

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ - UFPR

MARCOS TROJAN

Programa de Pós-Graduação em Geologia

Concentração Geologia Ambiental

Linha de Pesquisa: Recursos Hídricos

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre

Orientador: Prof. Dr. Ernani Francisco da Rosa Filho

Coorientador Prof. Dr. Terencio Rebello de Aguiar Junior

Março/2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ - UFPR

MARCOS TROJAN

ANÁLISE DA VULNERABILIDADE À CONTAMINAÇÃO POR AGROQUÍMICOS DO  
AQUÍFERO FURNAS SOB USO AGROSSILVIPASTORIL

Dissertação para obtenção do grau de Mestre no  
Curso de Pós-Graduação em Geologia. Orientador  
Prof. Dr. Ernani Francisco da Rosa Filho.  
Coorientador Prof. Dr. Terencio Rebello de Aguiar  
Junior.

Março/2015

---

T845a

Trojan, Marcos

Análise da vulnerabilidade à contaminação por agroquímicos do aquífero FURNAS sob uso agrossilvipastoril/ Marcos Trojan. – Curitiba, 2015.  
65 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências da Terra, Programa de Pós-graduação em Geologia, 2015.

Orientador: Ernani Francisco da Rosa Filho – Co-orientador: Terencio Rebello de Aguiar Junior.  
Bibliografia: p. 62-65.

1. Recursos hídricos - Ponta Grossa (PR). 2. Água - Contaminação. 3. Química agrícola. I. Universidade Federal do Paraná. II. Rosa Filho, Ernani Francisco da. III. Aguiar Junior, Terencio Rebello de. IV. Título.

CDD: 630.24

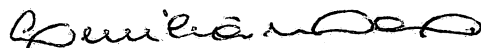
---

# TERMO DE APROVAÇÃO

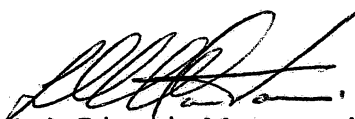
## MARCOS TROJAN

*“Análise da vulnerabilidade à contaminação por agroquímicos do aquífero Furnas sob uso agrossilvipastoril.”*

Dissertação de Mestrado aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Geologia, área de concentração em Geologia Ambiental, da Universidade Federal do Paraná. Comissão formada por:



Dra. Lucilia Maria Parron Vargas - EMBRAPA



Prof. Dr. Luiz Eduardo Mantovani - UFPR



Prof. Dr. Ernani Francisco da Rosa Filho - UFPR  
Presidente

Curitiba, 27 de abril de 2015.

Dedico este trabalho a todos os seres humanos de boa vontade, os quais fazem a  
diferença para a VIDA.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus por me permitir pensar.

À Flávia, ao Thiago, ao Felipe e ao Matheus pelo apoio e paciência.

Ao Prof. Dr. Terencio, que antes de coorientador é um amigo.

Ao Prof. Dr. Ernani, pelos conselhos e orientações.

À Dra. Lucília e toda equipe da Embrapa Florestas, pelo apoio e receptividade.

A toda a equipe do Laboratório de Pesquisas Hidrogeológicas da UFPR.

Ao Laboratório de Pesquisas Hidrogeológicas da UFPR, na pessoa dos Professores Dr. Ernani Francisco da Rosa Filho e Dr. Terencio Rebello de Aguiar Junior, pelas análises químicas e apoio fornecido.

À Embrapa Florestas, através do projeto ServiAmbi Embrapa – MP2 nº 02.11.01.031.01 e termo de cooperação técnica Embrapa-lapar nº 21500.10/0008-2.

## RESUMO

A contaminação dos recursos hídricos superficiais e subterrâneos por pesticidas e nutrientes agrícolas é um tema que preocupa cada vez mais pesquisadores e agentes públicos. É sabido que a qualidade dos recursos hídricos é fundamental para vida de diversas espécies da fauna e flora, e conseqüentemente de fundamental importância para o ser humano. Pesticidas são substâncias orgânicas que possuem como principal característica a persistência no ambiente, tendo meia vida longa em solos, em meios porosos, na água, no ar e na biota. São compostos lipofílicos, o que os tornam bioacumulativos na cadeia alimentar e possuem grande estabilidade físico-química, sendo pouco voláteis à temperatura ambiente e altamente persistentes em aquíferos. O presente trabalho foi desenvolvido em uma área experimental da EMBRAPA na região de Ponta Grossa, Paraná. A constituição geológica da região é representada predominantemente por seqüências sedimentares paleozoicas que compõem a base da Bacia do Paraná. Numa extensa área afloram arenitos e conglomerados da Formação Furnas, que estratigraficamente, estão sotopostos a folhelhos, arenitos e siltitos da Formação Ponta Grossa numa relação concordante. A bibliografia mais recente aponta a origem dos depósitos da Formação Furnas a ambientes recorrentes entre o continental e marinho costeiro que ocorreram durante o período Devoniano Inferior. São depósitos sedimentares predominantemente siliclásticos, mas geomorfologicamente apresentam depressões secas e úmidas, sumidouros, cavernas, ressurgências e furnas. Esta unidade constitui parte do Segundo Planalto Paranaense, formando os Campos Gerais, onde ocorrendo o uso e ocupação do solo pela agricultura e pecuária. Para investigar a vulnerabilidade à contaminação por agroquímicos de uma porção aflorante do aquífero Furnas sob um sistema de produção agrossilvipastoril foram realizadas coletas mensais de amostras de água subterrânea e superficial durante um período de 6 meses em cinco poços de monitoramento posicionados ao longo de um sistema agrossilvipastoril da Embrapa, e em três pontos ao longo de um córrego que margeia a área experimental. As análises físico-químicas e biológicas para avaliação da qualidade da água e presença de pesticidas foram realizadas no Laboratório de Pesquisas Hidrogeológicas da UFPR. Foi detectada a presença de compostos agroquímicos como nitrogênio e seus derivados, além dos pesticidas Atrazina, Fluazifop-p-butyl e Clorpirifós. A Formação Furnas abriga o Aquífero Furnas, que é um aquífero poroso e apresenta porosidade primária e porosidade secundária. O fluxo da água, e, por conseguinte dos contaminantes, ocorre tanto pelos poros entre grãos dos pacotes de sedimentos, aqui denominada porosidade primária, e também por descontinuidades, ou porosidade secundária, na forma de fraturas, cisalhamentos e cavidades de dissolução que ocorrem associados. Desta forma, os contaminantes podem percorrer distâncias relativamente longas em curto espaço de tempo, o que explica a presença dos contaminantes na água superficial ao longo da área durante períodos de estiagem. De acordo com os resultados conclui-se que o aquífero em estudo apresenta grande vulnerabilidade à contaminação por agroquímicos e que a forma de manejo dos sistemas agrossilvipastoris não possuem atributos mitigadores de contaminação por agroquímicos dos recursos hídricos.

