

# AVALIAÇÃO DA PRESENÇA DE CONTAMINANTES EMERGENTES EM BACIAS HIDROGRÁFICAS DA REGIÃO PANTANEIRA

**Palavras-Chave:** agrotóxicos, segurança hídrica, rios

**Autoras:**

**GIOVANNA PFUTZENREUTER CARRIL, IQ, UNICAMP**

**EDILAINE DE FREITAS LIMA (co-autora), IQ, UNICAMP**

**Prof.<sup>(a)</sup> Dr.<sup>(a)</sup> CASSIANA CAROLINA MONTAGNER (orientadora), IQ, UNICAMP**

## INTRODUÇÃO:

O Pantanal, a maior planície de inundação contínua do planeta, abriga quase toda a fauna brasileira devido à sua vasta extensão (IBGE, 2019). Com aproximadamente 2.000 espécies de plantas, o bioma apresenta fortes elementos biogeográficos dos biomas vizinhos: Amazônia ao norte, Cerrado a leste, Mata Atlântica no centro-sul e o Chaco da Bolívia e Paraguai a oeste (ALHO et al., 2019). Reconhecido internacionalmente como Reserva da Biosfera e Patrimônio da Humanidade pela UNESCO, o Pantanal é também um Patrimônio Nacional do Brasil, sujeito a condições de preservação ambiental, conforme estabelecido pelo Artigo 225, § 4º da Constituição Federal.

Contudo, devido a processos naturais e atividades antrópicas, os ecossistemas aquáticos na região sofrem alterações em diferentes escalas. A incorporação dos efeitos do uso e ocupação do solo nas áreas de entorno pelos rios reflete mudanças ambientais de origem humana (CALISTO et al., 2001). Contaminantes presentes no curso superior das bacias hidrográficas são transportados para a parte inferior, impactando todo o curso do rio e resultando em consequências negativas para a vida aquática (RIVEROS et al., 2021). A perda de biodiversidade é atribuída a diversas atividades humanas, como construção de barragens, canalização do rio Paraguai, destruição de vegetação nativa, queimadas, pesca não sustentável, poluição da água,

modificação do fluxo do rio, turismo descuidado e invasão de espécies (ROQUE et al., 2016).

Contaminantes Emergentes (CE) são compostos detectáveis em vários ambientes (solo, água, ar), originados de atividades humanas, como efluentes domésticos e industriais, práticas agrícolas e pecuárias, e até presentes em espécies de plantas. Eles englobam pesticidas, alquilfenóis, fármacos, hormônios, drogas ilícitas, cosméticos, produtos de higiene, sucralose, adoçantes artificiais, nanocompostos, microrganismos e toxinas de algas (MONTAGNER et al., 2017). Essa diversidade torna os CE ameaças à vida, pois afetam os sistemas endócrinos e neurológicos de animais e seres humanos (MONTAGNER et al., 2018). No Pantanal, a expansão da agricultura e pecuária, sustentada pelo uso de pesticidas para aumentar a produtividade, pode resultar na devastação do bioma. Um estudo de monitoramento no nordeste do Pantanal revelou a presença de resíduos de pesticidas em 68% das amostras de água superficial, 87% das amostras de água de chuva e 62% das amostras de sedimentos, evidenciando a conexão direta entre atividades humanas e a ocorrência de contaminantes emergentes no ambiente aquático (LAABS et al., 2002).

Assim, este projeto de iniciação científica buscou avaliar a presença de contaminantes emergentes em bacias hidrográficas pantaneiras, a fim de obter um cenário amplo de contaminação que possa subsidiar um programa de monitoramento na região.

## METODOLOGIA:

### Área de Estudo

A área de estudo abrangeu trechos nas proximidades de áreas urbanas ao longo dos Rios Aquidauana e Miranda, que fazem parte da Bacia Hidrográfica do Alto Rio Paraguai, no Estado de Mato Grosso do Sul (Figura 1).

