Zinco (Zn), Cobre (Cu) e Manganês (Mn), em certas atividades agrícolas, e principalmente, industriais, podem concentrar ou acumular no solo e eventualmente atingir a água. Como os metais pesados tem menor mobilidade no solo, a contaminação mais provável ocorre por processos erosivos. Na água subterrânea do aquífero Serra Geral, na região de Londrina-PR, os metais Ni, Zn, Cd e Cu têm sido encontrados em níveis abaixo dos limites estabelecidos pelos padrões de qualidade para água potável no Brasil (LOPES et al., 2012).

Na busca de atingir os objetivos da pesquisa, os resultados hidroquímicos foram comparados com os padrões de potabilidade da Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde (Brasil, 2011), conforme exposto neste trabalho. Dessa forma, a pesquisa visa contribuir com o planejamento ambiental dos recursos hídricos para a referida região, pelas instituições que compõe o Comitê da Bacia em estudo.

Da tabela 5 constam as concentrações obtidas para os elementos químicos Magnésio (Mg), Ferro (Fe), Cobre (Cu), Manganês (Mn), Zinco (Zn), Cromo (Cr), Níquel (Ni), Alumínio (Al), Chumbo (Pb), Mercúrio (Hg) e Cádmiio (Cd), em fevereiro de 2013 (período de chuva) e agosto de 2013 (período de seca) no Laboratório de Apoio a Pesquisas Agropecuárias (LAPA) da UEL.

Os teores dos elementos Ferro, Cromo, Níquel e Chumbo não foram detectados pelo método analítico nas amostras coletadas no período de chuva, pois apresentaram concentrações abaixo dos níveis de detecção do mesmo, indicando que os teores destes elementos são muito baixos na área de estudo. Por este motivo, estes resultados não foram considerados na discussão deste trabalho.

O mesmo ocorre para o Cádmiio, que nas análises de água realizadas no período de seca, foi encontrado em concentrações abaixo do limite de detecção do método, e também não consta nos resultados analíticos apresentados na tabela 5.

Tabela 5 – Concentrações de Mg, Fe, Cu, Mn, Zn, Cr, Ni, Al, Pb, Hg e Cd na área de estudo, em fevereiro e agosto de 2013.

VMP ¹ Ponto	Mg NC ²		Fe 0,3 mg/L	Cu 2 mg/L		Mn 0,1 mg/L		Zn 5 mg/L		Cr 0,05 mg/L	Ni 0,07 mg/L	Al 0,2 mg/L		Pb 0,01 mg/L	Hg 0,001 mg/L		Cd 0,005 mg/L
	Chuva	Seca	Seca	Chuva	Seca	Chuva	Seca	Chuva	Seca	Seca	Seca	Chuva	Seca	Seca	Chuva	Seca	Chuva
1	0,245	0,122	0,435	0,0028	0,001	0,040	0,007	0,089	< LD	0,004	0,001	0,112	0,052	0,003	0,0020	0,011	ND ⁴
2	0,276	0,322	0,324	0,0021	0,0003	0,020	0,008	0,009	< LD	0,001	0,0003	0,096	0,049	0,0004	0,0011	0,008	ND
3	0,363	0,244	0,448	0,0018	0,0003	0,008	0,01	0,010	< LD	0,0009	0,001	0,021	0,047	0,005	0,0009	0,008	ND
4	0,086	0,28	0,008	0,0017	< LD ³	0,003	0,002	0,018	< LD	0,0008	0,0002	0,053	0,015	0,00003	0,0009	0,008	0,0000
5	0,057	0,22	0,081	0,0015	1E-05	0,021	0,005	0,010	< LD	0,0008	0,0003	0,068	0,038	0,0002	0,0008	0,006	0,0003
6	0,500	0,49	3,678	0,0017	0,003	0,056	0,056	0,010	< LD	0,001	0,001	0,007	0,361	0,001	0,0008	0,006	ND
7	0,505	0,882	0,027	0,0020	< LD	0,002	0,001	0,017	< LD	0,001	0,0003	0,100	0,022	0,00001	0,0008	0,006	ND
8	0,054	0,123	< LD	0,0018	0,0001	0,002	0,001	0,011	< LD	0,0008	0,0001	0,058	0,018	0,00001	0,0008	0,006	0,0004
9	0,811	0,675	3,688	0,0022	0,0005	0,070	0,107	0,013	< LD	0,001	0,0003	0,082	0,306	0,0003	0,0007	0,006	ND
10	0,127	0,3	0,029	0,0016	< LD	0,001	0,001	0,012	< LD	0,0009	0,0003	0,070	0,007	< LD	0,0008	0,006	0,0002
11	0,500	0,408	0,843	0,0015	< LD	0,126	0,019	0,013	< LD	0,0008	0,0003	0,114	0,047	0,0007	0,0007	0,006	ND
12	0,018	0,169	1,586	0,0019	0,0008	0,011	0,018	0,011	< LD	0,001	0,0002	0,112	0,365	0,0002	0,0007	0,006	ND
13	0,861	0,445	0,851	0,0040	0,0004	0,179	0,036	0,018	< LD	0,0008	0,0002	0,086	0,113	0,000005	0,0008	0,006	ND
14	0,012	0,129	0,613	0,0023	< LD	0,021	0,01	0,012	0,009	0,0007	0,0001	0,079	0,014	0,001	0,0007	0,005	0,0003
15	0,049	0,154	0,011	0,0014	0,003	0,004	0,004	0,011	< LD	0,0008	0,0002	0,140	0,021	0,0005	0,0007	0,005	ND
16	0,835	0,804	1,996	0,0023	0,004	0,010	0,054	0,013	< LD	0,001	0,0005	0,140	0,27	0,001	0,0007	0,005	ND
17	0,576	0,565	0,22	0,0027	0,0003	0,020	0,023	0,018	0,293	0,0008	0,0003	0,186	0,038	0,0001	0,0007	0,005	ND
18	1,687	0,686	2,474	0,0028	0,001	0,152	0,043	0,029	< LD	0,0008	0,0004	0,106	0,114	0,0001	0,0008	0,005	ND
19	2,264	2,595	0,033	0,0025	< LD	0,051	0,028	0,070	< LD	0,001	0,0004	0,072	0,031	< LD	0,0007	0,005	ND
20	0,895	0,372	0,043	0,0022	0,0007	0,386	0,23	0,018	0,092	0,0008	0,0007	0,145	0,041	0,0003	0,0007	0,005	ND
21	1,318	0,812	1,144	0,0020	0,0003	0,199	0,035	0,024	0,204	0,0008	0,0004	0,074	0,045	0,0001	0,0007	0,005	ND
22	0,863	0,678	0,941	0,0023	0,0005	0,103	0,04	0,014	< LD	0,0009	0,0002	0,186	0,279	< LD	0,0008	0,005	ND
23	ND	0,258	< LD	0,0015	0,002	0,001	0,023	0,019	0,01	0,0008	0,0005	0,065	0,046	< LD	0,0007	0,005	ND
24	ND	0,028	< LD	0,0017	< LD	0,005	0,003	0,012	< LD	0,0007	0,0001	0,113	0,032	< LD	0,0007	0,005	ND
25	0,226	0,269	0,162	0,0016	< LD	0,040	0,027	0,022	< LD	0,0007	0,0002	0,092	0,035	0,0002	0,0007	0,005	ND
26	0,613	0,592	0,017	0,0046	0,013	0,000	0,002	0,051	0,216	0,001	0,001	0,124	0,023	0,003	0,0007	0,005	ND
27	0,819	0,584	0,902	0,0025	0,0008	0,114	0,032	0,016	< LD	0,0009	0,0002	0,110	0,212	0,0001	0,0007	0,005	ND
28	0,706	0,715	1,378	0,0022	0,0001	0,175	0,059	0,015	< LD	0,0008	0,0003	0,103	0,069	0,00002	0,0007	0,005	ND
29	0,772	0,474	0,836	0,0019	< LD	0,159	0,032	0,028	< LD	0,0008	0,0002	0,109	0,074	< LD	0,0007	0,005	ND
30	0,025	0,129	0,003	0,0014	0,008	0,008	0,007	0,024	0,173	0,0009	0,001	0,141	0,032	0,002	0,0007	0,005	ND
31	1,919	1,175	1,118	0,0023	0,002	0,205	0,098	0,021	< LD	0,001	0,0006	0,164	0,297	0,0004	0,0007	0,005	ND
32	0,860	0,642	1,1105	0,0022	0,006	0,090	0,035	0,019	2,116	0,001	0,001	0,099	0,268	0,002	0,0007	0,005	ND
33	2,583	3,214	0,019	0,0066	0,003	0,001	0,0001	0,183	0,496	0,002	0,0008	0,052	0,009	0,0005	0,0007	0,005	ND
34	0,434	0,668	0,011	0,0014	0,001	0,000	0,0009	0,431	0,286	0,0009	0,0005	0,062	0,013	0,0006	0,0007	0,005	ND
35	0,986	0,586	1,089	0,0027	0,007	0,100	0,036	0,023	0,025	0,0009	0,0004	0,134	0,267	0,001	0,0007	0,005	ND
36	3,768	2,343	0,655	0,0056	0,009	0,077	0,126	0,026	0,022	0,001	0,001	0,169	0,318	0,001	0,0007	0,005	ND
37	1,358	0,732	1,438	0,0026	0,009	0,086	0,041	0,024	< LD	0,001	0,0005	0,143	0,234	0,001	0,0007	0,005	ND
38	0,951	1,135	0,099	0,0034	0,016	0,005	0,006	0,084	0,19	0,001	0,001	0,065	0,014	0,002	0,0007	0,005	ND

Notas: (1)Valor Máximo Permitido – segundo Portaria 2914/2011; (2)Não Consta; (3)Limite de Detecção; (4)Não Detectado.

• Magnésio

Conforme Tabela 5, o valor médio da concentração de magnésio nas amostras analisadas no período de chuva (Figura 23), foi de 0,78 mg/L, sendo o valor máximo de 3,7 mg/L encontrado em água de rio (ponto 36) e mínimo de 0,01 mg/L em água de represa (ponto 14). Nas amostras analisadas na estação seca (Figura 24), a concentração média de Mg foi de 0,64 mg/L, sendo o teor máximo de

3,2 mg/L em água subterrânea (ponto 33) e o mínimo de 0,02 mg/L em água de nascente (ponto 24).

As Figuras 23 e 24 mostram que o padrão de espacialização do Mg foi mantido nas duas estações de coleta, porém notou-se um pequeno aumento nos níveis deste elemento durante a estação seca, o qual pode estar relacionado à redução de chuvas, fator que propicia a diminuição da solubilidade dos elementos químicos durante este período.

O Magnésio é um constituinte necessário da clorofila, sem a qual nenhum ecossistema poderia funcionar (ODUM, 1988). Além disso, é abundante na natureza principalmente na água do mar e na crosta terrestre, onde é encontrado na forma de magnesita, dolomita e vários silicatos. Junto com o cálcio, é responsável pela dureza da água. A Portaria 2914/2011 não estipula Valor Máximo Permitido (VMP) para este elemento químico.

Os Latossolos (classe de solo predominante na área de estudo) apresentam baixa fertilidade natural, acidez elevada e altos teores de alumínio, necessitando de aplicações de pó de dolomita que aumenta o magnésio e neutraliza o alumínio, prática necessária para obter uma produtividade satisfatória das culturas agrícolas (LICHT, 2001). Neste sentido, a origem do Magnésio na área pesquisada pode ser devida aos calcários agrícolas empregados como corretivos da acidez e neutralização do alumínio trocável dos solos.

A adição de Magnésio também pode ser feita via fertilizantes. De acordo com Oliveira-Filho (2002), os nutrientes essenciais para as plantas são classificados em macro e micronutrientes. O Magnésio é um macronutriente secundário e se encontra entre os nutrientes absorvidos em maior quantidade pelas plantas.

Figura 21 – Concentração de Mg em período chuvoso.

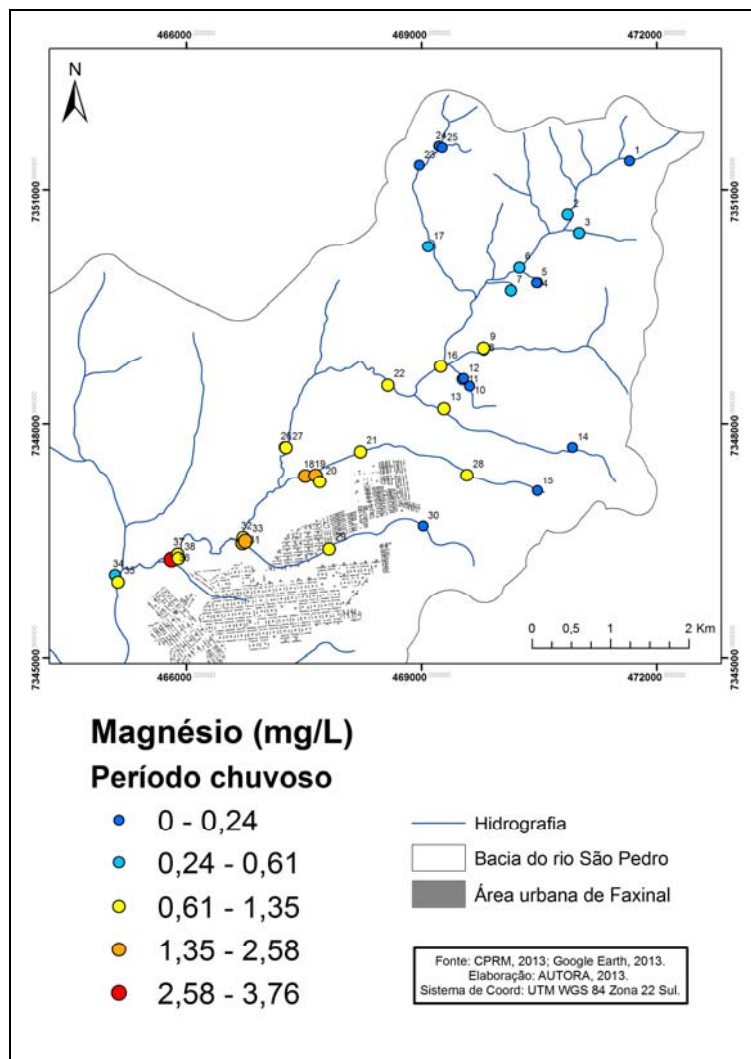
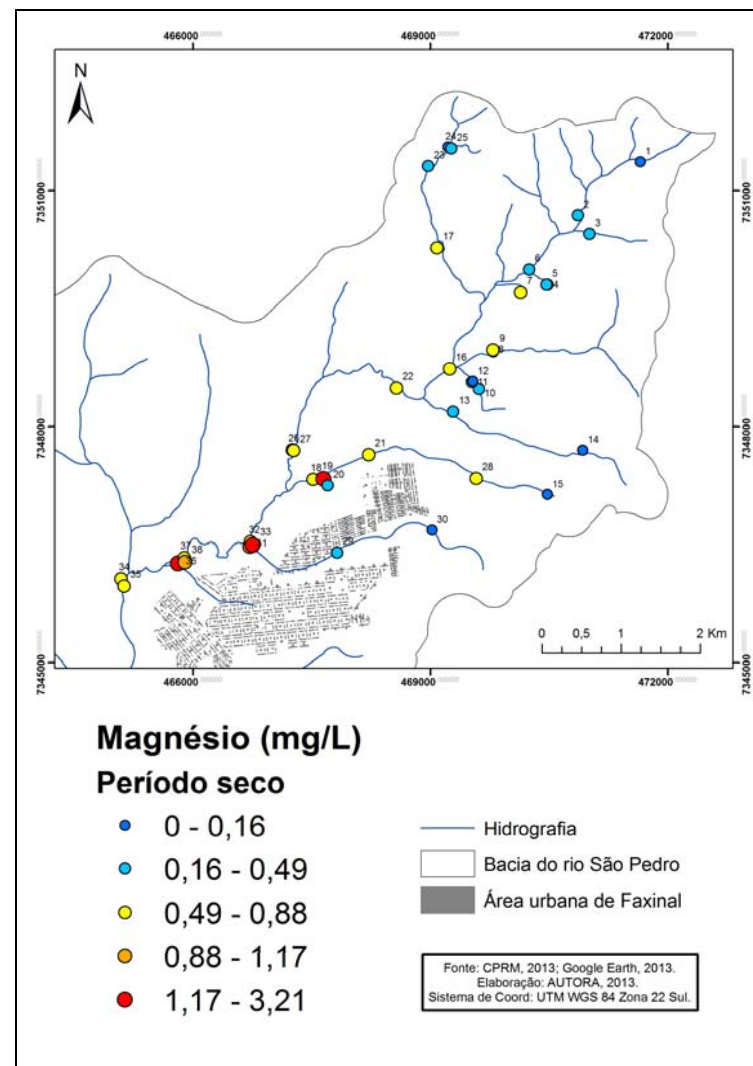


Figura 22 – Concentração de Mg em período seco.