**PALAVRAS CHAVE:** recursos hídricos, contaminação, agroquímicos.

## ABSTRACT

The contamination of surface and groundwater resources for agricultural pesticides and nutrients is a topic that increasingly worries researchers and public officials. It is known that the quality of water resources is fundamental to life of fauna and flora, and therefore of fundamental importance for humans. Pesticides are organic substances that have as main characteristic persistence in the environment, having a long half-life in soil, sediment, air, water and biota. Are lipophilic compounds, which make them bioaccumulative in the food chain and have great physical and chemical stability and low volatile at room temperature and highly persistent in groundwater. This work was developed in an experimental area of Embrapa in Ponta Grossa, Paraná. The geological formation of the region is represented predominantly by Paleozoic sedimentary sequences that make up the base of the Paraná Basin. There are extensive outcrop sandstones and conglomerates of the Furnas Formation, which stratigraphically, are under the shales, sandstones and siltstones of Ponta Grossa Formation in a consistent relationship. The most recent literature points to the origin of the deposits of the Furnas Formation recurrent environment between the continental and marine shallow coastal that occurred during the Lower Devonian period. Sedimentary deposits are predominantly siliciclastic. The geomorphology has dry and wet depressions, sinkholes, caves, resurgences and caves, as a pseudo-karst. This unit is part of the Segundo Planalto Paranaense, forming the named Campos Gerais region, where there is increasing intense use and occupation of land for agriculture and livestock. To investigate the effect of these activities on water resources collected monthly samples were performed over a period of six months in five monitoring wells positioned over a agrosilvopastoral system of Embrapa, and at three points along a stream that runs through the area experimental. The physico-chemical and biological analyzes of water quality and GC-MS analyzes to evaluate the presence of pesticides were performed in Laboratório de Pesquisas Hidrogeológicas at UFPR. In the physical-chemical and biological analyses of water was detected the presence of agrochemical compounds such as nitrogen and its derivatives, in addition to pesticides: Atrazine, Fluazifop-p-butyl and Chlorpyrifos. It should be noted that Furnas Formation hosts the Aquifer Furnas, which is a porous aquifer, with primary porosity and secondary porosity. The water flow, and therefore the contaminants occurs both by grain pores between the sediment packages, herein called primary porosity, and also discontinuities or secondary porosity in the form of fractures, shearing and dissolution associated cavities. In this way, contaminants can travel relatively long distances in a short space of time, which explains the presence of contaminants in surface water along the area during periods of drought. Due to these characteristics, it was concluded that the aquifer in this study has great vulnerability to contamination by agrochemicals and agro forestry systems have no mitigating attributes of water resources.

**KEYWORDS:** water resources, agrosilvopastoral, contamination, agrochemicals.



## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 01 – SUPERFÍCIE DE AFLORAMENTO DO AQUÍFERO FURNAS NO ESTADO DO PARANÁ.....	16
FIGURA 02 – MAPA GEOLÓGICO E UNIDADES LITOESTRATIGRÁFICAS DA REGIÃO DA ÁREA DE PESQUISA .....	19
FIGURA 03 – REPRESENTAÇÃO DE UM PERFIL DE ROCHA INDICANDO O COMPORTAMENTO DA ÁGUA SUBTERRÂNEA EM AMBIENTE COM DUPLA POROSIDADE.....	22
FIGURA 04 – FÓRMULA ESTRUTURAL DO DDT .....	24
FIGURA 05 – FÓRMULA ESTRUTURAL DO CARBAMATO DE USO COMERCIAL, DENOMINADO ALDICARB, TAMBÉM CHAMADO POPULARMENTE “CHUMBINHO” .....	25
FIGURA 06 – FÓRMULA ESTRUTURAL DA ATRAZINA .....	27
FIGURA 07 – FÓRMULA ESTRUTURAL DO FLUAZIFOP-P-BUTYL.....	27
FIGURA 08 – FÓRMULA ESTRUTURAL DO CLORPIRIFÓS .....	27
FIGURA 09 – MÉDIAS DE TEMPERATURA, UMIDADE E TOTAIS ACUMULADOS DE CHUVA ACUMULADOS PARA OS DECÊNIOS DE 2013.....	30
FIGURA 10 – LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DA PESQUISA, CONSIDERANDO A BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO TIBAGI, MICRO BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO CARÁ, A PRESENÇA DO ARROIO ÁGUA DA ONÇA E A PROXIMIDADE AO CENTRO URBANO DO MUNICÍPIO DE PONTA GROSSA. ....	31
FIGURA 11 – POÇO DE MONITORAMENTO DA QUALIDADE DA ÁGUA SUBTERRÂNEA PM01 .....	33
FIGURA 12 – POÇO DE MONITORAMENTO DA QUALIDADE DA ÁGUA SUBTERRÂNEA PM02.....	33
FIGURA 13 – POÇO DE MONITORAMENTO DA QUALIDADE DA ÁGUA SUBTERRÂNEA PM03.....	33
FIGURA 14 – POÇO DE MONITORAMENTO DA QUALIDADE DA ÁGUA SUBTERRÂNEA PM04.....	33
FIGURA 15 – POÇO DE MONITORAMENTO DA QUALIDADE DA ÁGUA SUBTERRÂNEA PM05.....	34