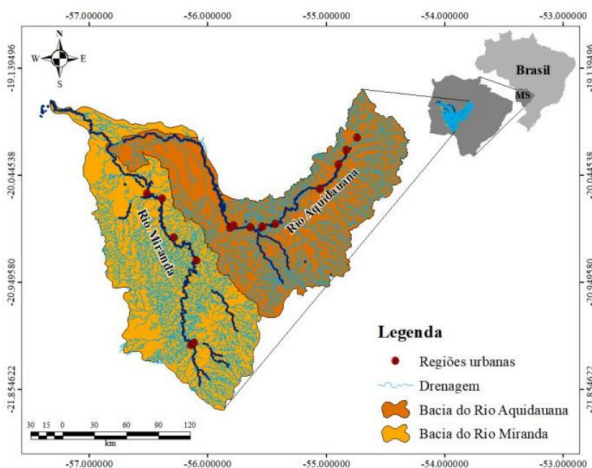


Figura 1. Localização da área de estudo em trechos dos Rios Aquidauana e Miranda (MS).

A Bacia Hidrográfica do Rio Aquidauana possui uma área de 21.369 km<sup>2</sup>, com o Rio Aquidauana estendendo-se por 1.200 km. Sua nascente situa-se na Serra de Maracaju, na região norte do MS, desaguando no Rio Miranda, na região do Pantanal. Este rio, com 620 km de extensão, é um afluente vital do Rio Paraguai, desempenhando um papel crucial tanto ecologicamente quanto socioeconomicamente. Utilizado para abastecer as populações urbanas, ribeirinhas e indígenas, o Rio Aquidauana também serve para atividades como pesca, turismo e dessedentação bovina. Por sua vez, a Bacia Hidrográfica do Rio Miranda é dominada pelo rio Miranda, com uma extensão de 1.513,29 km, nascendo nos limites de Ponta Porã, Guia Lopes da Laguna e Jardim, e desaguando em Corumbá, no Rio Paraguai. Com uma área de drenagem de 42.993,83 km<sup>2</sup>, essa bacia é influenciada a oeste pela Serra de Bodoquena e a sudeste pela Serra de Maracaju. Além de abastecer a Bacia do Paraguai, as águas do Rio Miranda são essenciais para atividades como pecuária, agricultura e abastecimento humano.

### Coleta de Amostras

As coletas de água foram realizadas pelo grupo de pesquisa em Ecotoxicologia e

Genotoxicidade da Universidade Federal da Grande Dourados, em seis pontos amostrais em cada um dos rios, distribuídos ao longo de sua extensão em julho de 2023, representando o período de seca na região. As amostras foram coletadas em frascos de vidro âmbar, mantidas sobre refrigeração e encaminhadas para o Laboratório de Química Ambiental do Instituto de Química da UNICAMP para análise dos contaminantes emergentes.

### Contaminantes Emergentes

Foram determinados 27 contaminantes emergentes, incluindo pesticidas (2,4-D; 2-Hidroxiatrazina; Atrazina; Azoxistrobina; Carbendazim; Carbofurano; Diuron; Fipronil; Hexazinona; Imidacloprido; Malation; Simazina; Tebuconazol e Tebutiuron), fármacos (Acetaminofeno; Cafeína; Diclofenaco e Ibuprofeno), hormônios (Estrona; 17 $\beta$ -Estradiol; Estriol; 17 $\alpha$ -Etinilestradiol; Progesterona e Testosterona), além de Triclosan e Bisfenol A. A metodologia analítica foi previamente estabelecida pelo grupo de pesquisa e publicada por Montagner et al. (2014). A amostra foi filtrada em um sistema de filtração de vidro usando fibra de vidro. Para a extração em fase sólida (SPE), utilizou-se um cartucho Oasis HLB (Hydrophilic-lipophilic balance) (Waters) contendo 500 mg de fase sólida. O condicionamento do cartucho foi realizado com 5 mL de metanol, seguidos por 5 mL de água ultrapura. O cartucho foi então carregado com 500 mL da amostra, seguido por remoção de água em um manifold (Figura 2.a e Figura 2.b). A eluição foi feita com 4 mL de metanol, seguidos por 4 mL de acetonitrila (Figura 2.c).