- **Ferro**

O Ferro, em quantidade adequada, é essencial ao sistema bioquímico das águas, podendo, em grandes quantidades, se tornar nocivo, dando sabor e cor desagradáveis e dureza das águas, tornando-as inadequadas ao uso doméstico e industrial. O ferro aparece, normalmente, associado com manganês (CETESB, 2008).

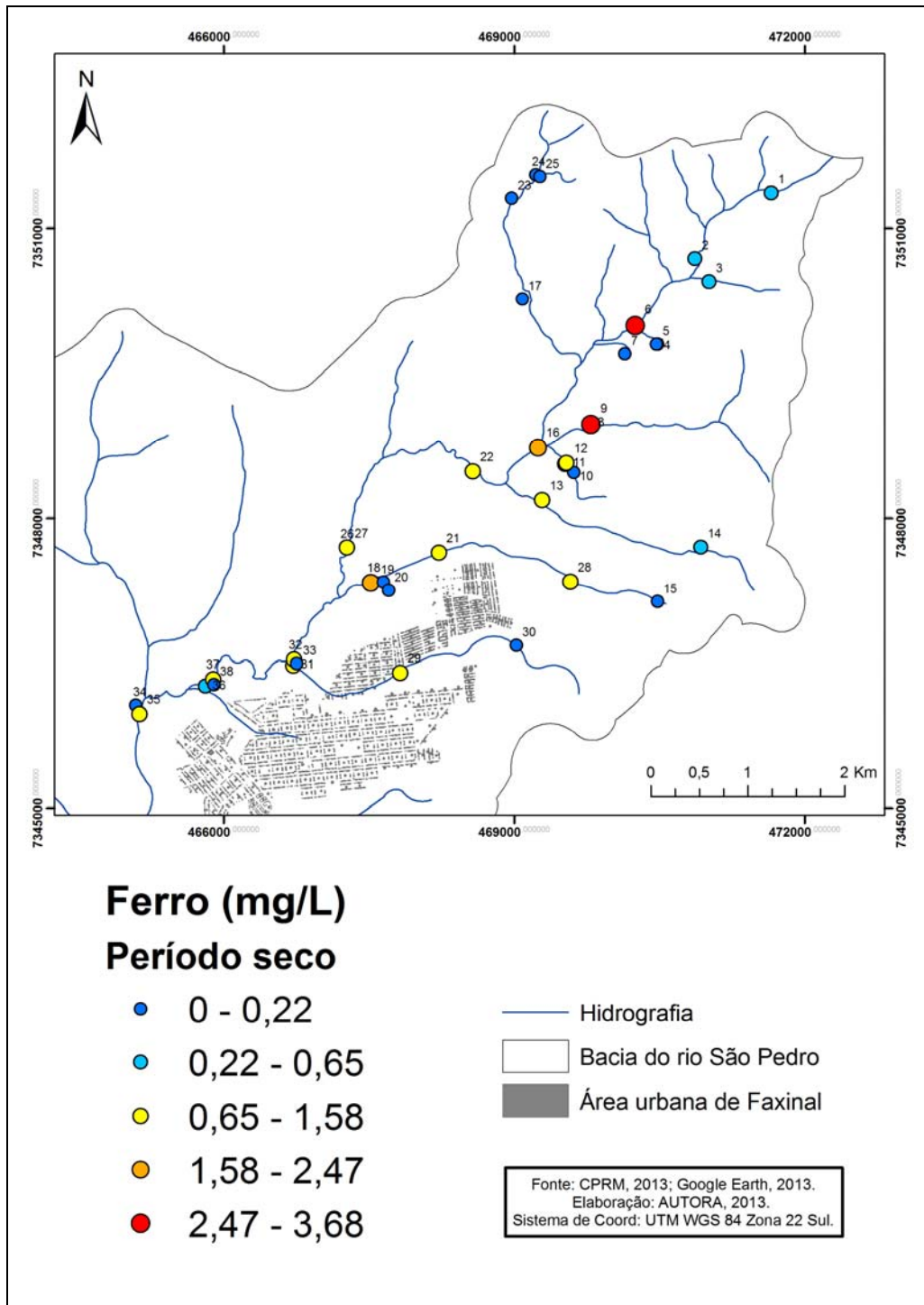
A Tabela 5 demonstra que o elemento foi detectado somente nas amostras de água analisadas no período de seca, com concentração média de 0,78 mg/L. O Ferro esteve acima da concentração máxima permitida pela Portaria 2914/2011 (0,3 mg/L) em 52,6% das amostras analisadas, apresentando os maiores teores nos pontos 6, 9 e 18, com teores de 3,67, 3,68 e 2,47 mg/L, respectivamente.

Segundo Morais et al. (2012), as características pedológicas são o principal fator determinante do acúmulo de Fe e Al em águas superficiais. Neste caso, os níveis de Ferro são decorrentes da ocorrência natural dos tipos de solo da área estudada, pois nesta localidade há predomínio de Latossolos e Nitossolos, solos estes ricos em Fe.

Por outro lado, a espacialização dos dados (Figura 25) mostrou que níveis elevados de Fe ocorreram na porção da bacia constituída por intensa atividade agrícola, podendo estar relacionados às adições de fertilizantes químicos. Segundo Azevedo e Chasin (2003), as altas concentrações de Ferro podem ser provenientes do uso excessivo de fertilizantes na agricultura. Os micronutrientes, como Fe, Cu, Mn e Zn, são elementos químicos absorvidos em proporção muito menor pelas plantas, mas são igualmente importantes para o desenvolvimento das culturas (FERTIZA, 2000).

Nos poços analisados, os níveis de Fe se mantiveram abaixo da concentração máxima permitida pela legislação ambiental brasileira.

Figura 23 – Concentração de Fe em período seco.



- **Cobre**

As fontes de cobre (Cu) para o meio ambiente incluem corrosão de tubulações de latão por águas ácidas, efluentes de estações de tratamento de esgotos, escoamento superficial e contaminação da água subterrânea a partir do

uso agrícola do cobre como fungicida e precipitação atmosférica de fontes industriais. Em pequenas quantidades é até benéfico ao organismo humano, catalisando a assimilação do ferro e seu aproveitamento na síntese da hemoglobina do sangue, facilitando a cura de anemias (CETESB, 2008).

No homem, a ingestão de doses excessivamente altas pode acarretar irritação e corrosão da mucosa, danos capilares generalizados, problemas hepáticos e renais e irritação do sistema nervoso central, seguido de depressão. Entretanto, a intoxicação por cobre é muito rara.

Conforme apontado pela CETESB (2008), as concentrações de cobre em águas superficiais são, normalmente, bem menores do que 0,2 mg/L, justificando os valores encontrados na área de estudo em período de chuva e seca (Tabela 5).

Quanto à sazonalidade dos períodos analisados, os teores de Cu mostraram uma maior variabilidade espacial no período chuvoso (Figura 26), porém as maiores concentrações ocorreram no período seco (Figura 27), demonstrando a influência da chuva na diluição desse elemento químico.

Embora não tenha sido detectado nenhum teor de Cobre dissolvido acima do padrão da legislação ambiental brasileira (2 mg/L), verificou-se uma maior concentração deste elemento químico nas proximidades da área urbana, nos dois períodos analisados.

Figura 24 – Concentração de Cu em período chuvoso.

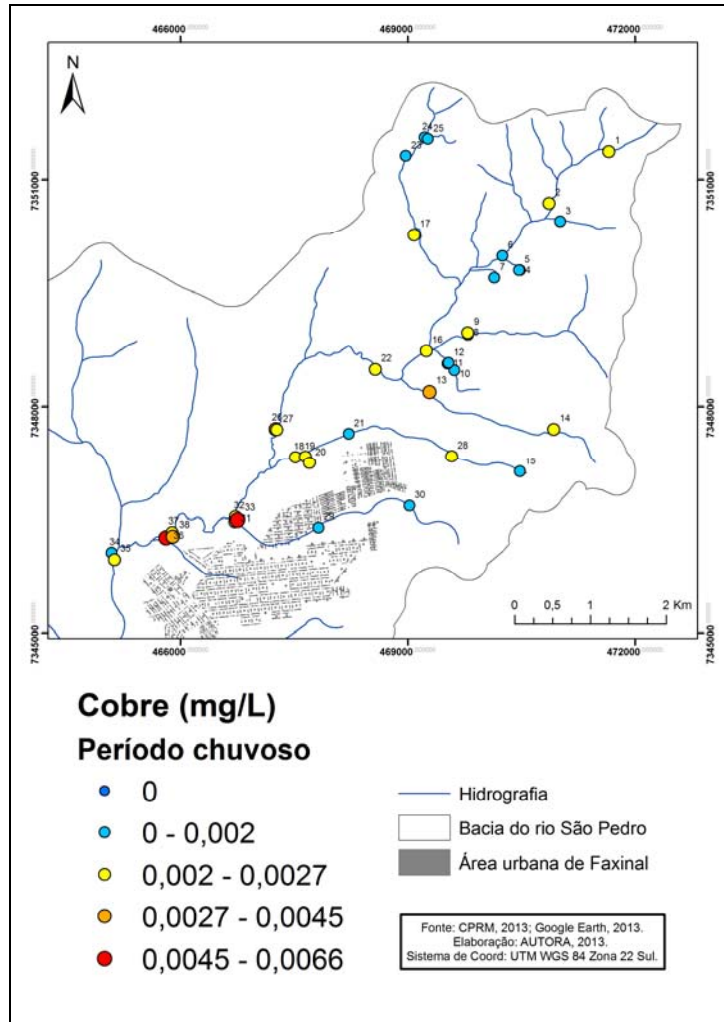
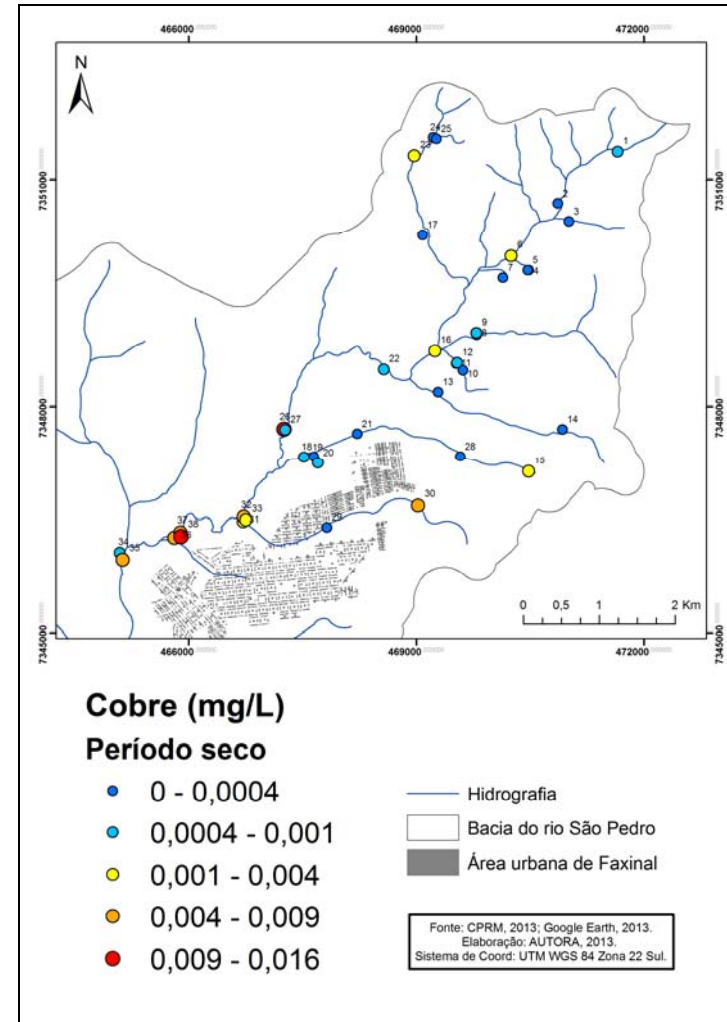


Figura 25 – Concentração de Cu em período seco.



- **Manganês**

Ocorre naturalmente na água superficial e subterrânea, no entanto, as atividades antropogênicas são também responsáveis pela contaminação da água. Raramente atinge concentrações de 1 mg/L em águas superficiais naturais e, normalmente, está presente em quantidades de 0,2 mg/L ou menos. O Mn é um elemento essencial para muitos organismos, incluindo o ser humano, entretanto, devido ao controle homeostático que o homem exerce sobre o metal, geralmente não é considerado muito tóxico quando ingerido com a dieta (CETESB, 2008).

Segundo Guilherme et al. (2005), as maiores adições de manganês a ambientes aquáticos são provenientes de efluentes domésticos rurais e urbanos, podendo também ser proveniente de produtos utilizados na agricultura. Oliveira (2007) encontrou nível alto de Mn no alto curso do rio São Francisco, nos períodos chuvosos, o que indicou o uso inadequado de fertilizantes fosfatados utilizados nas atividades agrícolas dessa região.

Conforme demonstra a Figura 28, no período chuvoso, foram identificados teores de manganês que ultrapassaram o limite de 0,1 mg/L permitido pela legislação, nos pontos 11, 13, 18, 20, 21, 22, 27, 28, 29 e 31, verificando-se que houve um aumento da concentração deste elemento nas proximidades da área urbana de Faxinal, o qual pode estar associado à adição de efluentes domésticos urbanos aos cursos d'água.

No período seco (Figura 29), a variabilidade espacial se manteve, porém as concentrações foram menores que no período chuvoso, apresentando níveis acima do limite estipulado pela Portaria 2914/2011 nos pontos 9, 20 e 36, o que aponta influência do uso de fertilizantes fosfatados nos cultivos agrícolas presentes na área de estudo.

Figura 26 – Concentração de Mn em período chuvoso.

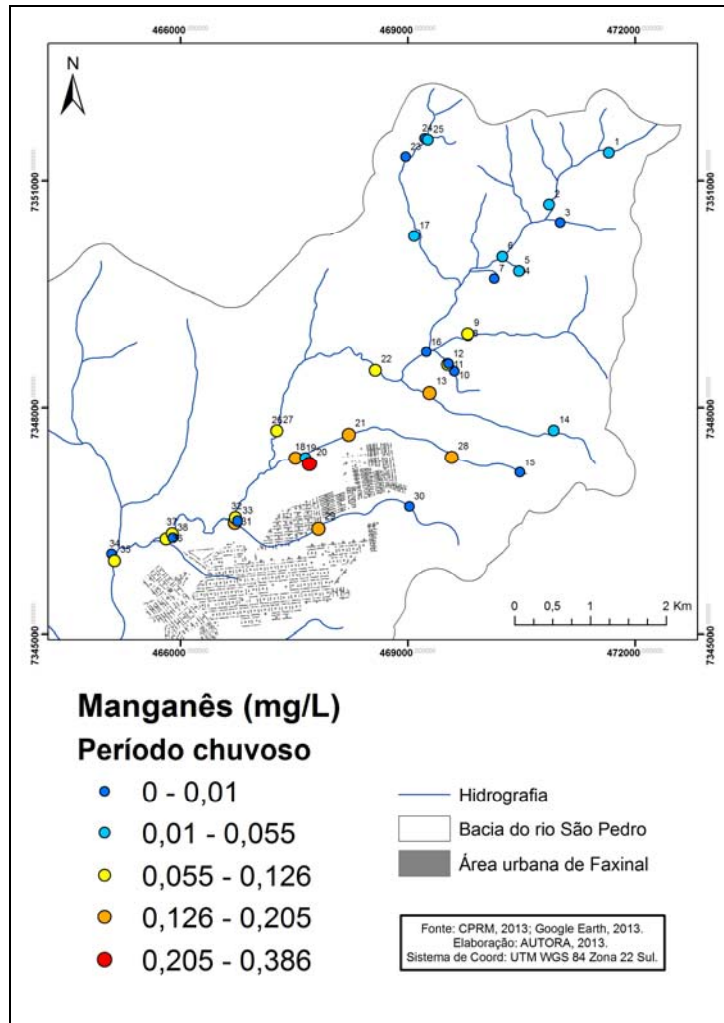
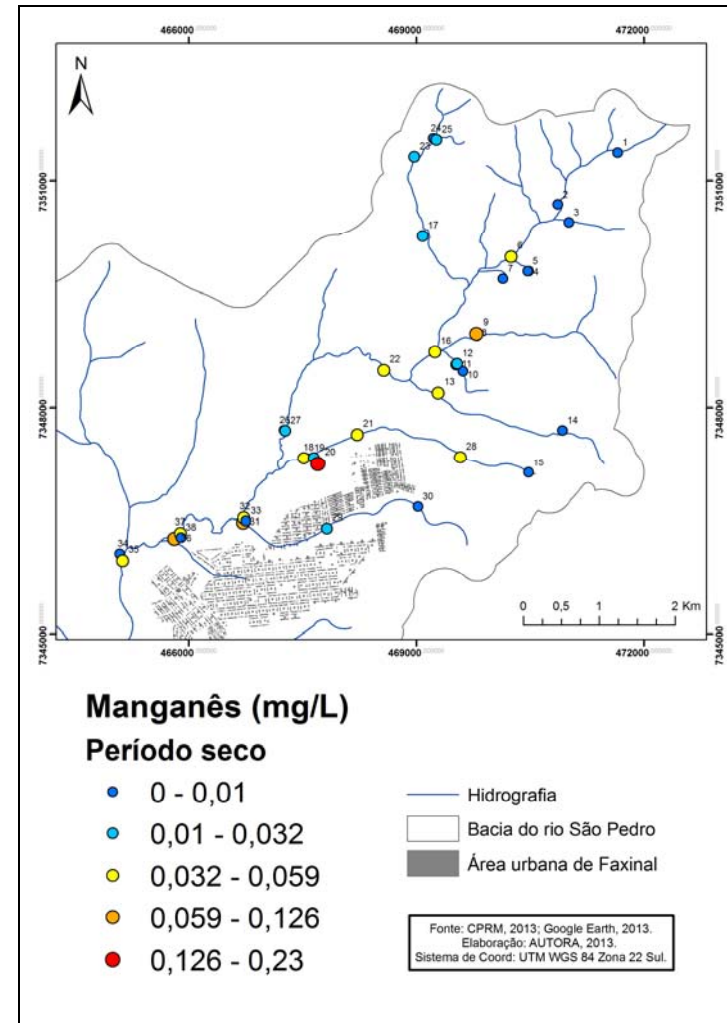


Figura 27 – Concentração de Mn em período seco.