FIGURA 16 – LOCALIZAÇÃO DOS POÇOS DE MONITORAMENTO DA QUALIDADE DA ÁGUA SUBTERRÂNEA EXISTENTES E OS PONTOS DE COLETA DA ÁGUA SUPERFICIAL AO LONGO DO ARROIO ÁGUA DA ONÇA.....	34
FIGURA 17 – COLETA DE AMOSTRA DE ÁGUA SUBTERRÂNEA REALIZADA COM BAILER DESCARTÁVEL E ACONDICIONAMENTO NOS FRASCOS FORNECIDOS PELO LPH DEPOIS DE REALIZADA AMBIENTAÇÃO.....	35
FIGURA 18 – COLETA DE ÁGUA SUPERFICIAL UTILIZANDO O PRÓPRIO FRASCO DE ACONDICIONAMENTO APÓS SER REALIZADA A AMBIENTAÇÃO.....	36
FIGURA 19 – IDENTIFICAÇÃO NO CORPO E NA TAMPA DOS FRASCOS DE AMOSTRAS ANTES DO ACONDICIONAMENTO EM CAIXA TÉRMICA COM GELO PARA O TRANSPORTE ATÉ O LPH. ....	36
FIGURA 20 – MEDIDOR DE NÍVEL MODELO <i>EDGE</i> , MARCA SOLINST <sup>®</sup> , UTILIZADO NA CARACTERIZAÇÃO DO COMPORTAMENTO DO NÍVEL HIDROSTÁTICO AO LONGO DO TEMPO DURANTE UM PERÍODO DE 27 DIAS NO PM02 E 28 DIAS NO PM03.....	37
FIGURA 21 – MEDIDOR DE NÍVEL MODELO <i>EDGE</i> , MARCA SOLINST <sup>®</sup> , JUNTAMENTE COM O <i>SOFTWARE</i> VERSÃO 4 DO MESMO FABRICANTE PARA LEITURA DOS DADOS REFERENTES AO NÍVEL HIDROSTÁTICO AO LONGO DO TEMPO.....	37
FIGURA 22 – ESTAÇÃO METEOROLÓGICA DA EMBRAPA FLORESTAS EXISTENTE NA SEDE DA ÁREA DE PESQUISA.....	38
FIGURA 23 – MEDIÇÃO DE CAMPO UTILIZANDO A SONDA MULTIPARÂMETRO <i>AQUAREAD AP 700</i> PARA TEMPERATURA, PH E ORP .....	40
FIGURA 24 – AFLORAMENTO DE ARENITO DE GRANULOMETRIA GROSSEIRA, FRIÁVEL, OBSERVADO EM CORTE DE ESTRADA. GRÃOS SUBARREDONDADOS. ....	44
FIGURA 25 – AFLORAMENTO DE ARENITO DE GRANULOMETRIA GROSSEIRA, MUITO COESO, APRESENTANDO SEIXOS ANGULOSOS NUMA MATRIZ ARENOSA COM GRÃOS TAMBÉM ANGULOSOS. ....	44
FIGURA 26 – MARMITA DE DISSOLUÇÃO, APRESENTANDO FRATURAMENTO NO FUNDO, POR ONDE ESCOA PARTE DA ÁGUA DO ARROIO. POROSIDADE SECUNDÁRIA GERANDO UM SUMIDOURO. ....	45

FIGURA 27 – PADRÃO DE FRATURAMENTO OBSERVADO AO LONGO DO ARROIO. FRATURAS VERTICALIZADAS, PAREDES AFASTADAS E COM SENTIDO NE/SW. TAMBÉM GERAM SUMIDOUROS. ....	45
FIGURA 28 – AO LONGO DO ARROIO ÁGUA DA ONÇA É PADRÃO A SURGÊNCIA DE ÁGUA ENTRE FRATURAS VERTICALIZADAS OU POR DESCONTINUIDADES ENTRE HORIZONTES SEDIMENTARES COM DIFERENCIAÇÕES DE COESÃO E CONSEQUENTEMENTE DE CONDUTIVIDADE HIDRÁULICA.....	46
FIGURA 29 – SURGÊNCIAS DE ÁGUA EM MEIO A DESCONTINUIDADES ENTRE HORIZONTES SEDIMENTARES FORMAM PONTOS DE EROSIÃO E GERAM PEQUENAS QUEDAS DE ÁGUA, O QUE PODE SER OBSERVADO NAS MARGENS DO ARROIO ÁGUA DA ONÇA.....	46
FIGURA 30 – MÉDIAS DIÁRIAS DO NÍVEL HIDROSTÁTICO DO POÇO DE MONITORAMENTO 02, ASSOCIADAS COM AS MEDIÇÕES DE PLUVIOMETRIA DA ESTAÇÃO METEOROLÓGICA DA EMBRAPA FLORESTAS .....	47
FIGURA 31 – MÉDIAS DIÁRIAS DO NÍVEL HIDROSTÁTICO DO POÇO DE MONITORAMENTO 03, ASSOCIADAS COM AS MEDIÇÕES DE PLUVIOMETRIA DA ESTAÇÃO METEOROLÓGICA DA EMBRAPA FLORESTAS .....	47
FIGURA 32 – GRAFICO DE LINHAS DEMONSTRANDO QUE TODOS OS POÇOS POSSUEM O MESMO COMPORTAMENTO DO NÍVEL HIDROSTÁTICO FRENTE À PLUVIOMETRIA, INDEPENDENTE DA PROFUNDIDADE DO MESMO.....	48
FIGURA 33 – RESULTADOS DAS ANÁLISES QUÍMICAS DAS AMOSTRAS DE ÁGUA SUBTERRÂNEA COLETADAS EM AGOSTO, OUTUBRO E DEZEMBRO DE 2013, LANÇADAS SOBRE DIAGRAMA DE PIPER. ....	50
FIGURA 34 – GRÁFICOS BOX-PLOT DAS SUBSTÂNCIAS QUÍMICAS DIAGNOSTICADAS NAS AMOSTRAS DE ÁGUA SUBTERRÂNEA E ÁGUA SUPERFICIAL NO PERÍODO DE AGOSTO/2013 A DEZEMBRO/2013, DEMONSTRANDO A VARIAÇÃO DE TEOR EM CADA PONTO. PM = POÇO DE MONITORAMENTO DA QUALIDADE DA ÁGUA SUBTERRÂNEA; AS = ÁGUA SUPERFICIAL.....	51
FIGURA 35 – GRÁFICO BOX-PLOT DOS TEORES DE ATRAZINA (C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> CLN <sub>5</sub> ), FLUAZIFOP-P-BUTYL (C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> F <sub>3</sub> NO <sub>4</sub> ) E CLORPIRIFÓS (C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> CL <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> PS) DIAGNOSTICADOS NAS AMOSTRAS DE ÁGUA SUBTERRÂNEA E ÁGUA SUPERFICIAL NO PERÍODO DE AGOSTO/2013 A JANEIRO/2014.....	54