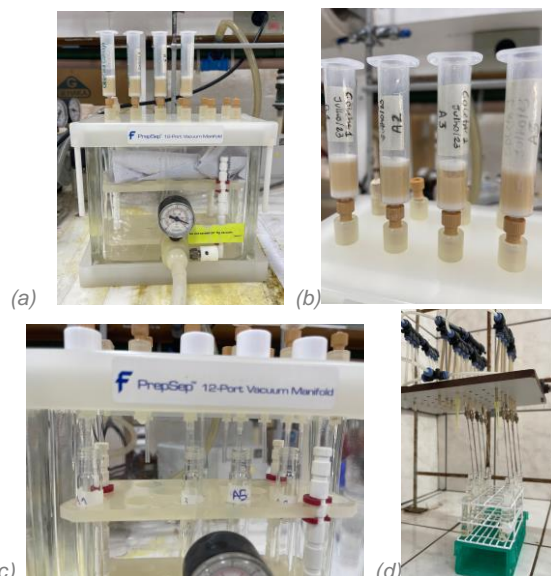


Figura 2. Etapa de extração e eluição das amostras no manifold. (a) remoção de água no manifold; (b) cartuchos após extração da água; (c) eluição dos cartuchos; (d) secagem dos eluatos por fluxo de N<sub>2</sub>.

Na etapa posterior, o eluato foi recolhido em um tubo de ensaio, submetido à secagem sob fluxo de N<sub>2</sub> (Figura 2.d). A ressuspensão do extrato ocorreu com 0,5 mL de fase móvel (H<sub>2</sub>O:MeOH 70:30 v/v). A amostra foi agitada em Vortex, filtrada em filtro de seringa de PTFE de porosidade de 0,22 µm, transferida para um vial âmbar de 2 mL e, posteriormente, analisada por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas em tandem (LC-MS/MS). A quantificação dos analitos foi realizada por Cromatografia Líquida acoplada ao Espectrômetro de Massas do tipo Triplo Quadrupolo (LC-MS/MS), utilizando um cromatógrafo líquido Agilent modelo 1200.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Curvas analíticas foram elaboradas para cada contaminante emergente, com coeficientes de determinação (R<sup>2</sup>) superiores a 0,99, indicando um ajuste adequado, conforme ilustrado na Tabela 1. O limite de detecção (LD) foi calculado pela equação  $LD = 3,3 \times s/S$ , onde s representa o desvio padrão do coeficiente linear da equação e S é o coeficiente angular da curva analítica. O limite de quantificação (LQ), que indica a menor concentração quantificável do padrão, foi determinado através da fórmula  $LQ = 10 \times s/S$ .

A Tabela 2 apresenta os níveis de concentração detectados para cada contaminante. Certos compostos, como Bisfenol A e Paracetamol, foram encontrados em concentrações inferiores ao LD. Em contraste, substâncias como Tebuconazol superaram o LD, mas suas concentrações estavam abaixo do LQ, impossibilitando uma quantificação precisa.

Tabela 1. Parâmetros instrumentais obtidos das curvas analíticas dos contaminantes analisados.

Composto	R <sup>2</sup>	LD(ug/L)	LQ(ug/L)
Cafeína	0,9984	0,6	1,9
Atrazina	0,9946	0,5	1,6
2-Hidroxiatrazina	0,9968	0,9	2,8
DACT	0,9891	2	5
DEA	0,9974	0,8	2,5
DIA	0,9984	0,6	1,9
Imidacloprido	0,9985	0,6	1,9
Carbendazim	0,998	0,7	2,1
Paracetamol	0,9944	1	4
Carbofurano	0,9978	0,6	1,9
Hexazinona	0,998	0,7	2,2
Tebutiuron	0,9982	0,6	1,7
Diuron	0,995	1	4
Azoxistrobina	0,9969	1	2
Malation	0,9981	0,5	1,5
Testosterona	0,9968	0,7	2,3
Epoxiconazol	0,9972	0,6	1,8
Tebuconazol	0,9979	0,6	1,8
Progesterona	0,9982	0,7	2,1
Trifloxistrobina	0,9959	1	3
2,4-D	0,9986	0,2	0,7
Fipronil	0,9988	0,2	0,7
Bisfenol A	0,9952	7	21
E1	0,9916	2	4
E2	0,9913	9	28
E3	0,9899	10	30
EE2	0,985	12	37
Triclosan	0,9778	15	45

Tabela 2. Concentração em ng L<sup>-1</sup> encontrada para os contaminantes.