- **Zinco**

A presença de zinco é comum nas águas superficiais naturais, em concentrações geralmente abaixo de 0,01 mg/L; em águas subterrâneas ocorre entre 0,01-0,04 mg/L. Na água de torneira, a concentração do metal pode ser elevada devido à dissolução do zinco das tubulações (CETESB, 2008).

O zinco por ser um elemento essencial ao ser humano, só se torna prejudicial à saúde quando ingerido em concentrações muito altas, o que é relativamente raro, podendo acumular-se nos tecidos.

As Figuras 30 e 31 demonstram que se manteve um padrão de espacialidade para os teores de Zn nos períodos de chuva e seca, e que houve um aumento da concentração desse elemento nas proximidades do perímetro urbano. Também se observou um aumento nos níveis de Zn com a redução das chuvas, provavelmente relacionado à menor diluição desse elemento químico no período seco.

Segundo a Portaria 2914/2011, o padrão de potabilidade da água recomendado para o zinco é de 5 mg/L. Através da Tabela 4, observa-se que as concentrações de zinco encontradas nos pontos amostrados, em período chuvoso e de seca, estão em conformidade com a legislação ambiental brasileira.

Figura 28 – Concentração de Zn em período chuvoso.

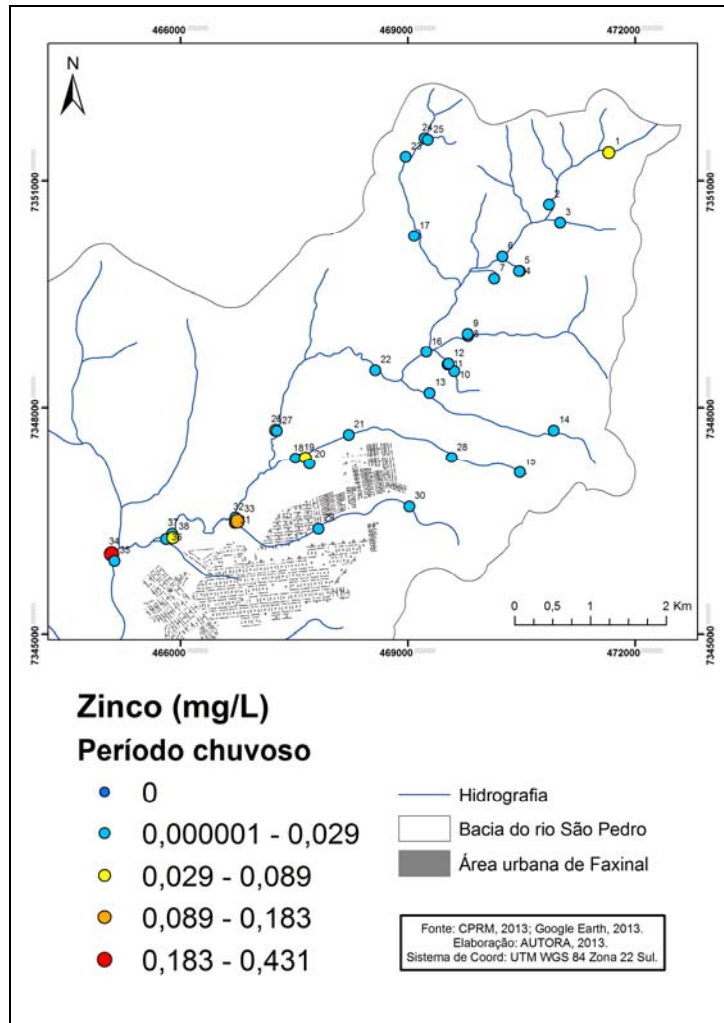
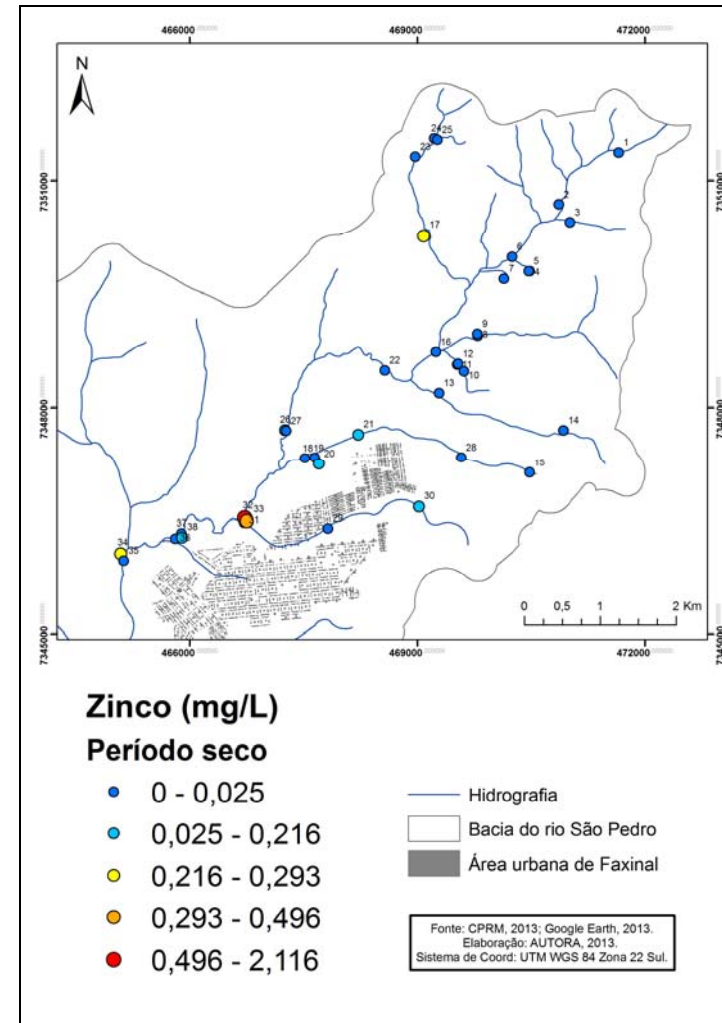


Figura 29 – Concentração de Zn em período seco.

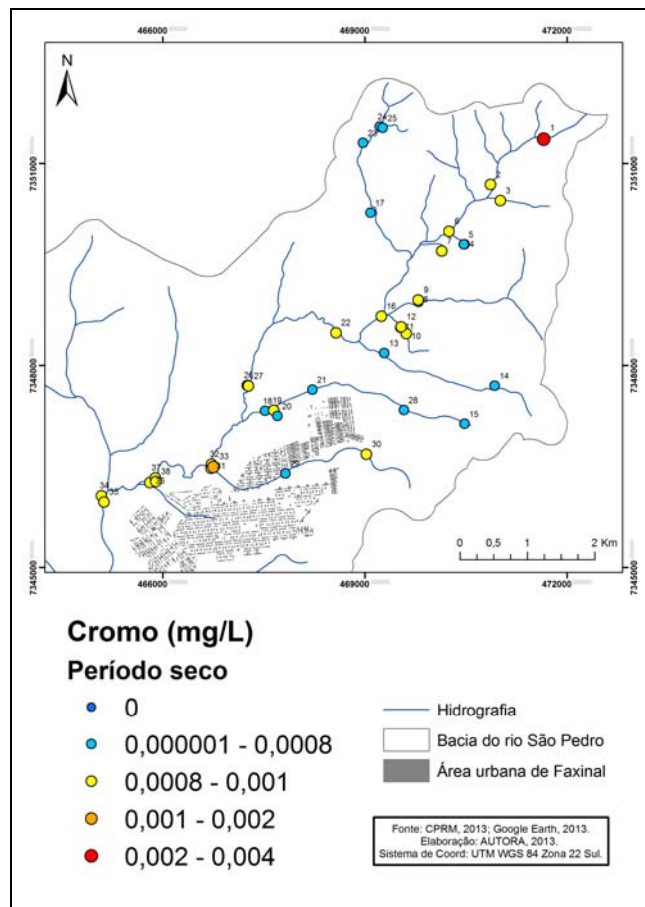


- **Cromo**

O cromo é utilizado na produção de ligas metálicas, estruturas da construção civil, fertilizantes, tintas, pigmentos, curtumes, preservativos para madeira, entre outros usos. A maioria das águas superficiais contem entre 0,001 e 0,01 mg/L de cromo. A concentração do metal na água subterrânea geralmente é baixa (< 0,001 mg/L). Na forma trivalente, o cromo é essencial ao metabolismo humano e sua carência causa doenças. Na forma hexavalente, é tóxico e cancerígeno. Os limites máximos são estabelecidos basicamente em função do cromo hexavalente, conforme apontado pela CETESB (2008).

De acordo com a Tabela 5 e Figura 32, o elemento químico foi detectado somente em amostras coletadas em época seca, apresentando teores em conformidade com a Portaria 2914/2011, onde o padrão de potabilidade da água recomendado para o Cromo é de 0,05 mg/L.

Figura 30 – Concentração de Cr em período seco.

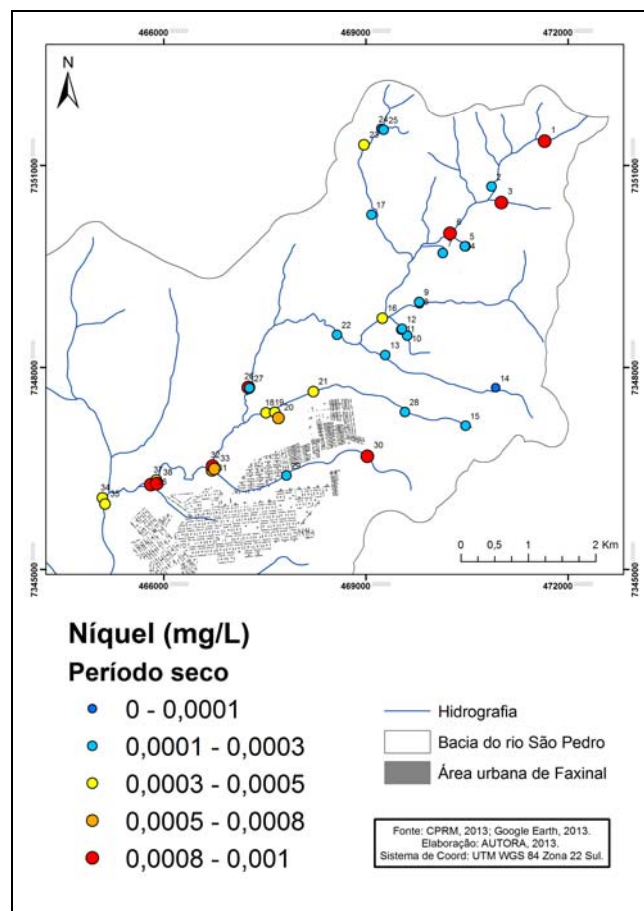


• Níquel

O níquel e seus compostos são utilizados em galvanoplastia, na fabricação de aço inoxidável, manufatura de baterias Ni-Cd, moedas, pigmentos, entre outros usos. Concentrações de níquel em águas superficiais podem chegar a 0,1 mg/L; Na água potável, a concentração do metal normalmente é menor que 0,02 mg/L, embora a liberação de níquel de torneiras e acessórios possa contribuir para valores acima de 1 mg/L. Doses elevadas de níquel podem causar dermatites nos indivíduos mais sensíveis. A ingestão de elevadas doses causa irritação gástrica (CETESB, 2008).

Na área de estudo (Figura 33), o Ni foi detectado na água, no período de seca, apresentando teores abaixo do padrão estabelecido pela Portaria 2914/2011, que é de 0,07 mg/L.

Figura 31 – Concentração de Ni em período seco.



- **Alumínio**

Na análise realizada em período chuvoso, os níveis de alumínio apresentaram concentrações médias de 0,1 mg/L, com máxima de 0,18 e mínima de 0,007 mg/L, ficando dentro dos valores máximos permitidos pela legislação vigente (0,2 mg/L), conforme Tabela 5. Contudo, o Alumínio apresentou concentrações acima da máxima permitida em 26% das amostras analisadas na estação seca.

De acordo com a análise espacial, no período seco (Figura 35), houve um aumento das concentrações de alumínio nos pontos 35, 36 e 37, com teores variando entre 0,234 mg/L e 0,318 mg/L, onde foi possível observar em campo a ausência de vegetação ripária e consequente instabilidade das margens. Segundo Morais et al. (2012), este poluente atinge os corpos d'água por meio de escoamento superficial na área de drenagem, quando as matas ciliares não estão conservadas.

A espacialização dos dados se manteve padrão nas duas épocas amostradas (Figuras 34 e 35), podendo se constatar um aumento das concentrações no sentido da zona rural para área urbana. Este fato pode estar relacionado à prática de calagem realizada na área agrícola da bacia, para correção de acidez dos solos utilizados pela agricultura, e neutralização dos teores de alumínio trocável do solo.

Nos poços profundos representantes da área de estudo (P19, P26, P33, P34 e P38), os teores ficaram abaixo da concentração máxima estabelecida, tanto na estação chuvosa, quanto na estação seca.

Figura 32 – Concentração de Al em período chuvoso.