- FIGURA 36 – RESULTADOS DAS CONCENTRAÇÕES DE AGROQUÍMICOS NA ÁGUA SUPERFICIAL DO ARROIO ÁGUA DA ONÇA, CENTRO DA ÁREA DE ESTUDO ASSOCIADOS AOS DADOS DA PLUVIOMETRIA DO PERÍODO.....55
- FIGURA 37 – PLUVIOMETRIA, NÍVEL HIDROSTÁTICO (NÍVEL DA ÁGUA) E CONCENTRAÇÃO DE AGROQUÍMICOS NA ÁGUA SUBTERRÂNEA, CONSIDERANDO OS PERÍODOS DE POUSIO, DESSECAÇÃO, PLANTIO, CRESCIMENTO E CULTURA DO MILHO.....56
- FIGURA 38 – GRÁFICOS BOX-PLOT DAS SUBSTÂNCIAS QUÍMICAS DIAGNOSTICADAS NAS AMOSTRAS DE ÁGUA SUBTERRÂNEA E ÁGUA SUPERFICIAL NO PERÍODO DE AGOSTO/2013 A JANEIRO/2014, DEMONSTRANDO A VARIAÇÃO DE TEOR EM CADA PONTO. PM = POÇO DE MONITORAMENTO DA QUALIDADE DA ÁGUA SUBTERRÂNEA; AS = ÁGUA SUPERFICIAL.....59

## LISTA DE QUADROS E TABELAS

TABELA 01 - ESPÉCIES ANUAIS CULTIVADAS E FERTILIZANTES APLICADOS NOS CULTIVOS DE INTEGRAÇÃO LAVOURA-PECUÁRIA (iLP), INTEGRAÇÃO LAVOURA-PECUÁRIA-FLORESTA (iLPF), AMBAS NA ESTAÇÃO FAZENDA MODELO - IAPAR E PD (EMBRAPA PRODUTOS E MERCADOS) EM PONTA GROSSA, PR.....	32
TABELA 02 – PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DA ÁGUA E RESPECTIVOS MÉTODOS DE ANÁLISE, EQUIPAMENTO E LIMITE DE DETECÇÃO.....	39
TABELA 03 – PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS PESTICIDAS ESTUDADOS.....	41
TABELA 04 – COMPOSTOS ESTUDADOS E SEUS COEFICIENTES ANALÍTICOS.....	43
TABELA 05 – CONCENTRAÇÃO MÉDIA COMPOSIÇÃO QUÍMICA - AGOSTO A DEZEMBRO/2013 .....	49
TABELA 06 – RESULTADO DAS ANÁLISES QUÍMICAS QUANTO À PRESENÇA DE AGROQUÍMICOS EM AMOSTRAS DE ÁGUA ENTRE OS MESES DE AGOSTO/2013 E JANEIRO/2014 .....	52
TABELA 07 – CONCENTRAÇÃO MÉDIA DOS AGROQUÍMICOS DIAGNOSTICADOS NO AQUÍFERO DA ÁREA EM ESTUDO.....	53

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO GERAL</b> .....	13
1.1 Objetivos .....	17
1.2 Revisão Bibliográfica.....	17
1.2.1. Aspectos Geológicos.....	18
1.2.2. Aspectos Hidrogeológicos .....	21
1.2.3. Compostos Químicos Utilizados na Agricultura.....	23
<b>2 PERSISTÊNCIA E DISPERSÃO DE CONTAMINANTES AGROQUÍMICOS EM AQUÍFEROS COM DUPLA POROSIDADE</b> .....	28
Resumo.....	28
Abstract.....	28
2.1 Introdução .....	29
2.2 Materiais e Métodos.....	30
2.2.1. Área de Pesquisa .....	30
2.2.2. Coleta de Amostras .....	33
2.2.3. Monitoramento da Recarga e Nível Hidrostático .....	36
2.2.4. Análises para Classificação da Qualidade da Água .....	38
2.2.5. Análises das Substâncias Agroquímicas.....	41
2.2.6. Extração das Substâncias Agroquímicas da Amostra .....	41
2.2.7. Análise Cromatográfica .....	42
2.2.8. Tratamento Estatístico.....	43
2.3 Resultados .....	43
2.4 Discussão.....	57
2.5 Conclusão .....	61
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	62

## 1. INTRODUÇÃO GERAL

A contaminação dos recursos hídricos por pesticidas e agroquímicos utilizados na agricultura é o grande problema enfrentado na produção de alimentos. Os pesticidas são substâncias com elevado potencial cancerígeno e capazes de gerar mutações genéticas no ser humano e nos seres vivos de forma generalizada (Aguiar *et al.*, 2015).

A discussão acerca das consequências à saúde humana ocasionada pela aplicação indiscriminada de pesticidas nas áreas de produção agrícola tem servido para alertar órgãos públicos reguladores e fiscalizadores sobre a magnitude do problema. Substâncias agroquímicas que teoricamente estariam restritas às áreas de plantio vêm sendo diagnosticadas na água superficial e na água subterrânea em áreas afastadas de onde estão sendo empregadas, invalidando teorias de supostas propriedades de rápida autodepuração e biodegradação (Hildebrandt *et al.*, 2008).