	Concentração em ng/L								
	BISFENOLA	FIPRONIL	FIPRONILSULFETO	PARACETAMOL	2-HIDROXI-ATRAZINA	CARBENDAZIM	CAFEÍNA	DEA	ATRAZINA
Ponto 1 - A	-	-	18	-	6	2	54	-	-
Ponto 1 - A	-	-	21	-	5	2	54	-	2
Ponto 2 - A	-	0.5	-	-	5	2	20	-	2
Ponto 2 - A	-	0.6	17	-	6	2	19	-	5
Ponto 3 - A	-	2.3	19	17	10	3	73	-	5
Ponto 3 - A	-	2.4	22	18	10	3	73	-	6
Ponto 5 - A	-	-	16	-	10	2	34	-	6
Ponto 5 - A	-	-	16	-	11	2	34	-	7
Ponto 1 - M	-	-	14	-	16	2	27	-	7
Ponto 1 - M	-	-	12	-	17	2	27	7.4	13
Ponto 2 - M	-	0.6	34	-	17	3	59	8.0	14
Ponto 2 - M	-	0.6	34	-	16	4	60	8.4	9
Ponto 3 - M	-	-	33	-	18	2	48	7.9	8
Ponto 3 - M	-	-	33	-	19	2	47	7.9	12
Ponto 4 - M	-	-	22	-	26	3	61	9.3	12
Ponto 4 - M	-	-	22	-	26	3	60	8.5	15
Ponto 5 - M	-	-	15	-	19	2	28	7.0	15
Ponto 5 - M	-	-	17	-	19	2	26	7.4	13
Ponto 6 - M	256	-	0.5	-	12	2	61	5.1	13
Ponto 6 - M	251	-	11	-	12	2	63	5.0	5

A=Rio Aquidauana M=Rio Miranda

Os Rios Aquidauana e Miranda são vitais para o abastecimento de água das populações urbanas, ribeirinhas e indígenas. Eles também suportam atividades como pesca, turismo e dessedentação bovina. As águas do Rio Miranda, além de abastecerem a Bacia do Paraguai, são essenciais para a pecuária, agricultura e consumo humano.

O Bisfenol A (BPA) é um produto químico amplamente utilizado na produção de resinas epóxi e plásticos de policarbonato, como revestimentos de embalagens metálicas e mamadeiras. Estudos sugerem que mesmo em baixas doses, o BPA pode afetar a fertilidade, sistema nervoso, diabetes, câncer, obesidade, puberdade precoce, comportamento e doenças cardíacas (Beserra et al., 2012). No presente estudo, o BPA foi detectado exclusivamente no ponto de coleta número 6 do Rio Miranda, não sendo encontrado nos pontos anteriores ou no Rio Aquidauana.

Entre os pesticidas, o Fipronil Sulfeto foi detectado em todos os pontos amostrados dos rios Aquidauana e Miranda, exceto no ponto 2 do Rio Aquidauana. Um padrão similar foi observado para 2-hidroxi-atrazina, Carbendazim e Atrazina, exceto no primeiro ponto de coleta do Rio Aquidauana. O Fipronil foi registrado em concentrações muito baixas (abaixo de 2,5 ng L<sup>-1</sup>) nos pontos iniciais de ambos os rios. O Tebuconazol não foi detectado em nenhuma amostra dos rios. A Atrazina esteve presente em todos os pontos de coleta de ambos os rios, enquanto a dietanolamina (DEA), subproduto da Atrazina, foi encontrada apenas no Rio Miranda.

Em relação aos fármacos, o Paracetamol (Acetaminofeno) foi detectado em apenas um ponto do Rio Aquidauana, enquanto a cafeína foi identificada em todos os pontos de coleta de ambos os rios, com concentrações elevadas (acima de 20 ng L<sup>-1</sup>).

## CONCLUSÕES:

As curvas analíticas apresentaram coeficientes de determinação (R<sup>2</sup>) acima de 0,99, indicando um ajuste adequado para os compostos analisados no método estabelecido. O cálculo dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) proporcionou parâmetros significativos para avaliar a sensibilidade do método analítico utilizado.

Foi observada a presença predominante de pesticidas, como fipronil sulfeto, 2-hidroxi-

atrazina, carbendazim e atrazina, em ambos os cursos d'água, além de DEA no rio Miranda, justificada pelas práticas agrícolas na região. Além disso, constatou-se a presença significativa de cafeína em todos os pontos de coleta, tanto no rio Miranda quanto no rio Aquidauana, atribuível ao amplo consumo desse fármaco em medicamentos e alimentos.