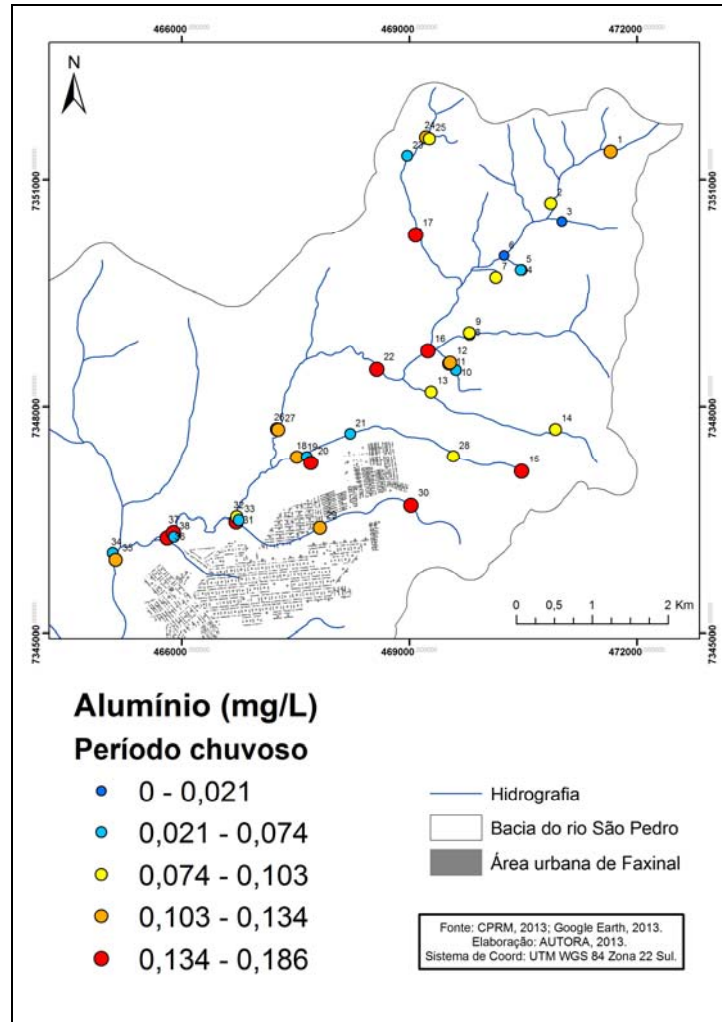
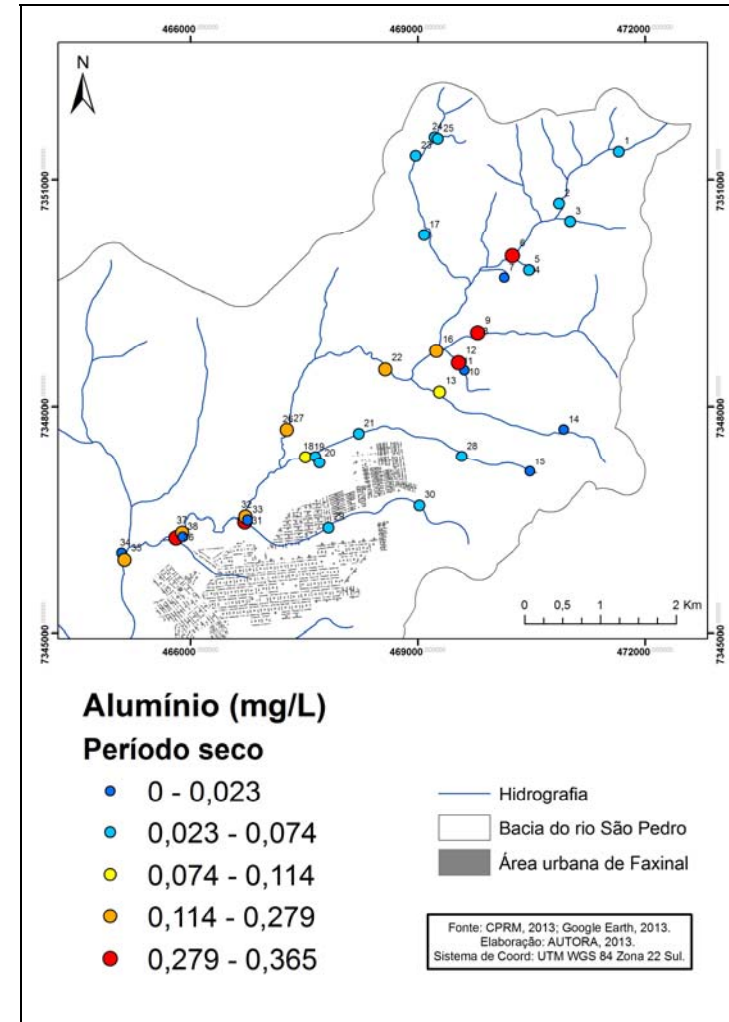


Figura 33 – Concentração de Al em período seco.

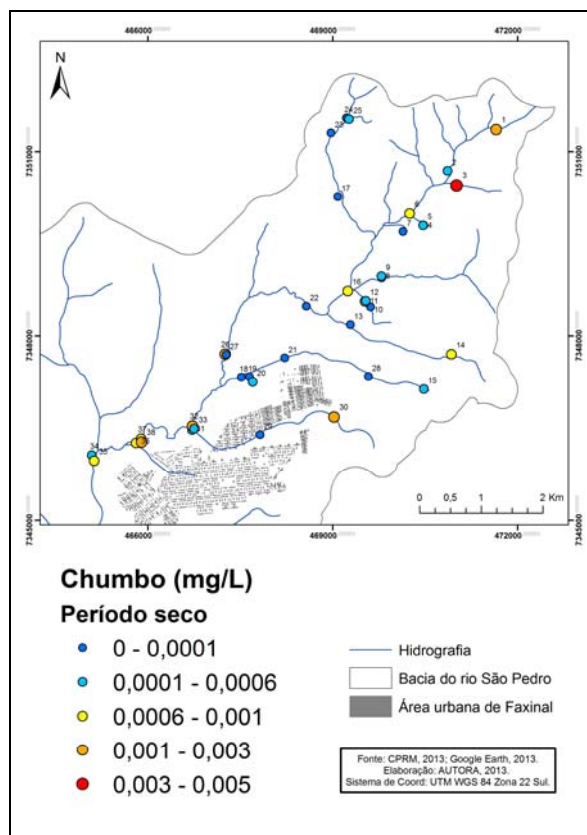


- **Chumbo**

O chumbo tem ampla aplicação industrial, como na fabricação de baterias, tintas, esmaltes, inseticidas, vidros, ligas metálicas etc. A presença do metal na água ocorre por deposição atmosférica ou lixiviação do solo. A exposição da população em geral ocorre principalmente por ingestão de alimentos e bebidas contaminados, podendo afetar quase todos os órgãos e sistemas do corpo, mas o mais sensível é o sistema nervoso. A exposição aguda causa sede intensa, sabor metálico, inflamação gastrintestinal, vômitos e diarreias. Na exposição prolongada são observados efeitos renais, cardiovasculares, neurológicos e nos músculos e ossos, entre outros. É um composto cumulativo, o qual provoca um envenenamento crônico denominado saturnismo (CETESB, 2008).

Conforme resultados apresentados na Tabela 5 e Figura 36, este elemento químico foi detectado somente em amostras coletadas em época seca, apresentando teores em conformidade com a Portaria 2914/2011, onde o valor de referência reportado para água de consumo humano para o Chumbo é de 0,01 mg/L.

Figura 34 – Concentração de Pb em período seco.



• Mercúrio

O mercúrio está presente na forma inorgânica na água superficial e subterrânea. As concentrações geralmente estão abaixo de 0,0005 mg/L, embora depósitos de minérios possam elevar a concentração do metal na água subterrânea (CETESB, 2008). Segundo Fetter (2008), há pouco mercúrio inorgânico solúvel em condições naturais. No entanto, algumas bactérias podem converter mercúrio metálico para as formas orgânicas, tais como metilmercúrio (HgCH_3^+). Outras formas de mercúrio orgânico, como cloro etilmercúrio ($\text{C}_2\text{H}_5\text{HgCl}$), são fabricadas e utilizadas como fungicidas.

No Brasil, o uso de agrotóxicos contendo metilmercúrio e etilmercúrio foi muito utilizado na cultura do arroz, sendo proibido pelo Ministério da Agricultura, no ano de 1975 (MMA, 2011). No entanto, o mercúrio é um produto químico persistente, que se mantém no meio ambiente e nos organismos vivos por longo período de tempo (PEREIRA, 2004).

Na área de estudo, as concentrações médias de Hg na época chuvosa (Figura 37) foram de 0,0008 mg/L, sendo encontrados teores acima do máximo permitido pela legislação, nos pontos 1 e 2, com 0,002 e 0,001 mg/L, respectivamente. No período de seca (Figura 38), as concentrações do metal estiveram acima da recomendada pela Portaria 2914 (0,001 mg/L) em todos os pontos amostrados.

As Figuras 37 e 38 mostraram que o padrão espacial dos teores de Hg foi mantido em época chuvosa e seca, porém, observou-se um aumento das concentrações desse elemento nos pontos mais altos da área pesquisada. Visto que o Hg possui característica de persistência no meio ambiente, este aumento pode ter alguma relação com o cultivo de arroz nesta localidade, em décadas passadas. No entanto, os resultados da análise indicam a necessidade de se averiguar se a forma de ocupação atual dessas terras pode estar interferindo nos níveis de mercúrio detectados nestes ambientes.

Figura 35 – Concentração de Hg em período chuvoso.

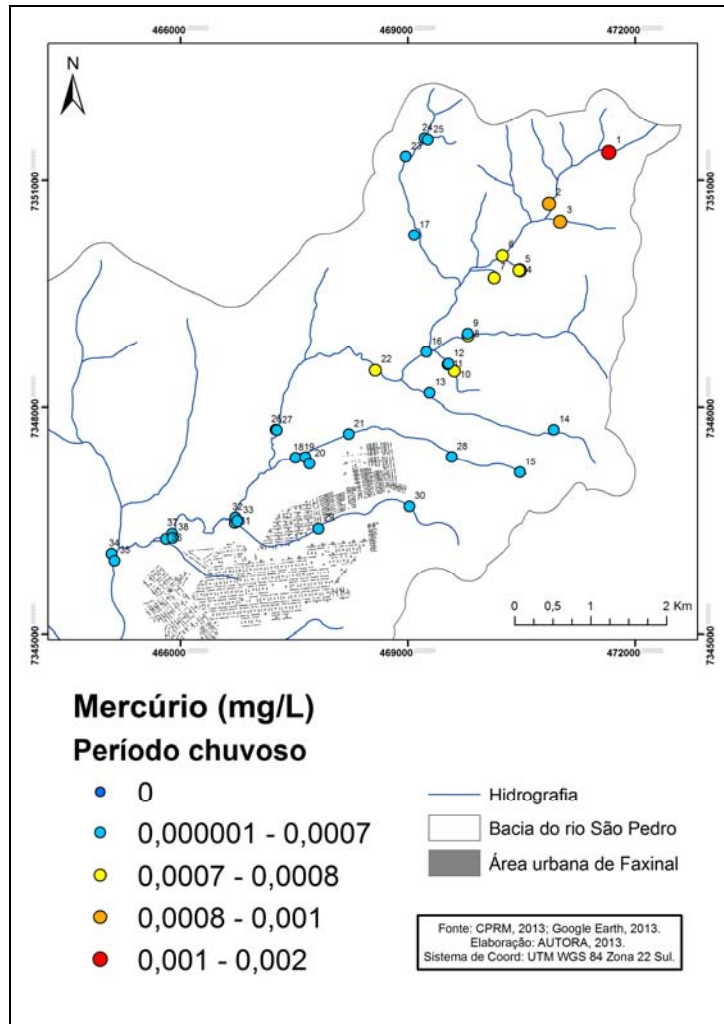
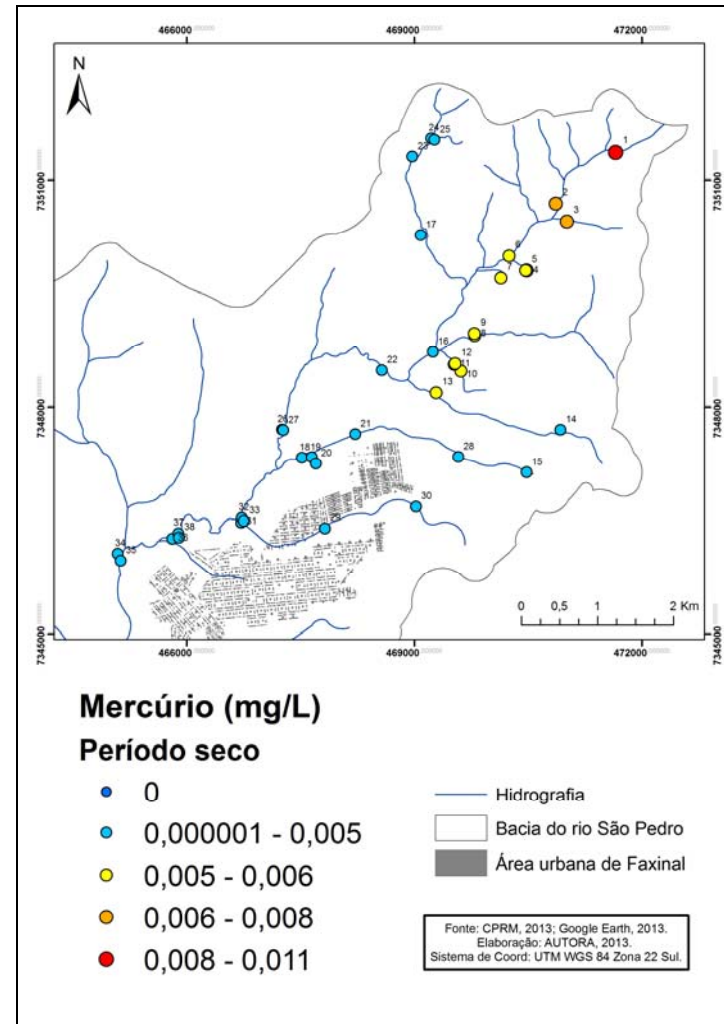


Figura 36 – Concentração de Hg em período seco.



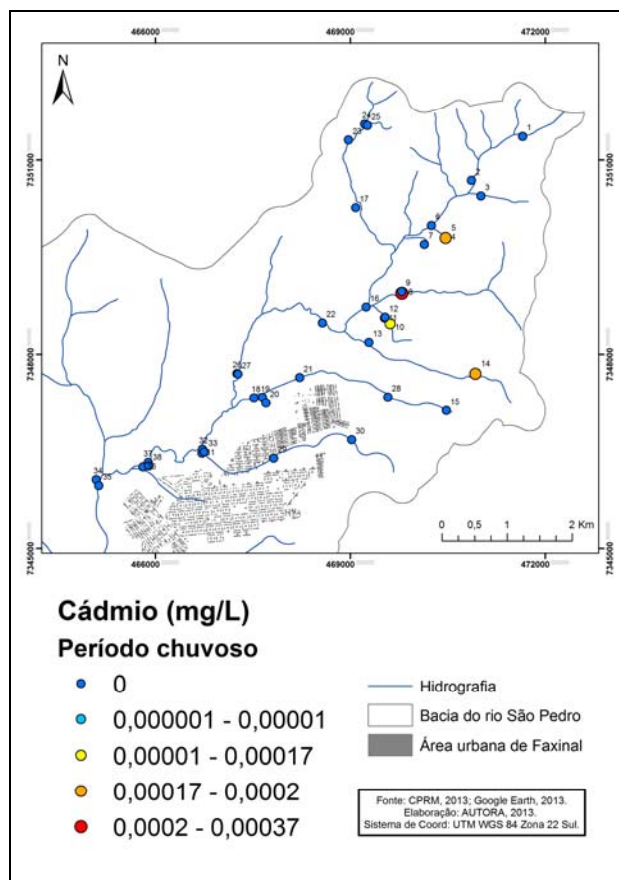
- **Cádmio**

O cádmio é liberado ao ambiente por efluentes industriais, principalmente, de galvanoplastias, produção de pigmentos, soldas, equipamentos eletrônicos, lubrificantes e acessórios fotográficos, bem como por poluição difusa causada por fertilizantes. A água potável apresenta baixas concentrações, geralmente entre 0,00001 e 0,001 mg/L, entretanto pode ocorrer contaminação devido a presença de cádmio como impureza no zinco de tubulações galvanizadas, soldas e alguns acessórios metálicos (CETESB, 2008).

O Cádmio foi associado à manifestação de uma doença no Japão, a qual resulta em um amolecimento dos ossos das vítimas seguido de dor óssea extrema. Este elemento foi atribuído ao arroz e soja cultivados em solo contaminado por cádmio (FETTER, 2008).

O padrão de potabilidade estabelecido pela Portaria 2914/2011 é de 0,005 mg/L, no entanto, na área pesquisada, os resultados obtidos no período chuvoso (Figura 39), mostraram teores de cádmio abaixo do valor máximo permitido pela legislação ambiental brasileira.

Figura 37 – Concentração de Cd no período chuvoso.



5.3 SUBSÍDIOS AO PLANEJAMENTO AMBIENTAL

A Política Nacional de Recursos Hídricos (PNRH) tem como um de seus instrumentos os Planos de Recursos Hídricos. De acordo com a PNRH, os Planos de Recursos Hídricos são planos diretores que visam fundamentar e orientar a implementação da PNRH e o gerenciamento dos recursos hídricos (BRASIL, 1997).

O Plano de Recursos Hídricos do Estado do Paraná é um dos instrumentos da Política Estadual de Recursos Hídricos, instituída pela Lei Estadual 12.726/99, e tem como objetivo atuar como instrumento básico na definição da Política e da Gestão dos Recursos Hídricos neste Estado (PARANÁ, 1999).

Na elaboração deste Plano, o Governo do Estado do Paraná, por intermédio do Instituto das Águas, vem trabalhando na proposição de uma rede de monitoramento, que possibilite a gestão, o planejamento, a fiscalização e o controle dos recursos hídricos superficiais e subterrâneos, tendo como objetivo, proporcionar

para as gerações atuais e futuras, água com qualidade e quantidade suficientes, diante das demandas e anseios da sociedade (AGUASPARANA, 2010).

Pelo papel atribuído, a rede de monitoramento possibilita mapear as áreas do Estado em função dos diferentes graus de risco à contaminação dos recursos hídricos por atividades antrópicas, permitindo identificar as áreas críticas em função das características de uso e ocupação do solo.

Neste contexto, a caracterização realizada nessa pesquisa tornou possível identificar locais com maior risco à contaminação dos recursos hídricos analisados, frente aos potenciais impactos de agroquímicos constatados sobre a qualidade das dessas águas. Além disso, tal constatação levou a necessidade de apontar algumas medidas de mitigação e adequação das intervenções e mecanismos relacionados ao uso do solo, que possibilitem praticar agricultura de forma sustentável.