Hildebrandt *et al.* (2008) discorrem sobre registros de resíduos de pesticidas encontrados na água subterrânea, rios, água da costa e lagos, sugerindo que estas substâncias possuem elevada persistência e podem se movimentar para longe de suas áreas de aplicação.

Existe a possibilidade de resíduos de substâncias agroquímicas serem lançados diretamente nos cursos de água. No entanto, esta ação causaria um aumento exagerado nos teores das substâncias químicas em um curto espaço de tempo em determinado ponto de um curso da água superficial, sendo que alguns dias após o evento as substâncias não seriam mais diagnosticadas. Por isso, este trabalho tem como hipótese que presença constante de substâncias agroquímicas na água subterrânea e na água superficial sugere que o tipo do aquífero presente no ambiente subterrâneo da área pode ser responsável pelo armazenamento, conservação e à lenta liberação de substâncias agroquímicas na água superficial ao longo do tempo.

Para realizar a avaliação desta hipótese foi escolhida a região de Ponta Grossa, onde aflora uma grande porção do Aquífero Furnas. O relevo nesta porção do Estado do Paraná é suavemente ondulado, sendo que algumas décadas atrás a região era ocupada pela pecuária extensiva e reflorestamentos. Atualmente, tem se intensificado o uso e ocupação do solo por atividades agropecuárias.

Nesta mesma região, a Embrapa Florestas desenvolve estudos em parceria com cooperativas, universidades, institutos e fundações de pesquisas em busca da

sustentabilidade econômica social e ambiental das propriedades rurais a partir da diversificação da produção rural (Balbino *et al.*, 2011).

Os estudos realizados pela Embrapa em parceria com o IAPAR propõem a integração lavoura-pecuária-floresta (sigla iLPF) ampliando a sustentabilidade econômica das pequenas propriedades rurais e melhorando a qualidade de vida do pequeno produtor.

As extensas áreas de monocultura simplificada estão apresentando sinais de saturação em todo o mundo (Balbino *et al.*, 2011). A monocultura é um método de produção que necessita elevada demanda de energia e de recursos naturais. Além disso, a intensidade e repetição do plantio em grandes áreas e o manejo inadequado de grandes rebanhos, principalmente devido à pecuária ainda ocorrer de forma isolada da agricultura e sem respeitar uma rotação de atividades, está acelerando a degradação das pastagens e do solo.

Os prejuízos originados pela frustração de safras de grãos, normalmente pelo clima, ampliados pela baixa ou nenhuma diversificação na produção agrícola e pecuária, têm reduzido o nível de sustentabilidade da atividade agrícola.

A integração da atividade pecuária com a atividade agrícola, segundo Balbinot Jr. *et al.* (2009), amplia a sustentabilidade a partir do momento que o produtor passa a depender mais da utilização generalizada da terra e menos de uma única atividade, o que acaba beneficiando o próprio solo.

Nesta mesma linha Macedo (2000), defende a integração do componente arbóreo às atividades de pastagem e lavoura no sistema denominado iLPF, o que pode gerar uma rentabilidade maior ao produtor. Além disso, esta integração representa uma inovação no cultivo consorciado, causando um efeito sinérgico positivo em termos ambientais.

No entanto, Balbino *et al.* (2011) sugerem a necessidade de aumentar os estudos científicos sobre os diferentes tipos de solo que recebem diferentes modalidades da integração lavoura, pecuária e floresta, que podem ser silvipastoril, silviagrícola, agropastoril, ou agrossilvipastoril. As pesquisas existentes ainda não conseguem determinar as consequências destas integrações nos diferentes tipos de solo, pois um cultivo consorciado necessita agroquímicos específicos para cada modalidade de cultura, o que amplia o espectro de substâncias contaminantes numa mesma área.



Dentro deste contexto também devem ser observadas as formas de plantio. Segundo Aguiar *et al.* (2015), os sistemas de cultivo mais utilizados nessa região são o plantio convencional e o plantio direto. No plantio convencional o solo é trabalhado com reduzida cobertura de resíduos de vegetação e exige melhor preparo do solo para o plantio, incluindo aração e gradagem. O solo fica exposto à erosão hídrica e eólica, além de facilitar a lixiviação de nutrientes e agroquímicos pela água pluvial de escoamento.

No plantio direto o solo é mantido permanentemente coberto por plantas e resíduos de vegetação, o que protege o solo da erosão eólica e hídrica, além de reduzir o escoamento da água pluvial. Não é realizada a aração e nem a gradagem, o que, segundo Six *et al.* (2002), aumenta a infiltração da água pluvial na zona não saturada. Aumentando a infiltração, aumenta a recarga e conseqüentemente aumenta a lixiviação de substâncias que estão em superfície ou em meio à zona não saturada do perfil litológico.

Sobre este aspecto, Custodio e LLamas (2001), argumentam que as propriedades físicas da zona não saturada vão determinar a vulnerabilidade do aquífero, sendo que a infiltração através dela normalmente ocorre lenta, mas continuamente. Conforme Manoel Filho (2008), a zona não saturada também é chamada zona de aeração ou zona vadosa. Situa-se entre a superfície freática e a superfície do terreno, e apresenta os poros preenchidos por gases (ar ou vapor da água) e por água.

Para Custodio e LLamas (2001), dependendo das propriedades químicas do agroquímico aplicado em superfície e das propriedades físicas, químicas e biológicas da zona não saturada, a presença do mesmo pode ser detectada no aquífero anos após a aplicação em superfície.

O importante estudo realizado pela Embrapa na busca de informações que gerem a sustentabilidade econômica da atividade agrícola tornando o solo mais rico em nutrientes e menos vulnerável à ação dos agentes meteorológicos, também está preocupado em desenvolver a sustentabilidade ambiental da atividade. Por isso há a necessidade de aprofundar estudos sobre a qualidade dos recursos hídricos nestas propriedades, o que está diretamente relacionado à qualidade de vida do produtor residente na área rural.

Nesta região, o membro predominante da Unidade Aquífera Paleozoica Inferior, segundo dados do Instituto das Águas do Paraná, 2004, é o Aquífero

Furnas, o qual aflora em uma área com aproximadamente 7.150 km<sup>2</sup> no Estado do Paraná. Mais precisamente, aflora em 16 municípios do Estado do Paraná, conforme Figura 01, além dos estados do São Paulo, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul e Goiás.