A relevância desses resultados é considerável, dado que os rios Aquidauana e Miranda desempenham funções fundamentais no fornecimento de água para diversas atividades humanas, além de sustentarem ecossistemas locais. A identificação e monitoramento desses contaminantes emergentes fornecem informações essenciais para a concepção de estratégias de gestão ambiental e preservação desses recursos hídricos, com o propósito de assegurar a saúde humana e a sustentabilidade dos ecossistemas aquáticos regionais. Portanto, os achados das análises iniciais dos contaminantes emergentes nesses rios oferecem insights relevantes sobre a qualidade da água nessas regiões. No entanto, ressalta-se a necessidade de estudos adicionais para uma análise mais aprofundada da situação.

## BIBLIOGRAFIA

1. ALHO, C. J. R. THREATS TO THE BIODIVERSITY OF THE BRAZILIAN PANTANAL DUE TO LAND USE AND OCCUPATION. Scielo, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/1809-4422asoc201701891vu2019L3AO>.
2. BESERRA, Marli Rocha; SCHIAVINI, Joyce de Araújo; RODRIGUES, William Costa; PEREIRA, Cristiane de Souza Siqueira. O Bisfenol A: Sua Utilização e a Atual Polêmica em Relação aos Possíveis Danos à Saúde Humana. REVISTA ELETRÔNICA TECCEN, v. 5, 2012. DOI <https://doi.org/10.21727/teccen.v5i1.478>. Disponível em: <http://editora.universidadedevassouras.edu.br/index.php/TECCEN/article/view/478>.
3. BIOMAS CONTINENTAIS DO BRASIL. 2019. Disponível em: [https://geofitp.ibge.gov.br/informacoes\\_ambientais/estudos\\_ambientais/biomas/documentos/Sintese\\_Descricao\\_Biomas.pdf](https://geofitp.ibge.gov.br/informacoes_ambientais/estudos_ambientais/biomas/documentos/Sintese_Descricao_Biomas.pdf).
4. CALISTO, M.; MORETTI, M.; GOULART, M. Macroinvertebrados bentônicos como ferramenta para avaliar a saúde de riachos.

Revista Brasileira de Recursos Hídricos, v. 6, n. 1, p. 71-782, 2001.

5. FARIA, E. Microplastics pollution in the South American Pantanal. Case Studies in Chemical and Environmental Engineering, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2021.100088>.

6. LAABS, V. Pesticides in Surface Water, Sediment, and Rainfall of the Northeastern Pantanal Basin, Brazil. Journal of Environmental Quality, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.2134/jeq2002.1636>.

7. MONTAGNER, C. C., VIDAL, C., ACAYABA, R. D., JARDIM, W. F., JARDIM, I. C. S. F., & UMBUZEIRO, G. A. (2014). Trace analysis of pesticides and an assessment of their occurrence in surface and drinking waters from the State of São Paulo (Brazil). Anal. Methods, 6(17), 6668–6677. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C4AY00782D>.

8. MONTAGNER, C. C. CONTAMINANTES EMERGENTES EM MATRIZES AQUÁTICAS DO BRASIL: CENÁRIO ATUAL E ASPECTOS ANALÍTICOS, ECOTOXICOLÓGICOS E REGULATÓRIOS. Química Nova, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170091>.

9. MONTAGNER, C. C.; MARTINS, J. R. S. Dos Predadores Pré-Históricos aos Contaminantes Emergentes Atuais: Uma História de Ameaças à Humanidade. **Rev. Virtual Quim.**, 3 dez. 2018.

10. MONTAGNER, C. C.; DIAS, M. A.; PAIVA, E. M.; VIDAL, C. MICROPLÁSTICOS: OCORRÊNCIA AMBIENTAL E DESAFIOS ANALÍTICOS. **Quim. Nova**, v. XY, 29 jun. 2021.

11. RIVEROS, A. F. Toxicogenetic effects on fish species in two sub-basins of the upper Paraguay river, Southern Pantanal e Brazil. Chemosphere, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128383>.

12. ROQUE, F. O. Upland habitat loss as a threat to Pantanal wetlands. Wiley, Society for Conservation Biology, 2016. DOI 10.1111/cobi.12713. Disponível em: <https://about.jstor.org/terms>.