O conceito de desenvolvimento sustentável para FAO (1996) é

[...] a gestão e a conservação da base de recursos naturais e a orientação de mudança tecnológica e institucional, de tal modo a assegurar a realização e satisfação contínua das necessidades humanas para as gerações presentes e futuras. Tal desenvolvimento sustentável (na agricultura, silvicultura e pesca) conserva a terra, a água, recursos genéticos vegetais e animais, é ambientalmente não degradante, tecnicamente apropriado, economicamente viável e socialmente aceitável.

Nesse âmbito, pode-se dizer que a gestão sustentável nas atividades agrícolas contribui fortemente para a preservação dos recursos hídricos. As decisões do agricultor, que podem influenciar a conservação ambiental são ocasionadas por fatores específicos, como por exemplo, o tipo de cultivo agrícola e as técnicas de manejo do solo incluindo o uso de fertilizantes e agrotóxicos. Estas decisões normalmente são baseadas nas melhores técnicas de manejo disponíveis nas condições locais, de forma a maximizar os retornos econômicos.

5.3.1 Práticas de Agricultura Sustentável

Seguindo recomendações feitas por Bertol (2005), praticar agricultura de forma sustentável consiste em um conjunto de medidas, composto por: implantação de zonas ripárias e manejo conservacionista de solo e água por meio de semeadura direta e terraceamento.

As zonas ripárias (matas ciliares) e áreas de recargas hídricas são de importância particular na manutenção da qualidade e quantidade de água. As áreas de recarga hídrica são responsáveis pela acomodação da água que precipita e penetra no solo, para depois serem descarregadas nos rios. Nestas áreas, geralmente os solos são profundos, permeáveis e o relevo suave. São áreas muito sensíveis às ações antrópicas e com uso restrito, pois as modificações afetam a quantidade e qualidade da água que chega ao solo. Também se apresentam sensíveis à contaminação por agroquímicos que podem atingir as águas subterrâneas por meio da lixiviação.

Ocupando normalmente as áreas mais sensíveis da bacia, como as margens da rede hidrográfica, ao redor de nascentes e áreas saturadas, as matas ciliares representam um importante papel na remoção de nutrientes e contaminantes. Esta remoção ocorre pela filtragem que o fluxo superficial e subsuperficial que se dirigem da encosta, sofrem ao atravessar a mata ciliar. A mata ciliar não atua apenas como filtro retendo os elementos que são transportados da encosta pelo escoamento superficial e subsuperficial. O ambiente ripário, além de ser considerado estratégico na questão da biodiversidade, proporciona reações que permitem o aproveitamento dos nutrientes pela vegetação, bem como a atuação da microbiologia do solo, mitigando o efeito da poluição difusa. As matas ciliares, portanto, tem papel de barreira física entre ambiente terrestre e aquático, possuindo a função de filtro da água de escoamento das adjacências onde ficam retidos sedimentos, produtos tóxicos e nutrientes eutrofizantes (até 80% do Fósforo e 89% do Nitrogênio).

As matas ciliares permitem estabilidade das margens, pois a água superficial fica retida na serrapilheira, que age como uma esponja permitindo infiltração lenta da água. Esta, por sua vez, em solos florestais, pode ser de 10 a 15 vezes maiores do que em uma pastagem e 40 vezes mais que um solo desprovido de vegetação.

Embora a zona ripária tenha fundamental importância na proteção dos recursos hídricos contra a poluição difusa, não se pode concluir que a presença desta faixa de mata ciliar seja suficiente para controlar a poluição decorrente da atividade agrícola em uma bacia, pois a eficiência da zona ripária diminui em condições de grandes enxurradas proporcionadas por chuvas de alta intensidade.

Assim, se faz necessário a adoção de outras medidas de manejo de solo para conter os sedimentos e poluentes que são transportados das encostas para a rede de drenagem, pelo efeito do escoamento superficial.

Neste contexto, o transporte de nutrientes pelo escoamento superficial tem sido cada vez mais facilitado pela agricultura moderna, uma vez que esta tem proporcionado concentração de nutrientes crescente no solo, em especial na superfície. Por sua vez, esta condição tem sido facilitada pela semeadura direta, um sistema que passou a ocupar a maior parte das áreas motomecanizadas de produção agrícola do Estado do Paraná.

A semeadura direta tem se mostrado um sistema eficaz no controle das perdas de sedimentos através da maior proteção da superfície do solo pelos resíduos culturais. No entanto, as perdas de água permanecem elevadas, neste sistema, principalmente nas regiões de solos originários do basalto pelas seguintes razões:

- 1) os solo dessas regiões, por terem textura argilosa, sofrem uma redução da sua capacidade em infiltrar a água da chuva, principalmente nos primeiros anos de implantação do sistema, ocasionado pelo trânsito de máquinas na superfície;
- 2) o relevo predominante nessas regiões, embora de declives suaves, possui pendentes longas o que favorece o acúmulo de enxurrada, potencializando, assim, a perda de água e sedimentos;
- 3) a erosividade anual das chuvas que incidem sobre estas regiões são as mais elevadas do estado;
- 4) as temperaturas por serem altas, aceleram a decomposição da resteva, dificultando, assim, o acúmulo de palhada na superfície do solo.

Por outro lado, muitos agricultores do Estado do Paraná, ao constatar que a semeadura direta controla grande parte das perdas substanciais de nutrientes, passaram a remover, sem critérios técnicos, o sistema de terraceamento das lavouras, favorecendo a formação de enxurrada e em consequência, aumentando o potencial de perdas de água, sedimentos e nutrientes.

No entanto, para preservar a qualidade dos mananciais, o sistema de plantio direto deve ser associado a outras práticas conservacionistas, como a implantação de terraços. Sistemas de terraceamento bem dimensionados tem sido a solução tecnológica mais apropriada para barrar o escoamento superficial formado nas lavouras pela água da chuva que não infiltra no solo. Os terraços promovem o seccionamento das encostas, impedindo o carreamento de sedimentos, nutrientes e agrotóxicos evitando, assim, que estes cheguem até aos cursos de água.

Teoricamente estas estruturas devem exercer a função que por excelência era exercida pelas florestas, ou seja, de promover a estocagem e armazenamento da água oriunda da precipitação pluviométrica. A contenção da enxurrada no canal do terraço oportuniza a infiltração/percolação da água no solo com benefícios para a sua depuração, além de contribuir na regularidade da vazão de nascentes e cursos de água, pela estocagem natural no espaço poroso do solo.

Portanto, ao se infiltrar lentamente no solo, além de evitar o escoamento superficial, a água tem sua qualidade melhorada, pois na passagem pelo sistema matricial do solo, sofre um processo de purificação, uma vez que os nutrientes e os sedimentos em suspensão são retidos no perfil do solo. Essa capacidade de reter nutrientes é particularmente acentuada nos solos argilosos principalmente os originários do basalto e altamente intemperizados como os Latossolos (solos da área de estudo). Tais solos, por possuírem uma mineralogia que desenvolve tanto cargas positivas (CTA), quanto cargas negativas (CTC), tem a capacidade de reter os principais ânions e cátions presentes em solução na água que venham a percolar no perfil do solo. Desse modo, a água da chuva deixa de ser o agente da erosão hídrica e de poluição de mananciais de água e passa a ser estocada no solo. Assim, pode-se utilizar o potencial de retenção de água no solo como agente de estocagem natural e liberação lenta às nascentes e fontes dos cursos de água subterrâneos.

Por outro lado, devido à resistência e adaptação desenvolvida por pragas a produtos químicos, o que se observa a cada ano, é um aumento no montante de novos compostos químicos utilizados para proteger as culturas agrícolas, provocando efeitos secundários indesejáveis como a contaminação da cadeia alimentar com agrotóxicos e aumento no custo da produção de alimentos (CARVALHO, 2006).

Neste sentido, Bettiol e Ghini (2003), sugerem aos produtores rurais a adoção de métodos alternativos de controle fitossanitário, como redução na aplicação de agrotóxicos e fertilizantes químicos e o manejo integrado de pragas e doenças (MIP).

De acordo com os autores supracitados, estima-se que cerca de 90% dos agrotóxicos aplicados não atingem o alvo, sendo dissipados para o meio ambiente e tendo como destino final reservatórios de água e solo. As perdas se devem à aplicação inadequada, tanto em relação à tecnologia, quanto ao momento de aplicação. Em alguns casos as pulverizações são baseadas em calendários e não na ocorrência do problema, e assim, o uso de uma grande quantidade de produtos químicos poderia ser evitado se fossem tomadas medidas de controle somente quando atingidos os níveis de dano econômico.

Este fato resulta no estabelecimento de programas adequados de manejo integrado de pragas (MIP), de forma a possibilitar a integração de táticas de controle em bases econômicas, ecológicas e sociais. Assim, devem ser levados em consideração alguns fatores que possibilitam a inserção adequada de agrotóxicos, tais como:

O momento adequado de realização da aplicação do pesticida é determinado pelo uso de sistema de tomada de decisão de controle. Esses sistemas são compostos por planos de amostragem e índices de tomada de decisão de controle. Os planos de amostragem determinam as densidades das pragas e seus inimigos naturais nas lavouras, onde só devem ser empregadas medidas de controle (uso de agrotóxicos) quando a intensidade de ataque das pragas for igual ou superior aos níveis de controle e a densidade dos inimigos naturais for menor que os níveis de não ação.

Gravena et al. (1998), realizando o manejo ecológico de pragas e doenças no tomateiro envarado, demonstraram a possibilidade de reduzir acentuadamente o número de aplicações de inseticidas e fungicidas com o manejo ecológico de tripses, pulgão, mosca branca, traça, broca pequena, requeima, pinta preta e vira-cabeça, sem alterar a produtividade.

Para seleção de pesticidas que irão compor o MIP devem ser considerados: registro do pesticida, período de carência, período de reentrada de pessoas na área tratada, impacto no ambiente, eficácia de controle, rapidez de ação,

seletividade em favor de inimigos naturais, persistência no ambiente, praga-alvo em questão, manejo da resistência da praga a pesticidas, entre outros.

Assim como o MIP, os sistemas alternativos buscam obter vantagens das interações de ocorrência natural, dando ênfase ao manejo das relações biológicas, como aquelas entre praga e predadores, e em processos naturais, como a fixação biológica do nitrogênio ao invés do uso de métodos químicos. O objetivo é aumentar e sustentar as interações biológicas nas quais a produção agrícola está baseada, ao invés de reduzir e simplificar essas interações.

O desenvolvimento da proteção de plantas em sistemas alternativos de cultivo com maior grau de sustentabilidade requer estudos sobre a estrutura e o funcionamento dos agroecossistemas, com atenção especial às condições nutricionais e à biota do solo, à biodiversidade funcional, à elevação dos teores de matéria orgânica do solo e outros fatores que permitam um adequado manejo dos sistemas produtivos (BETTIOL; GHINI, 2003).

5.3.2 Locais com Maior Risco à Contaminação e Medidas Mitigadoras

Com a finalidade de identificar locais com maior risco à contaminação e de apontar medidas mitigadoras para amenizar a ação antrópica nas águas superficiais e subterrâneas no alto da Bacia do rio São Pedro, o Quadro 4 sintetiza os parâmetros que apresentaram concentrações acima do Valor Máximo Permitido (VMP) pela Portaria 2914/2011, em cada ponto monitorado da bacia, indicando suas fontes potenciais de poluição.

Quadro 4 – Síntese dos parâmetros com concentrações acima do VMP nos pontos de monitoramento de água e suas fontes potenciais de poluição.

Pontos monit.	Natureza da amostra	Parâmetros orgânicos > VMP ¹	Parâmetros inorgânicos > VMP (estação chuvosa)	Parâmetros inorgânicos > VMP (estação seca)	Fontes potenciais de poluição
1	nascente	Atrazina, Carbofurano	Hg	Fe, Hg	milho, trigo, tomate
2	rio	ND ²	Hg	Fe, Hg	-
3	rio	Atrazina, Carbofurano, Clorpirifós	ND	Fe, Hg	milho, soja, trigo, tomate
4	nascente	ND	ND	Hg	-
5	nascente	ND	ND	Hg	-
6	rio	ND	ND	Fe, Al, Hg	-
7	nascente	ND	ND	Hg	-
8	nascente	ND	ND	Hg	-
9	rio	Simazina, Trifluralina, Carbofurano	ND	Fe, Mn, Al, Hg	milho, soja, trigo, tomate
10	nascente	ND	ND	Hg	-
11	rio	Clorpirifós	Mn	Fe, Hg	milho, soja, trigo, tomate
12	nascente	ND	ND	Fe, Al, Hg	-
13	rio	Clorpirifós	Mn	Fe, Hg	milho, soja, trigo, tomate
14	represa	ND	ND	Fe, Hg	-
15	nascente	ND	ND	Hg	-
16	rio	ND	ND	Hg	-
17	represa	Atrazina, Carbofurano	ND	Hg	milho, trigo, tomate
18	rio	Atrazina	Mn	Fe, Hg	milho, soja, tomate
19	poço SAG	ND	ND	Hg	-
20	poço raso	ND	Mn	Mn, Hg	soja, tomate
21	rio	Carbofurano	Mn	Hg	milho, soja, trigo, tomate
22	rio	Atrazina	Mn	Fe, Al, Hg	milho, soja, tomate
23	nascente	ND	ND	Hg	-
24	nascente	ND	ND	Hg	-
25	rio	Atrazina, Carbofurano	ND	Hg	milho, trigo, tomate
26	poço SAG	ND	ND	Hg	-
27	rio	Atrazina, Carbofurano	Mn	Fe, Al, Hg	milho, soja, trigo, tomate
28	rio	Atrazina, Carbofurano	Mn	Fe, Hg	milho, soja, trigo, tomate
29	rio	ND	Mn	Fe, Hg	soja, tomate
30	nascente	ND	ND	Hg	-
31	rio	ND	Mn	Fe, Al, Hg	soja, tomate
32	rio	ND	ND	Fe, Al, Hg	-
33	poço SAG	ND	ND	Hg	-
34	poço SAG	ND	ND	Hg	-
35	rio	Atrazina, Carbofurano	ND	Fe, Al, Hg	milho, trigo, tomate
36	rio	Atrazina, Carbofurano	ND	Fe, Mn, Al, Hg	milho, trigo, tomate
37	rio	Atrazina, Carbofurano, Clorpirifós	ND	Fe, Al, Hg	milho, soja, trigo, tomate
38	poço SAG	ND	ND	Hg	-

Notas: (1) Valor Máximo Permitido segundo a Portaria 2914/2011; (2) Não Detectado.

De maneira geral, os pontos monitorados apresentaram algum parâmetro com concentração acima do limite estabelecido pela Portaria 2914/2011, por interferência das atividades agrícolas, nos períodos analisados. Foram identificados tanto parâmetros orgânicos com concentrações > VMP, na estação seca (Figura 40), quanto inorgânicos, nas estações chuvosa (Figura 41) e seca (Figura 42).

Figura 38 – Parâmetros orgânicos com concentrações > VMP (estação seca).

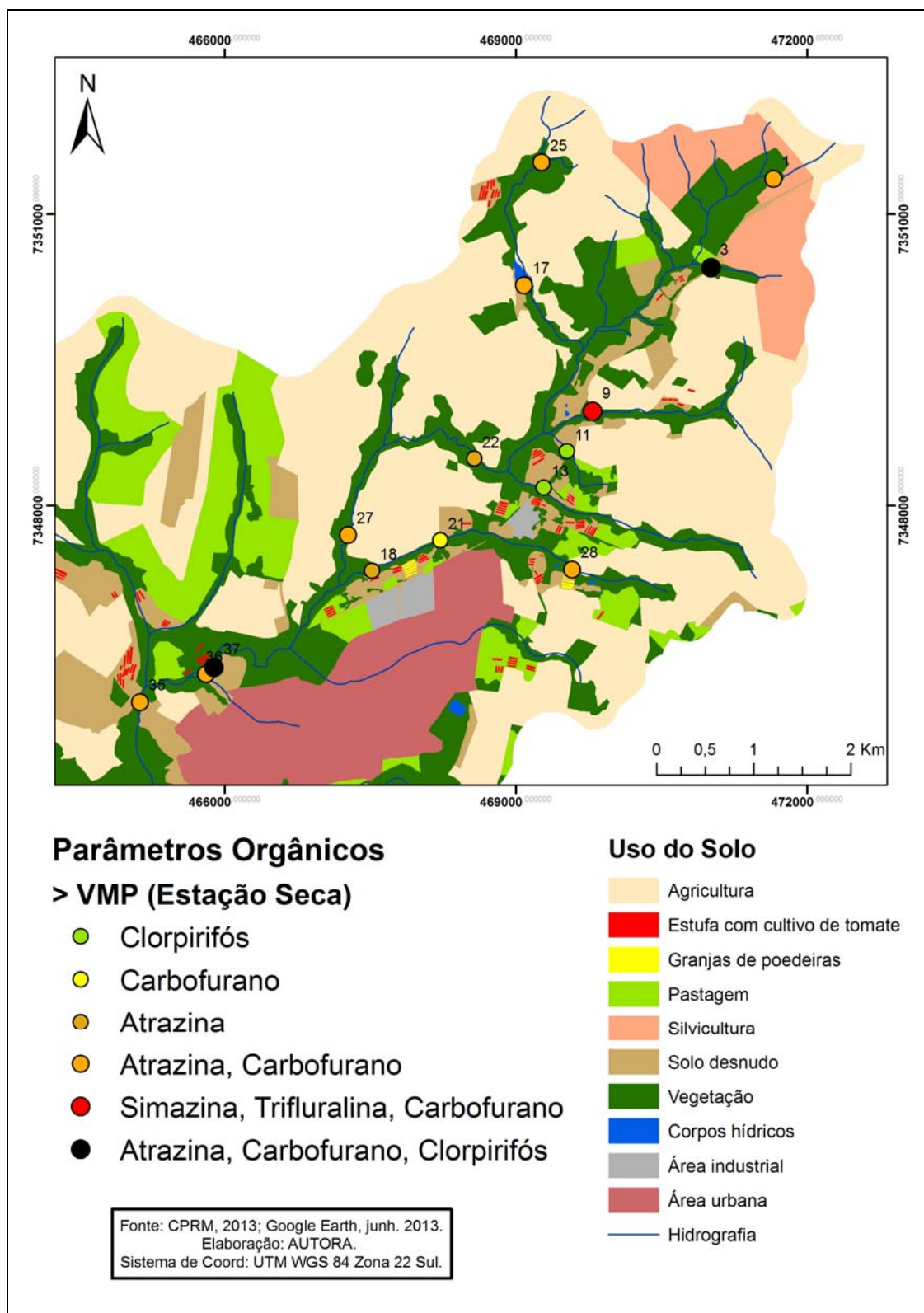


Figura 39 – Parâmetros inorgânicos com concentrações > VMP (estação chuvosa).