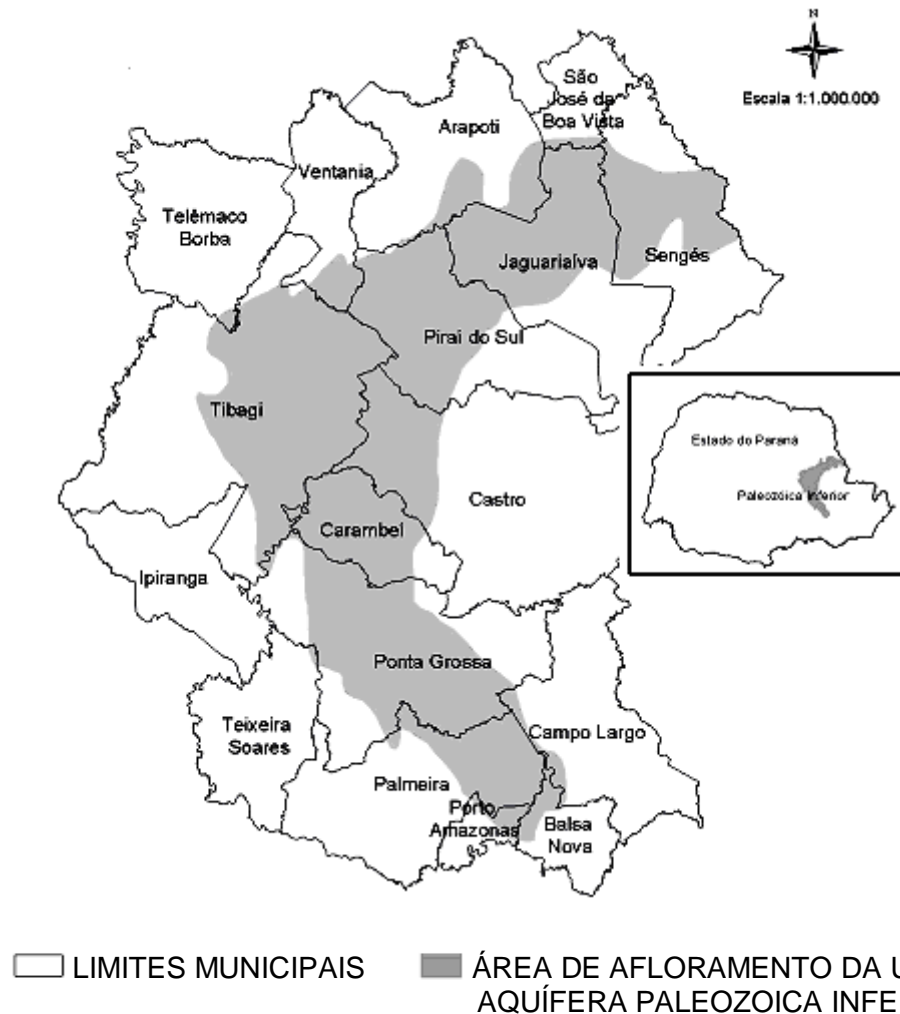


FIGURA 01 – SUPERFÍCIE DE AFLORAMENTO DO AQUÍFERO FURNAS NO ESTADO DO PARANÁ.

FONTE: Instituto das Águas do Paraná.

O presente estudo foi realizado numa pequena porção deste aquífero, mas evidenciou a vulnerabilidade de todo o aquífero aflorante com dupla porosidade sob um sistema de integração lavoura-pecuária-floresta.

Segundo Guimarães *et al.* (2009), a região dos Campos Gerais do Estado da Paraná, possui a identidade cultural de ser um importante “celeiro” estadual e nacional em decorrência à produção agropecuária de alto padrão e produtividade. Este fato expõe o conflito entre a produção rural e a vulnerabilidade dos aquíferos nas áreas rurais.

Portanto, a análise e entendimento do comportamento da água subterrânea, associada à análise do comportamento de um contaminante pesticida incorporado à hidrodinâmica do aquífero permite ponderar sobre a real vulnerabilidade do aquífero diante de um pesticida específico.

Nesta linha de pesquisa trabalha Aguiar *et al.* (2015), argumentando que além das características da zona saturada e da zona não saturada do aquífero, também devem ser consideradas as propriedades dos contaminantes pesticidas.

Não há a possibilidade de impedir a produção de alimentos numa região com vocação agropecuária visando a manutenção da qualidade dos recursos hídricos, mas certamente as contribuições com conhecimento e informação trarão a melhoria na sustentabilidade da atividade.

Dentro deste contexto a dissertação foi estruturada em um capítulo em forma de artigo detalhando resultados e discussão do presente estudo acerca da vulnerabilidade de um aquífero aflorante com dupla porosidade. Esta introdução detalha os objetivos do estudo, uma breve revisão bibliográfica da geologia regional e uma breve história da evolução das substâncias agroquímicas.

## 1.1 Objetivos

O objetivo geral deste estudo é entender o comportamento hidrodinâmico de uma porção aflorante do Aquífero Furnas, buscando caracterizar sua vulnerabilidade diante da utilização de agroquímicos em superfície.

Para alcançar o objetivo geral, devem ser considerados os seguintes objetivos específicos:

- Caracterização da geologia regional e estrutural da área;
- Caracterização da Formação Furnas na condição de aquífero;
- Avaliação da vulnerabilidade do aquífero à contaminação de agroquímicos.

## 1.2 Revisão Bibliográfica

Geologicamente o terreno está localizado sobre uma porção aflorante da Formação Furnas, unidade integrante do Grupo Paraná, Bacia do Paraná. Trata-se

do Segundo Planalto Paranaense, formando os Campos Gerais no reverso da Escarpa Devoniana (Mineropar, 2007).