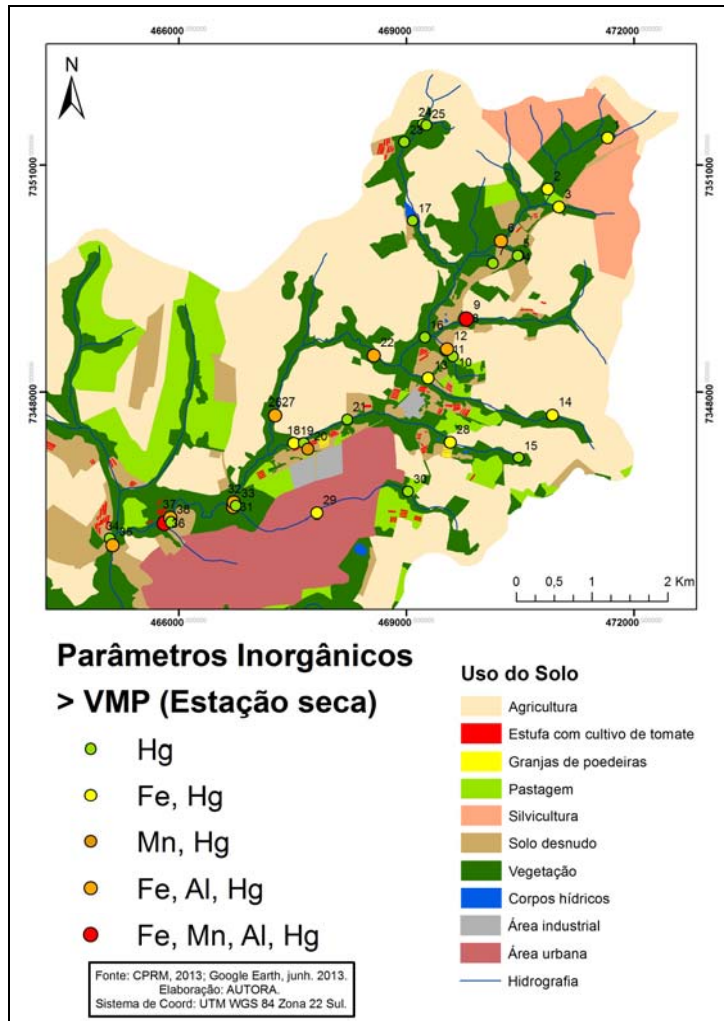
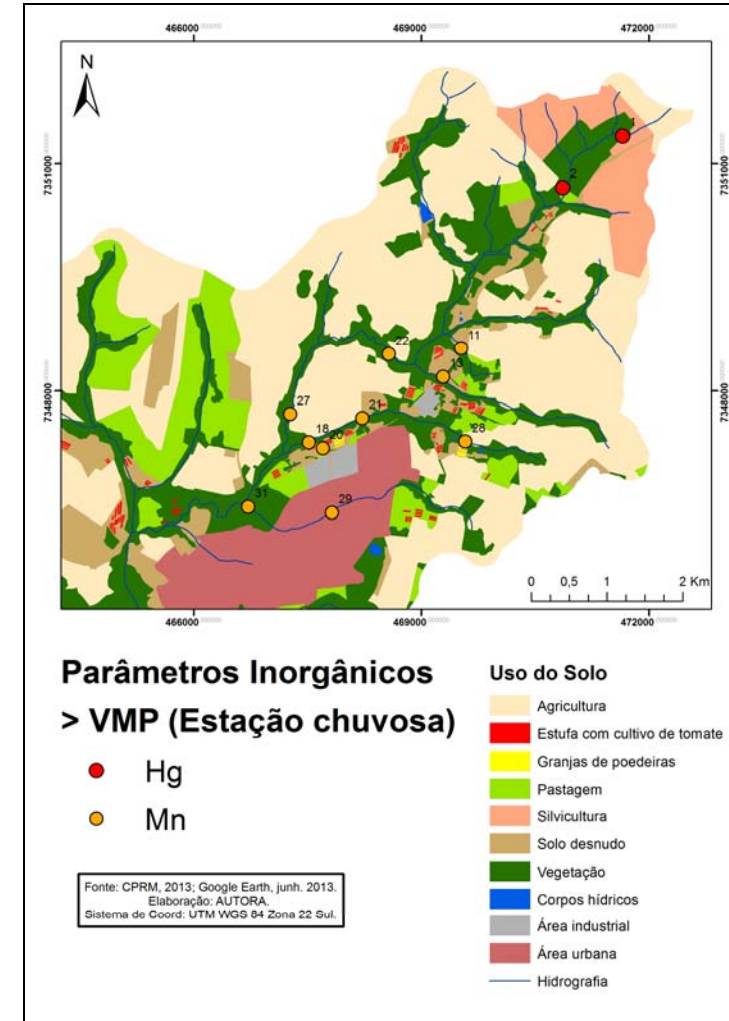


Figura 40 – Parâmetros inorgânicos com concentrações > VMP (estação seca).



No contexto do Quadro 4 e das Figuras 40, 41 e 42, serão apresentados abaixo, alguns resultados que ultrapassaram os padrões da legislação ambiental brasileira, seguindo a metodologia adotada por Delgado e Stipp (2012), a qual aponta algumas medidas mitigadoras para problemas ambientais, no aspecto da qualidade das águas.

5.3.2.1 Qualidade das águas superficiais

No que diz respeito ao monitoramento dos compostos orgânicos nas águas superficiais, verificou-se que 68,42% das amostras coletadas em rios e 50% das coletadas em represas, apresentaram pelo menos um parâmetro com concentração acima da máxima estabelecida pela Portaria 2914/2011. A frequência de detecção destes compostos foi: atrazina > clorpirifós > carbofurano > trifluralina > simazina.

A presença destes parâmetros nas águas superficiais monitoradas evidenciou que os cultivos agrícolas de sequeiro, em que se destacam se as culturas do milho, soja e trigo, e as atividades irrigadas, em que se destaca a cultura do tomate, se constituem em fontes potenciais de poluição das águas superficiais analisadas pela utilização de agroquímicos.

Analisando-se a localização dos pontos de monitoramento, pode-se constatar um aumento na carga poluente de natureza orgânica, da montante para jusante, superando a quantidade de compostos nos pontos 36 e 37 (Figura 40). Isto quer dizer que, apesar de alguns parâmetros em outros pontos apresentarem resultados indesejáveis, a poluição nesta área é provocada principalmente pelo escoamento superficial agrícola que, por sua vez, recebe a contribuição de toda rede de drenagem e por isso apresenta uma carga poluente elevada, associada ao tipo de uso do solo agrícola.

Vale ressaltar que 56,25% dos compostos orgânicos detectados não constam na legislação pertinente, no entanto, verificaram-se níveis elevados destas substâncias nos pontos 36 e 37, tais como: o herbicida Lactofen, e os inseticidas Buprofezina, Flubendiamide, Lambda-cialotrina, Teflubenzuron e Zeta-cipermetrina, e o fungicida Cloranil, sendo que os inseticidas foram comercializados na área de estudo durante as duas últimas safras, segundo levantamento efetuado na SEAB.

Além disso, observou-se em trabalho de campo, um cenário de intervenções antrópicas nestes locais, sendo que um de seus reflexos se mostra na largura da faixa de mata ciliar nas margens deste curso d'água, o que favorece a contribuição destes poluentes para as fontes hídricas monitoradas.

Desta forma, os pontos 36 e 37 foram identificados como locais de maior risco à contaminação de águas superficiais por poluentes orgânicos na área pesquisada.

Quanto aos parâmetros inorgânicos analisados em período chuvoso, constatou-se que 47,37% das amostras coletadas em rios apresentaram teores de Mn e que, 5,26% mostraram teores de Hg acima do VMP pela legislação. Na estação seca, 100% das amostras mostraram valores acima do permitido para Mercúrio, 84,21% para Ferro, 47,37% para Alumínio, e 10,52% para Manganês.

A espacialidade dos teores destes elementos permitiu verificar que houve aumento das concentrações de Mn, Fe e Al nos pontos de menor altitude da bacia, podendo ser observado que estes foram deslocados para os pontos mais baixos por meio de escoamento superficial, enquanto na análise espacial dos níveis de Hg, notou-se que as concentrações mais altas permaneceram nos pontos mais elevados da área estudada, tanto no período de chuva, quanto no período de seca.

Sendo assim, percebeu-se a necessidade de intervenções por meio de práticas adequadas no aspecto da qualidade das águas superficiais, tais como:

- Ampliação da faixa de mata ciliar, particularmente nos pontos 36 e 37, para tentar conter um pouco a poluição causada por fontes difusas nestes cursos d' água;
- Utilização de sistema de manejo conservacionista do solo e da água através da semeadura direta e implantação de sistema de terraceamento;
- Adoção de métodos alternativos de controle fitossanitário, como redução na aplicação de agrotóxicos e fertilizantes químicos;
- No ponto 36, identificar a presença de esgotos clandestinos que chegam neste curso d' água devido à proximidade com a área urbana;

- Averiguar se a forma de ocupação e uso do solo pode estar interferindo nos níveis de mercúrio detectados nestes ambientes hídricos.

5.3.2.2 Qualidade das águas nas nascentes

No que concerne aos impactos ambientais decorrentes do uso de agroquímicos sobre a qualidade das águas, os problemas de poluição que ocorrem nas nascentes comprometem os usos da água para as comunidades locais como um todo, visto que prejudicam as demais atividades desenvolvidas à jusante na bacia (BENDER, 1998).

Considerando que os usos preponderantes da água para os quais o rio São Pedro e seus afluentes foi definido se enquadram na classe 1, destinado ao abastecimento público sem tratamento prévio ou com simples desinfecção, existe a necessidade de que se estabeleça um programa de controle da poluição das nascentes monitoradas, visando à redução da carga poluidora, pois os efluentes não podem conferir ao corpo receptor características em desacordo com o seu enquadramento.

De modo geral, a vegetação próxima das nascentes monitoradas foi preservada ao longo da bacia em estudo, no entanto, o ponto 1 foi identificado com maior risco à contaminação, pois mostrou níveis de poluentes orgânicos Atrazina e Carbofurano (Figura 40), e de inorgânicos Fe e Hg (Figura 42), acima dos recomendados pela Portaria do Ministério da Saúde, evidenciando também contaminação por atividades agrícolas nesta fonte hídrica.

Como os resultados analíticos apontaram carga de Mercúrio acima da permitida pela legislação em todas as amostras coletadas na estação seca (Figura 42), verifica-se necessidade de se investigar a forma de ocupação e uso dessas terras, principalmente no entorno do ponto 15, onde se localiza a nascente destinada à captação de água para o consumo humano de Faxinal.

Considerando somente os resultados dos parâmetros orgânicos, pode-se dizer que a nascente representada pelo Ponto 30, localizada próxima à área urbana de Faxinal, e seu afluente, onde estão posicionados os pontos 29 e 31,

apresentaram características mais próximas às naturais da área, sendo considerada como ponto de referência para os demais analisados.

Como medidas mitigadoras para proteção das nascentes, são sugeridas:

- Manutenção da faixa de mata ciliar, evitando o carreamento de agroquímicos para os cursos d' água;
- Intervenção de órgãos públicos e privados para preservação das nascentes;
- Cobranças aos órgãos responsáveis pelo abastecimento da água local para monitoramento constante nestes locais;
- Divulgação de noções de Educação Ambiental para os moradores próximos ao rio, demonstrando a importância de manter limpo o local da nascente.

5.3.2.3 Qualidade das águas subterrâneas

Quanto à qualidade das águas subterrâneas, das cinco amostras analisadas em poços tubulares profundos, a amostra coletada no Ponto 26 indicou resultado preocupante na área de pesquisa, por apresentar o composto Atrazina, com concentração de 1,6 μL . Este valor deve ser levado em consideração, mesmo atendendo a legislação (2 μL), pois indica possível início de poluição.

Os poços tubulares profundos do SAG, representados pelos pontos 19, 33, 34 e 38, utilizados no abastecimento da população de Faxinal, não apresentaram alterações na composição química orgânica da água, ficando de acordo com a legislação ambiental brasileira.

No que se refere à poluição por parâmetros inorgânicos, o poço raso, representado pelo ponto 20, apresentou concentrações de Mn acima da máxima permitida pela Portaria 2914/2011 nas estações chuvosa (Figura 41) e seca (Figura 42), apontando a influência das atividades agrícolas neste local. No período de seca, todos os poços mostraram teores de Hg acima do Valor Máximo Permitido pela legislação pertinente (Figura 42).

Verificadas as alterações ambientais na qualidade hidrogeoquímica das águas monitoradas, recomenda-se aos usuários destes recursos hídricos:

- Priorizar o monitoramento no poço 26, utilizando-o como uma estação estratégica, a fim de produzir informações necessárias à implementação e fiscalização dos instrumentos de gestão de recursos hídricos;
- Investigações sobre a origem do elemento químico Hg na área da pesquisa;
- Monitoramento e vigilância dos parâmetros de qualidade das águas definidos em conformidade com a Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde;
- Intensificação de ações de controle e fiscalização dos poços monitorados.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante da degradação ambiental resultante das atividades que, direta ou indiretamente, afetem a saúde, segurança e o bem-estar da população, reveste-se de especial relevância para elaboração do Plano de Recursos Hídricos, a gestão sustentável das águas vinculadas ao abastecimento público.

Dentro da proposta do Plano Estadual de Recursos Hídricos do Paraná, o monitoramento das águas faz-se necessário para a implementação e a consolidação de um sistema eficiente de gestão de recursos hídricos, de tal forma a fornecer a base mínima de dados para a implementação dos instrumentos de gestão das águas.

Sendo assim, os resultados deste trabalho são fundamentais para direcionar os programas de intervenções na Bacia em estudo, subsidiando estudos específicos, seja na proposta de que se elabore o Plano Estadual de Recursos Hídricos, seja na elaboração do Plano de Bacia Hidrográfica, a fim de que se possa orientar e articular os diferentes usos e controles sobre estes recursos.

Neste âmbito, foram atingidos os princípios básicos de gestão racional do uso, controle e proteção dos recursos hídricos, que nesta pesquisa, abrangeram tanto as águas superficiais, como as águas subterrâneas.

Os teores das substâncias orgânicas e inorgânicas encontradas nas águas superficiais e subterrâneas no alto da Bacia do rio São Pedro, em Faxinal (PR), apresentam-se relacionados com a dinâmica de uso e ocupação do solo deste local, evidenciando que os cultivos agrícolas nesta região, se constituem em fontes potenciais de poluição das águas monitoradas, pela utilização de agroquímicos.

A concentração de compostos orgânicos e dos elementos manganês, ferro e alumínio nas águas superficiais pesquisadas, ocorrem por intermédio do carreamento de resíduos destas substâncias para as águas, pois os maiores teores destes poluentes foram verificados em pontos localizados à jusante do recorte espacial analisado.