### 1.2.1. Aspectos Geológicos

Compreendendo as vertentes da Micro Bacia Hidrográfica do Rio Cara Cará, município de Ponta Grossa, a área da pesquisa é constituída por rochas sedimentares siliclásticas da Formação Furnas, conforme Figura 02, Mapa Geológico da Folha de Ponta Grossa (Mineropar, 2007).

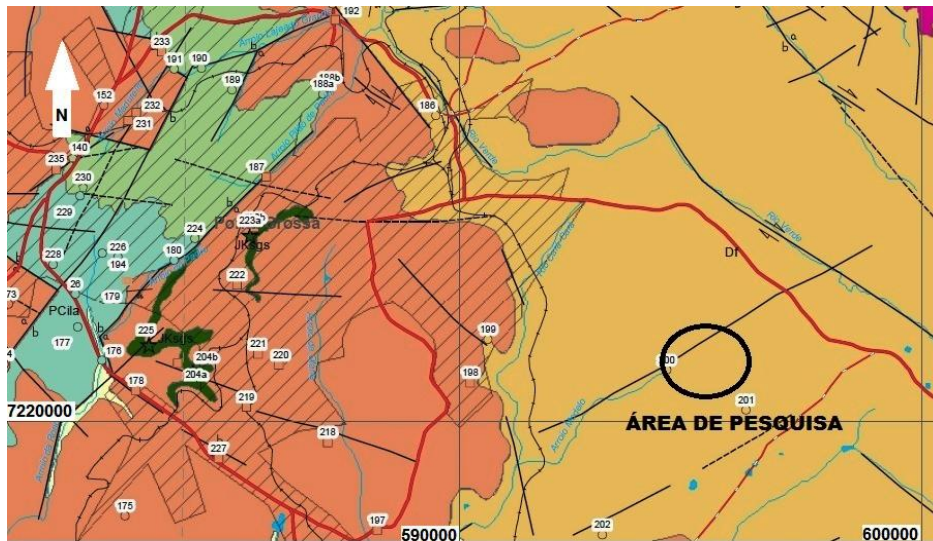
A evolução geológica da Bacia do Paraná envolve um paleo ambiente do tipo bacia intracratônica com acumulação de rochas sedimentares e vulcânicas. Apresenta formações rochosas com idades que variam entre o Ordoviciano e o Cretáceo (Zalán *et al.*, 1999).

Segundo Milani *et al.* (2007), a Bacia do Paraná compreende um pacote vulcano sedimentar com aproximadamente sete mil metros de espessura no centro do empilhamento. Está depositada sobre embasamento cristalino, o qual possui idades que vão do Arqueano ao final do Proterozoico.

Estratigraficamente, a base da bacia é representada pelo Grupo Rio Ivaí (Assine *et al.*, 1994) composto pelas formações Alto Garças, Iapó e Vila Maria. São respectivamente, arenitos com ocorrências de conglomerados na base, diamictitos no horizonte intermediário e pelitosossilíferos no topo (Milani *et al.*, 2007). Estas três formações são as unidades mais antigas já identificadas na Bacia do Paraná, apresentando contato direto com diversos domínios do embasamento. O pacote demonstra um espessamento em direção Oeste, sendo muito restrita sua ocorrência na região de Ponta Grossa.

Segundo Assine *et al.* (1994), apesar de constituir a sequência cratônica basal da Bacia do Paraná, pois sua ocorrência é extensiva em subsuperfície, o Grupo Rio Ivaí aflora descontinuamente nas bordas norte noroeste e leste da bacia.

Na região do estudo, borda leste da Bacia do Paraná, a base da bacia é representada por arenitos e conglomerados da Formação Furnas sobreposta diretamente sobre o embasamento pré-cambriano/eopaleozoico, extravasando os limites da sequência sedimentar do Grupo Rio Ivaí. A Formação Furnas está sotoposta numa relação concordante aos folhelhos, arenitos e siltitos da Formação Ponta Grossa, ambas compondo o Grupo Paraná.



### UNIDADES LITOSTRATIGRÁFICAS

#### MESOZÓICO JURÁSSICO/CRETÁCEO

 Grupo São Bento

#### PALEOZÓICO PERMIANO/CARBONÍFERO

 Grupo Itararé  
PCcm - FORMAÇÃO CAMPO MOURÃO

 PCla - FORMAÇÃO LAGOA AZUL

#### DEVONIANO Grupo Paraná

 Dpg - FORMAÇÃO PONTA GROSSA

 Df - FORMAÇÃO FURNAS

### CONVENÇÕES

	Falha	α - bloco alto β - bloco baixo		Rios
	Falha Transcorrente			Lagos e Represas
	Falha Inferida			Estrada asfaltada
	Diques			Estrada sem pavimentação
	Direção e grau de mergulho das camadas			Ferrovia
				Localidades urbanizadas

FIGURA 02 – MAPA GEOLÓGICO E UNIDADES LITOSTRATIGRÁFICAS DA REGIÃO DA ÁREA DE PESQUISA.

FONTE: Folha de Ponta Grossa, 2006, escala original 1:100.000. elaborado por LABAP – Laboratório de Análise de Bacias e Petrofísica da Universidade Federal do Paraná em parceria com MINEROPAR – Minerais do Paraná S.A. (modificado).

A constituição predominantemente arenosa da Formação Furnas prejudicou a formação de fósseis capazes de auxiliar na identificação precisa do período de

sedimentação. Assine (1999), posiciona a Formação Furnas em discordância sobre o embasamento cristalino pré-cambriano a eopaleozoico, assim como discordante sobre o Grupo Rio Ivaí, que ocorre pontualmente na porção Leste da Bacia do Paraná e com idade entre o Ordoviciano a Siluriano.

A Formação Furnas apresenta diferenciações faciológicas em sucessão vertical no flanco sudeste da Bacia do Paraná, que Assine (1999) detalhou em unidades inferior, média e superior.

Segundo Assine (1999), a unidade inferior é representada por arenitos médios a muito grossos, composição predominante feldspática. Grãos angulosos a subangulosos formando estratos de 0,5 a 1,5 metros de espessura com geometria tabular, lenticular ou cuneiforme. Intercalados aos horizontes feldspáticos ocorrem arenitos conglomeráticos e conglomerados quartzosos de granulação fina. Os estratos possuem no máximo um metro de espessura, apresentam granodecrescência ascendente e são texturalmente maciços. É a unidade da Formação Furnas que apresenta maior resistência à erosão, o que gera o relevo escarpado.