O diagnóstico realizado deixa claro que é de fundamental importância preservar as nascentes nas áreas rurais com uso agrícola intenso, uma vez que a situação observada no ponto 1 é preocupante e tende a se agravar, no

que diz respeito aos riscos de contaminação aos compostos Atrazina e Carbofurano, e ao elemento químico Mercúrio.

Sob a perspectiva da saúde humana e dos animais, devido à detecção de padrões anômalos de elementos potencialmente tóxicos como Hg, deve se realizar reamostragem e reanálise das amostras nas partes mais expressivas dos aumentos dos teores, bem como, observar a existência de condições locais favoráveis para confirmação da fonte de contaminação por esta substância.

As águas subterrâneas do Sistema Aquífero Guarani (SAG) merecem especial atenção neste estudo, dado o seu grande potencial de exploração para consumo humano da população de Faxinal, devendo ser priorizado o monitoramento no ponto 26, por apresentar teor do herbicida Atrazina, próximo ao limite permitido pela Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde.

Além disso, o monitoramento de parâmetros orgânicos poderá contribuir para a discussão na definição de padrões de potabilidade para compostos que não constam na legislação ambiental brasileira.

Tendo em vista que as bacias hidrográficas se apresentam como unidade fundamental de análise do espaço geográfico, os métodos e técnicas utilizados possibilitaram identificar os locais com maior risco à contaminação das águas pesquisadas e sua relação com os tipos de uso do solo, disponibilizando assim, informações imprescindíveis para apontar ações mitigadoras, visando o uso seguro de agroquímicos.

Portanto, o presente estudo apresenta informações importantes sobre o impacto de produtos químicos utilizados na agricultura sobre qualidade das águas, contribuindo para a proteção da saúde humana e garantia do meio ambiente ecologicamente equilibrado, visto que possibilitou o prognóstico para o melhor uso e manejo da área.

Ao final deste estudo, chega-se à conclusão de que a falta de uma tradição política e educacional de preservação dos recursos hídricos aliada às práticas inadequadas de uso e ocupação do solo no alto da Bacia Hidrográfica do rio São Pedro, contribuem para degradação dos recursos hídricos. Neste sentido, uma das contribuições deste estudo é servir de instrumento de conscientização, para que sejam adotadas práticas de agricultura sustentável como forma de proteção dos

recursos hídricos, a fim de reduzir a poluição decorrente das atividades agrícolas nessa região.

REFERÊNCIAS

AGUASPARANA. Instituto das Águas do Paraná. Secretaria do Meio Ambiente e Recursos Hídricos. **Plano estadual de recursos hídricos do Paraná**. Resumo Executivo. Out. 2010.

APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**, 21th ed. Washington: Byrd Prepress Springfield, 2012.

ANA - Agência Nacional de Águas. **Panorama da qualidade das águas superficiais do Brasil**. Brasília: ANA, 2012. 264 p.

ANDRADE, A. S.; QUEIROZ, V. T.; LIMA, D. T.; DRUMOND, L. C. D.; QUEIROZ, M. E. L. R.; NEVES, A. A. Análise de risco de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticidas em municípios do Alto Paranaíba – MG. **Química Nova**, v. 34, n. 7, São Paulo, 2011.

ANDREOLI, C. V.; HOPPEN, C.; FERREIRA, A. C. Avaliação dos níveis de agrotóxicos encontrados na água de abastecimento nas regiões de Curitiba e Londrina. In: IX SILUBESA - SIMPÓSIO LUSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 9., 2002, Porto Seguro. **Anais...** Porto Seguro, 2000.

ARAUJO, P. R.; PINESE, J. P. P. Geoambientes, elementos químicos e Saúde humana. In: YAMAKI, H.; PINESE, J. P. P.; ASARI, A. Y.; BARROS, M. V. F. (Org.). **Geografia e meio ambiente: reflexões e proposições**. Londrina: Midiograf II, 2006. p. 131-162. v. 1.

ARAUJO, P. R. **Interação hidrogeoquímica e geografia da saúde na bacia hidrográfica do Ribeirão Lindóia, zona norte de Londrina, PR**. 2006, 136f. Dissertação (Mestrado em Geografia, Meio Ambiente e Desenvolvimento) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2006.

ARAUJO, P. R.; PINESE, J. P. P. Anomalias na distribuição geográfica dos dados de saúde da bacia hidrográfica do Ribeirão Lindóia, zona norte do município de Londrina/PR. **Confins**, n. 17, 2013.

AZEVEDO, F. A.; CHASIM, A. A. M. **Metais: gerenciamento da toxicidade**. São Paulo: Atheneu, 2003. 554 p.

BAPTISTA, A. P. M.; CARVALHO, G. A.; CARVALHO, S. M.; CARVALHO, C. F.; BUENO FILHO, J. S. S. Toxicidade de produtos fitossanitários utilizados em citros para *Apis mellifera*. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 39, n. 4, p. 955-961, jul. 2009.

BENDER, M. **Zoneamento ambiental e avaliação dos recursos hídricos na sub-bacia do rio Rocinha, município de Lauro Muller, SC**. 1998. Dissertação (Mestrado em Geografia) – Centro de Filosofia e Ciências Humanas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1998.

BETTIOL, W.; GHINI, R. Proteção de plantas em sistemas agrícolas alternativos. In: CAMPANHOLA, C.; BETTIOL, W. **Métodos alternativos de controle fitossanitário**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2003. p. 79-96.

BHERING, S. B.; SANTOS, H. G. **Mapa de solos do estado do Paraná**. Embrapa Florestas: Embrapa Solos: Instituto Agrônômico do Paraná, 2008. CD-ROM.

BERTOL, O. J. **Contaminação da água de escoamento superficial e da água percolada pelo efeito de adubação mineral e adubação orgânica em sistema de semeadura direta**. 2005. 209f. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

BOSCARDIN BORGHETTI, N. R.; BORGHETTI, J. R.; ROSA FILHO, E. F. **A integração das águas: revelando o verdadeiro Aquífero Guarani**. Curitiba: Edição da Autora, 2011. 276 p.

BOUMAN, B. A. M.; CASTAÑEDA, A. R.; BHUIYAN, S. I. Nitrate and pesticide contamination of groundwater under rice-based cropping systems: past and current evidence from the Philippines. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, n. 92, p. 185-199, 2002.

BRANCO, S. M.; AZEVEDO, S. M. F. O.; TUNDISI, J. G. Água e saúde humana. In: REBOUÇAS, A. C.; BRAGA, B.; TUNDISI, J. G. **Águas doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação**. 3. ed. São Paulo: Escrituras, 2006. p. 241-267.

BRASIL. Lei nº 9.974, de 06 de junho de 2000. Altera a Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989, que dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, 6 jun. 2000.

_____. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Resolução Nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, n. 053, p. 58-63, 18 mar. 2005.

_____. Decreto nº 4.954, de 14 de janeiro de 2004. Aprova o Regulamento da Lei nº 6.894, de 16 de dezembro de 1980, que dispõe sobre a inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes ou biofertilizantes destinados à agricultura, e dá outras providências. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, 2004.

_____. Decreto nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002. Regulamenta a Lei no 7.802, de 11 de julho de 1989, que dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, 8 jan. 2002.

_____. Ministério do Meio Ambiente - MMA. Lei Nº 9.433, de 8 de janeiro de 1997. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, regulamenta o inciso XIX do art. 21 da Constituição Federal, e altera o art. 1º da Lei nº 8.001, de 13 de março de 1990, que modificou a Lei nº 7.990, de 28 de dezembro de 1989. **Diário Oficial da União**, Brasília, 9 jan. 1997.

_____. Ministério da Saúde - MS. Portaria Nº 2914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial da União**, Brasília, 14 dez. 2011.

CABRERA, L.; COSTA, F. P.; PRIMEL, E. G. Estimativa de risco de contaminação das águas por pesticidas na região sul do estado do RS. **Química Nova**, v. 31, p. 1982-1986, 2008.

CAMPANHOLA, C.; RODRIGUES, G. S.; BETTIOL, W. Evolução, situação atual, projeção e perspectiva de sucesso de um programa de racionalização do uso de agrotóxicos no Brasil. In: RODRIGUES, G. S. **Racionalización del uso de pesticidas en el Cono Sur**. Montevideo: PROCISUR, 1998. p. 43-49.

CARVALHO, P. F. Agriculture, pesticides, food security and food safety. **Environmental Science and Policy**, v. 9, ed. 7-8, p. 685-692, nov./dez. 2006.

CAVIGLIONE, J. H.; KIIHL, L. R. B.; OLIVEIRA, D.; GALDINO, J.; BORROZINO, E.; GIACOMINI, C. C.; SONOMURA, M. G. Y.; PUGSLEY, L. Cartas climáticas do estado do Paraná. In: CONGRESSO E MOSTRA DE AGROINFORMÁTICA, 1., 2000, Ponta Grossa. **Anais...** Ponta Grossa, 2000.

CELLIGOI, A.; DUARTE, U. Hidrogeologia da formação Serra Geral em Londrina – PR. **Boletim Paranaense de Geociências**, Curitiba, v. 45, p. 117-132, 1997.

CELLIGOI, A. Aspectos hidrogeoquímicos da formação Serra Geral em Londrina - PR. In: CONG. BRAS. ÁGUAS SUBT., 8., 1994, Recife. **Anais...** Recife: ABAS. p. 425-433.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Qualidade das águas interiores no Estado de São Paulo**. Significado ambiental e sanitário das variáveis de qualidade das águas e dos sedimentos e metodologias analíticas e de amostragem. São Paulo: CETESB, 2008.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos.** São Paulo: CETESB; Brasília: ANA, 2011.

CHASIN, A. A. M.; PEDROZO, M. F. M. O estudo da toxicologia. In: AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A. A. M. **As bases toxicológicas da ecotoxicologia.** São Carlos: Rima, 2003, São Paulo: Intertox, 2003. 340 p.

COHEN, S. Z.; WAUCHOPE, R. D.; KLEIN, A. W.; EADSFORTH, C. V.; GRANEY, R. Offsite transport of pesticides in water: mathematical models of pesticide leaching and runoff. **Pure and Applied Chemistry**, v. 67, n. 12, p. 2109-2148, 1995.

COMBS JR, G. F. Geological impacts on nutrition. In: SELINUS, O.; ALLOWAY, B.; CENTENO, J. A.; FINKELMAN, R. B.; FUGE, R.; LINDH, U.; SMEDLEY, P. **Essentials of medical geology: Impacts of the natural environment on public health.** Califórnia: ELSEVIER Ademic Press, 2005.

CORCÓVIA, J. A. **Caracterização hidrogeológica do Sistema Aquífero Serra Geral (SASG) e Sistema Aquífero Guarani (SAG) no município de Ibiporã – PR.** 2013, 153f. Dissertação (Mestrado em Geografia Dinâmica Espaço Ambiental) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2013.

COUTINHO, C. F. B.; TANIMOTO, S. T.; GALLI, A.; GARBELLINI, G. S.; TAKAYAMA, M.; AMARAL, R. B.; MAZO, L. H.; AVACA, L. A.; MACHADO, S. A. S. Pesticidas: mecanismo de ação, degradação e toxidez. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 15, p. 65-72, jan./dez. 2005.

COUTO, E. V.; MANIERI, D. D.; MANOSSO, F. C.; FORTES, E. Correlação morfoestrutural da rede de drenagem e lineamentos da borda planáltica, Faxinal, Paraná. **Geociências**, São Paulo, v. 30, n. 3, p. 315-326, 2011.

DELGADO, R. H.; STIPP, N. A. F. Análise da contaminação ambiental da bacia hidrográfica do rio Taquara: aspectos da qualidade da água. In: BARROS, M. V. F.; ASARI, A. Y.; SALVI, R. F.; YAMAKI, H. (Org.). **Sociedade-natureza: uma visão geográfica.** Londrina: UEL, 2012, p. 155-176.

DORES, E. F. G. C.; DE-LAMONICA-FREIRE, E. M. Contaminação do ambiente aquático por pesticidas. Estudo de caso: águas usadas para consumo humano em Primavera do Leste, Mato Grosso - Análise preliminar. **Química Nova**, v. 24, n. 1, p. 27-36, 2001.

DORES, E. F. G. C.; NAVICKIENE, S.; CUNHA, M. L. F.; CARBO, L.; RIBEIRO, M. L.; DE-LAMONICA-FREIRE, E. M. Multiresidue determination of herbicides in environmental waters from Primavera do Leste region (middle west of Brazil) by SPE-GC-NPDJ. **Braz. Chem. Soc.**, v. 17, n. 5, p. 866-873, 2006.

EMBRAPA. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos.** 2. ed. Rio de Janeiro: IBGE, 2006.

ESTEVES, F. A. **Fundamentos de liminologia.** Rio de Janeiro: Interciência Ltda./FINEP, 1988.

_____. Extension toxicology network. **Pesticide information profiles: Fluazifop-p-butyl**. In: EXTOXNET. 1996. Disponível em: <<http://extoxnet.orst.edu/pips/fluazifo.htm>>. Acesso em: 10 nov. 2013.

_____. Extension toxicology network. **Pesticide information profiles: Lactofen**. In: EXTOXNET. 1996. Disponível em: <<http://extoxnet.orst.edu/pips/lactofen.htm>> Acesso em: 10 nov. 2013.

_____. Extension toxicology network. **Pesticide information profiles: Propanil**. In: EXTOXNET. 1996. Disponível em: <<http://extoxnet.orst.edu/pips/propanil.htm>> Acesso em: 10 nov. 2013.

_____. Extension toxicology network. **Pesticide information profiles: Simazina**. In: EXTOXNET. 1996. Disponível em: <<http://extoxnet.orst.edu/pips/simazine.htm>> Acesso em: 11 nov. 2013.

_____. Extension toxicology network. **Pesticide information profiles: Trifluralina**. In: EXTOXNET. 1996. Disponível em: <<http://extoxnet.orst.edu/pips/triflura.htm>> Acesso em: 11 nov. 2013.

FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations. Edwin D. Ongley. **Control of water pollution from Agriculture**. FAO Irrigation and drainage paper 55. Rome: FAO, 1996.

FERRACINI, V. L.; PESSOA, M. C. Y. P.; SILVA, A. S.; SPADOTTO, C. A. Análise de risco de contaminação das águas subterrâneas e superficiais da região de Petrolina (PE) e Juazeiro (BA). **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 11, p. 1-16, jan./dez. 2001.

FERTIZA - Companhia Nacional de Fertilizantes. **Manual de adubação Fertiza**. 2 ed. Fertiza, 2000. 79 p.

FETTER, C. W. **Contaminant Hydrogeology**, 2 ed. Long Grove, Illinois: Waveland Press, Inc., 2008. 500 p.

FIANKO, J. R.; DONKOR, A.; LOWOR, S. T.; YEBOAH, P. O. Agrochemicals and the Ghanaian Environment, a Review. **Journal of Environmental Protection**, v. 2, p. 221-230, 2011.

FIGUEIREDO, B. R. **Minérios e ambiente**. Campinas: UNICAMP, 2000.

FORTES, E.; OLIVEIRA, S. B.; VOLKMER, S. Aplicações da técnica de seppômen na análise paleoclimática e morfoestrutural: o caso da bacia hidrográfica do rio São Pedro - Faxinal, PR. In: VI SEMINÁRIO LATINO AMERICANO DE GEOGRAFIA FÍSICA, II SEMINÁRIO IBERO AMERICANO DE GEOGRAFIA FÍSICA, 2010, Coimbra. **Anais...** Universidade de Coimbra, maio de 2010.

FRAGA, C. G. **Introdução ao zoneamento do Sistema Aquífero Serra Geral no estado do Paraná**. 1986. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 1986.

FRAGA, C. G. **Origem de fluoreto em águas subterrâneas dos Sistemas Aquíferos Botucatu e Serra Geral da Bacia do Paraná.** 1992. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 1992.

FRIZZO, S. J. **Elementos químicos (metais pesados) em águas de abastecimento público no estado do Ceará.** Fortaleza: CPRM - Residência de Fortaleza, 2006. 67 p.

GOSS, D. W. Screening procedure for soils and pesticides for potential water quality impacts. **Weed Technology**, v. 6, n. 4, p. 701-708, 1992.

GRAVENA, S.; BENVENGA, S.; ABREU JR, H.; GROPPPO, G. A.; ZANDER, R.; KLEINGUNNWIIEK, R. Manejo ecológico de pragas e doenças do tomate envarado. In: Internacional Conference on Sustainable Agriculture in Tropical and Subtropical Highlands with Special Reference to Latin America. **Abstracts**, Rio de Janeiro, 1998.

GRISOLIA, C. K. **Agrotóxicos** - mutações, câncer e reprodução. Brasília: Universidade de Brasília, 2005. 392 p.

GRÜTZMACHER, D. D.; GRÜTZMACHER, A. D.; AGOSTINETTO, D.; LOECK, A. E.; ROMAN, R.; PEIXOTO, S. C.; ZANELLA, R. Monitoramento de agrotóxicos em dois mananciais hídricos no sul do Brasil. **R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental**, v. 12, n. 6, p. 632-637, 2008.

GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J.; PIERANGELI, M. A. P.; ZULIANI, D. Q.; CAMPOS, M. L.; MARCHI, G. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. **Tópicos em Ciência do Solo**, Viçosa, v. 4, p. 345-390, 2005.

GUSTAFSON, D. I. Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 8, p. 339-357, 1989.

HAMILTON, D. J.; AMBRUS, Á.; DIETERLE, R. M.; FELSOT, A. S.; HARRIS, C. A.; HOLANDA, P. T.; KATAYAMA, A.; KURIHARA, N.; LINDERS, J.; UNSWORTH, J.; WONG, S. S. Regulatory Limits for Pesticide Residues in Water. **Pure and Applied Chemistry**, v. 75, n. 8, p. 1123-1155, 2003.

HILDEBRANDT, A.; GUILLAMÓN, M.; LACORTE, S.; TAULER, R.; BARCELÓ, D. Impact of pesticides used in agriculture and vineyards to surface and groundwater quality (North Spain). **Water Reserch**, Barcelona, n. 42, p. 3315-3326, 2008.

IBGE. **Censo Demográfico 2010.** Rio de Janeiro, 2010.

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry. **IUPAC website for pesticides updated.** 2013. Disponível em: <<http://agrochemicals.iupac.org>>. Acesso em: 10 set. 2013.

IRITANI, M. A; EZAKI, S. **As águas subterrâneas do Estado de São Paulo.** 2 ed. São Paulo: Secretaria de Estado do Meio Ambiente – SMA, 2009. 104 p.

ITCG – Instituto de Terras, Cartografia e Geociências - Secretaria do Meio Ambiente e Recursos Hídricos do Paraná. **Mapa de solos do estado do Paraná**. Curitiba, 2008.

JUSTUS, C. M.; CELLIGOI, A.; ELY, D. F. Caracterização climática da bacia hidrográfica do rio São Pedro, em Faxinal (PR). In: III SIMPÓSIO PARANAENSE DE ESTUDOS CLIMÁTICOS, XXVIII SEMANA DA GEOGRAFIA DA UEL, 2012, Londrina. **Anais...** Londrina, out. 2012.

LICHT, O. A. B. **A geoquímica multielementar na gestão ambiental: Identificação e caracterização de províncias geoquímicas naturais, alterações antrópicas da paisagem, áreas favoráveis à prospecção mineral e regiões de risco para a saúde no Estado do Paraná, Brasil**. 2001. 209f. Tese (Doutorado em Geologia Ambiental) – Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2001.

LOPES, D. D.; SILVA, SANDRA M. C. P.; FERNANDES, F.; TEIXEIRA, R. S.; CELLIGOI, A.; DALL'ANTÔNIA, L. H. Geophysical technique and groundwater monitoring to detect leachate contamination in the surrounding area of a landfill e Londrina (PR e Brazil). **Journal of Environmental Management**, n. 113, p. 481-487, jun. 2012.

LUCCHESI, G. Agrotóxicos - Construção da Legislação. Biblioteca Digital. Centro de Documentação e Informação. **Câmara dos Deputados**. 2005. Disponível em: <<http://bd.camara.gov.br>> Acesso em: 05 nov. 2013.

MAACK, R. **Geografia Física do Estado do Paraná**. 4. ed. Ponta Grossa: UEPG, 2012. 526 p.

MANIERI, D. D. **Comportamento morfoestrutural e dinâmica das formas do relevo da bacia hidrográfica do rio São Pedro, Faxinal, PR**. 2010. 89f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Geografia, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2010.

MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários (AGROFIT)**. 2013. Disponível em: <http://extranet.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons>. Acesso em: 25 out. 2013.

MARCHESAN, E.; SARTORI, G. M. S.; AVILA, L. A.; MACHADO, S. L. O.; ZANELLA, R.; PRIMEL, E. G.; MACEDO, V. R. M.; MARCHEZAN, M. G. Resíduos de agrotóxicos na água de rios da depressão central do estado do Rio Grande do Sul, Brasil. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 40, n. 5, p. 1053-1059, mai. 2010.

MARTINI, L. F. D.; CALDAS, S. S.; BOLZAN, C. M.; BUNDT, A. D. C.; PRIMEL, E. G.; AVILA, L. A. Risco de contaminação das águas de superfície e subterrâneas por agrotóxicos recomendados para a cultura do arroz irrigado. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 42, n. 10, p. 1715-1721, out. 2012.

MATTOS, M. L. T.; HERMES, L. C.; PERALBA, M. C. R. **Monitoramento ambiental do herbicida clomazone, formulação solúvel, em águas de lavoura de arroz irrigado**. Pelotas: Embrapa Clima Temperado, 2006. 18 p.

MINEROPAR - Minerais do Paraná S. A. **Atlas geoquímico do Estado do Paraná**. Curitiba: MINEROPAR, 2001. 80 p.

MMA - Ministério do Meio Ambiente. **Perfil do gerenciamento de mercúrio no Brasil, incluindo seus resíduos**. Brasília: MMA, 2011.

MOLINA-MORALES, Y.; FLORES-GARCÍA, M.; BALZA-QUINTERO, A.; BENÍTEZ-DÍAZ, P.; MIRANDA-CONTRERAS, L. Niveles de plaguicidas en aguas superficiales de una región agrícola del estado Mérida, Venezuela, entre 2008 y 2010. **Rev. Int. Contam. Ambie**, v. 28, n. 4, p. 289-301, 2012.

MORAIS, E. B.; TAU-K-TORNISIELO, S. M.; SANTOS, A. A. O.; VENTORINI, S. E. Distribuição de metais nas águas do rio Cabeça, tributário na bacia do rio Corumbataí, SP. **Holos Environment**, v. 12, n. 2, p. 147-167, 2012.

MOREIRA, J. C.; PERES, F.; SIMÕES, A. C.; PIGNATI, W. A.; DORES, E. C.; VIEIRA, S. N.; STRÜSSMANN, C.; MOTT, T. Contaminação de águas superficiais e de chuva por agrotóxicos em uma região do estado do Mato Grosso. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 17, n. 6, p. 1557-1568, 2012.

NEVES, P. D. M.; BELLINI, M. Intoxicações por agrotóxicos na mesorregião norte central paranaense, Brasil - 2002 a 2011. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 18, n. 11, p. 3147-3156, 2013.

NIWEGLOWSKI, A. M. A. **Indicadores de qualidade da água na bacia hidrográfica do rio Toledo - PR**. 2006. 218f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

ODUM, E. P. **Ecologia**. Rio de Janeiro: Guanabara Koggan S.A., 1988. 433 p.

OKA-FIORI, C.; SANTOS, L. J. C.; CANALI, N. E.; FIORI, A. P.; SILVEIRA, C. T.; BRISKI, S. J.; FELIPE, R. S. **Atlas geomorfológico do estado do Paraná** - Escala base 1:250.000, modelos reduzidos 1:500.00 / Minerais do Paraná. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2006. 63 p.

OLIVEIRA, F. R.; CARDOSO, F. B. F.; VARELLA NETO, P. L. Panorama da gestão integrada da água subterrânea / água superficial no Brasil. In: XV ENCONTRO NACIONAL DE PERFURADORES DE POÇOS, I SIMPÓSIO DE HIDROGEOLOGIA DO SUL-SUDESTE. 2007, Gramado. **Anais...** Gramado: ABAS, 2007. p. 1-13.

OLIVEIRA, M. R. **Investigação da contaminação por metais pesados da água e do sedimento de corrente nas margens do rio São Francisco e tributários, a jusante da Represa da Cemig, no município de Três Marias, Minas Gerais**. 2007. 150f. Tese (Doutorado em Geologia) – Instituto de Geociências, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

OLIVEIRA-FILHO, E. C.; WERNECK LIMA, J. E. F. **Impacto da agricultura sobre os recursos hídricos na região do cerrado**. Planaltina: Embrapa Cerrados, 2002. 50 p. (Documentos, Embrapa Cerrados, n. 56).

OMS - Organização Mundial de Saúde. Tradução de Andréa Favano. São Paulo: Roca, 1998.

PARANÁ. Superintendência dos Recursos Hídricos e Meio Ambiente – SUREHMA. Portaria Nº 019 de 12 de maio de 1992. Portarias de enquadramento dos cursos d'água do estado do Paraná. Bacia do rio Ivaí. **Diário Oficial do Estado do Paraná**, 28 mai. 1992.

_____. Lei Estadual Nº 12.726, de 1999. Institui a Política Estadual de Recursos Hídricos e adota outras providências. **Diário Oficial do Estado do Paraná**, 29 nov. 1999.

_____. Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Conselho Estadual de Recursos Hídricos. Resolução Nº 82 CERH/PR, de 28 de maio de 2013. Aprova composição do Comitê da Bacia do Alto Ivaí. **Diário Oficial do Estado do Paraná**, 28 mai. 2013.

PARRON, L. M.; MUNIZ, D. H. F.; PEREIRA, C. M. **Manual de procedimentos de amostragem e análise físico-química de água**. Colombo: Embrapa Florestas, 2011. 67 p.

PASQUALETTO, A.; VAZ JÚNIOR, B. F.; SILVA, G. G.; BARBOSA, M. T. F.; CARVALHO, P. L.; GOMES, R. V. **Avaliação dos níveis de agrotóxicos encontrados na água de abastecimento nas cidades de Goiânia e Aparecida de Goiânia**. 2001.

PEREIRA, R. S. Identificação e caracterização das fontes de poluição em sistemas hídricos. **Revista Eletrônica de Recursos Hídricos**, Porto Alegre, v. 1, n. 1, p. 20-36, 2004.

PINHEIRO, A.; MORAES, J. C. S.; SILVA, M. R. Pesticidas no perfil de solos em áreas de plantação de cebolas em Ituporanga, SC. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 15, n. 5, p. 533-538, 2011.

POWLSON, D. S.; ADDISCOTT, T. M.; BENJAMIN, N.; KASSMAN, K. G.; KOK, T. N.; GRINSVEN, H. V.; L'HIRONDEL, J. L.; AVERY, A. A.; KESSEL, C. V. When does nitrate become a risk for humans. American Society of Agronomy, Soil Science Society of America, Crop Science Society of America. **Journal of Environmental Quality**, v. 37, n. 2, p. 291-295, 2008.

PRIMEL, E. G. Poluição das águas por herbicidas utilizados no cultivo do arroz irrigado na região central do estado do Rio Grande do Sul, Brasil: predição teórica e monitoramento. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 605-609, 2005.

REIMCHE, G. B.; MACHADO, S. L. O.; GOLOMBIESKI, J. I.; BAUMART, J. S.; BRAUNV, N.; MARCHESAN, E.; ZANELLA, R. Persistência na água e influência de herbicidas utilizados na lavoura arrozeira sobre a comunidade zooplânctônica de Cladocera, Copepoda e Rotifera. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 38, n. 1, p. 7-13, jan./fev. 2008.

RESENDE, A. V. **Agricultura e qualidade da água**: contaminação da água por nitrato. Planaltina: Embrapa Cerrados, 2002. 29 p.

RIBEIRO, M. L.; LOURENCETTI, C.; PEREIRA, S. Y.; MARCHI, M. R. R. Contaminação de águas subterrâneas por pesticidas: avaliação preliminar. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 688-694, 2007.

ROSA FILHO, E. F.; SALAMUNI, R.; BITTENCOURT, A. V. L. Contribuição ao estudo das águas subterrâneas nos basaltos no Estado do Paraná. **Boletim Paranaense de Geociências**, n. 37, p. 22-52, 1987.

ROSA FILHO, E. F.; HINDI, E. C.; MANTOVANI, L. E.; BITTENCOURT, A. V. L. **Aquíferos do Estado do Paraná**. Curitiba: Edição do Autor, 2011. 200 p.

RUY, R.; REIS, T. E. S. Risco de contaminação por agrotóxicos das águas subterrâneas em áreas cultivadas com cana-de-açúcar. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 22, p. 77-84, jan./dez. 2012.

SANCHES, S. M.; PAULA DA SILVA, C. H. T.; CAMPOS, S. X.; VIEIRA, E. M. Pesticidas e seus respectivos riscos associados à contaminação da água. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 13, p. 53-58, jan./dez. 2003.

SANEPAR - Companhia de Saneamento do Paraná. **Relatório anual da qualidade da água 2012**. Sistema de Abastecimento de Faxinal. SANEPAR, 2013.

SANTOS, A. C. Noções de Hidroquímica. In: **Hidrologia: Conceitos e aplicações**. Fortaleza: CPRM/LABHID-UFPE, 1997.

SANTOS, M. A. T.; AREAS, M. A.; REYES, F. G. Piretróides - uma visão geral. **Alim. Nutr.**, Araraquara, v. 18, n. 3, p. 339-349, jul./set. 2007.

SEAB - Secretaria da Agricultura, Pecuária e Abastecimento do Estado do Paraná. **Levantamento dos princípios ativos comercializados no alto da Bacia do rio São Pedro**. SEAB, Faxinal, 2013.

SIGNORI, L. H.; DEUBER, R.; FORSTER, R. Lixiviação de trifluralin, atrazine e bromacil em três diferentes solos. **Planta Daninha**, v. 1, p. 39-44, 1978.

SILVA, A. B.; REZENDE, S. B.; SOUSA, A. R.; RESENDE, M.; LEITE, A. P. **Uso de agrotóxicos no sistema de produção de hortaliças no município de Camocim de São Félix, Pernambuco**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 1999. 22p.

SILVA, B. M. F. T. Contaminação de recursos hídricos por agrotóxicos no Brasil. In: YOSHIDA, C. Y. M. (Org.). **Recursos hídricos: aspectos éticos, jurídicos, econômicos e socioambientais**. Campinas: Alínea, v. 2, p. 103-126, 2007.

SILVA, C. M. M. S.; FAY, E. F. **Agrotóxicos aspectos gerais: agrotóxicos e ambiente**. Embrapa: Brasília, 2004.

SILVA, J. F.; JÓIA, P. R. Mapeamento da bacia do córrego João Dias, no município de Aquidauana, para fins de planejamento ambiental. In: MORETTI, E. C.; CALIXTO, M. J. M. S. (Org.). **Geografia e produção do espaço regional: sociedade e ambiente**. Campo Grande: Ed. UFMS, 2003. p. 101-124.

SOUZA, H. B.; DERSIO, J. C. **Guia técnico de coleta de amostras de água**. São Paulo: CETESB, 1997.

STIPP, N. A. F.; MENDONÇA, F. A. Uma abordagem empírica sobre a fragilidade de ambientes naturais e antropizados na área da Bacia Hidrográfica do Ribeirão Taquara, no município de Londrina – PR – BR. In: VI SEMINÁRIO LATINO-AMERICANO DE GEOGRAFIA FÍSICA, II SEMINÁRIO IBERO-AMERICANO DE GEOGRAFIA FÍSICA, 2010. Coimbra. **Anais...** Universidade de Coimbra, maio 2010.

STIPP, N. A. F.; OLIVEIRA, J. Estudos ambientais na área da microbacia do ribeirão dos Apertados - Londrina - PR. **Geografia**, v. 13, n. 2, jul./dez. 2004.

SINDAG - Sindicato Nacional da Indústria de produtos para defesa agropecuária. Venda de defensivos segue em alta no Brasil. **Sindag News**. 10 jul. 2013. Disponível em: <http://www.sindag.com.br/noticia.php?News_ID=2337>. Acesso em: 28 set. 2013.

TANKO, J. A.; OLUWADAMISI, E. A.; ABUBAKAR, I. Agrochemical concentration level in Zaria Dam reservoir and ground waters in the environs. **Journal of Environmental Protection**, n. 3, p. 225-232, 2012.

TARIQ, M. I.; AFZAL, S.; HUSSAIN, I.; SULTANA, N. Pesticide exposure in Pakistan: A review. **Environment International**, v. 33, n. 8, p. 1107-1122, 2007.

TELLES, D. D.; DOMINGUES, A. F. Água na agricultura e pecuária. In: REBOUÇAS, A. C.; BRAGA, B.; TUNDISI, J. G. **Águas doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação**. 3. ed. São Paulo: Escrituras, 2006. p. 325-365.

TUCCI, C. E. M.; HESPANHOL, I.; CORDEIRO NETTO, O. M. **Gestão da água no Brasil**. Brasília: UNESCO, 2001. 156 p.

VAZ, A. J.; LIMA, I. V. Imunotoxicologia dos metais. In: AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A. A. M. **Metais: gerenciamento da toxicidade**. São Paulo: Atheneu, 2003.

WHO - World Health Organization. **Health topics**. 2013. Disponível em: <<http://www.who.int/topics/pesticides/en/>>. Acesso em: 28 set. 2013.

WWAP - World Water Assessment Programme. **The United Nations World Water Development Report 4: Managing water under uncertainty and risk**. Paris: UNESCO, 2012. v. 1.