A unidade média é constituída por arenitos finos a grossos dispostos em camadas com 0,5 a 2,0 metros de espessura, geometria tabular e/ou cuneiforme. Importante salientar a ocorrência de geometrias sigmoides definindo corpos arenosos separados por lâminas de argila. Horizontes de argila ocorrem também separando corpos arenosos com granulometria mais fina em meio à estratificação cruzada.

Ainda conforme Assine (1999), a unidade superior da Formação Furnas é composta por arenitos de granulometria média até arenitos com granulometria muito grossa dispostos em camadas com 0,5 a 7 metros de espessura. É comum a estratificação cruzada plana, assim como a acanalada. Também há a ocorrência de lâminas de argila e deformações penecontemporâneas. Depósitos residuais de seixos são característicos desta unidade.

Milani *et al.* (2007) comentam sobre um incremento paulatino nas leituras do perfil de raios gama na porção superior da Formação Furnas, evidenciando o aumento no teor de argila em um arranjo granodecrescente e comprovando a relação concordante dentro do Grupo Paraná.

Através da análise de perfis de raios gama de poços perfurados ao longo da Bacia do Paraná, Assine *et al.* (1992), também diagnosticaram a granodecrescência

da Formação Furnas acompanhando o aumento do teor de argila, assim como observado ao longo dos afloramentos da unidade no Estado do Paraná.

### 1.2.2. Aspectos Hidrogeológicos

A Formação Furnas, segundo Rosa Filho *et al.* (2011), juntamente com a Formação Ponta Grossa, são enquadradas dentro dos aquíferos paleozoicos do Estado do Paraná, destacando que apenas a Formação Furnas possui características de aquífero, enquanto que a Formação Ponta Grossa é um aquíclode.

O Instituto das Águas do Paraná denomina o Aquífero Furnas como Unidade Aquífera Paleozoica Inferior, abrangendo as formações Furnas e Ponta Grossa com uma área de aproximadamente 7.150 km<sup>2</sup>. Segundo o instituto, a unidade aquífera é composta por siltitos, folhelhos e arenitos, estes últimos da Formação Furnas e que representam o maior potencial aquífero da área. Estima um potencial hidrogeológico de 3,6 L/s/km<sup>2</sup> para esta unidade. Os 110 poços tubulares cadastrados nesta unidade aquífera possuem profundidade média de 202 metros e vazão média de 20 m<sup>3</sup>/hora.

Quanto ao comportamento hidrogeológico do Aquífero Furnas deve ser salientado que o paleoambiente deposicional da Formação Furnas ainda é bastante controverso. Assine *et al.* (1994) diagnosticaram que o facies desta unidade não é homogênea, havendo recorrência de facies continentais e litorâneos. A recorrência entre estes dois ambientes reflete horizontes sedimentares com aumento da influência marinha em direção ao topo. Portanto, há diferenciações físicas e químicas que influenciam no comportamento do aquífero.

Conforme Melo *et al.* (2009), mesmo sendo constituído por sedimentos siliclásticos, os Campos Gerais apresentam depressões secas e úmidas, sumidouros, cavernas, ressurgências e furnas, indicando ação erosiva no ambiente subterrâneo, ao que o autor denominou de comportamento cárstico.

Além disso, a constituição arenosa da Formação Furnas não é a única responsável pela capacidade de armazenamento e circulação de água, pois o arenito possui cimentação de caulinita e illita. Desta forma, segundo Rosa Filho *et al.* (2011), a ocorrência e transmissão de água também é função de descontinuidades

geológicas e estruturais dos depósitos que ao longo do tempo são ampliadas pelo intemperismo químico.

Em campo é possível verificar que o Aquífero Furnas possui dupla porosidade, conforme modelo apresentado na Figura 03.

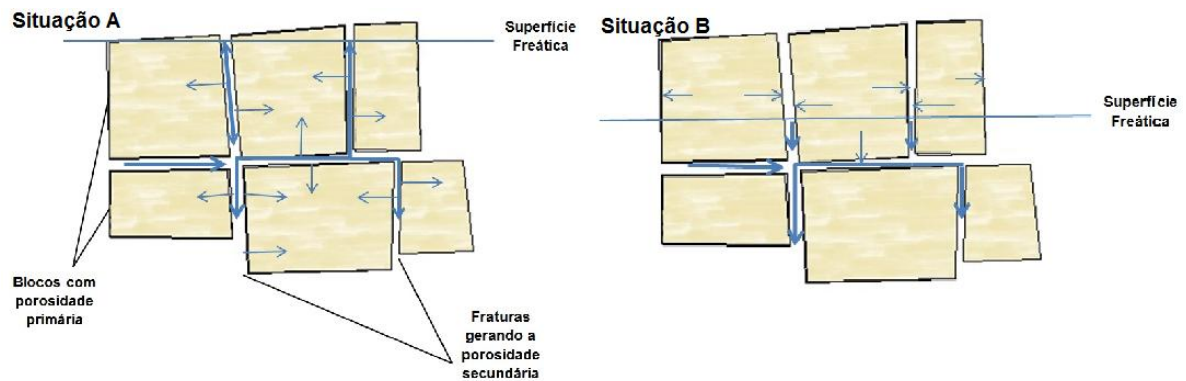


FIGURA 03 – FIGURA DE REPRESENTAÇÃO DE UM PERFIL DE ROCHA INDICANDO O COMPORTAMENTO DA ÁGUA SUBTERRÂNEA EM AMBIENTE COM DUPLA POROSIDADE, SITUAÇÃO A (SUPERFÍCIE HIDROSTÁTICA ELEVADA), E SITUAÇÃO B (SUPERFÍCIE HIDROSTÁTICA RELATIVAMENTE MAIS BAIXA).  
 FONTE: Pinder & Celia (2006), modificado pelo autor (2015).

Na situação A, a superfície freática está elevada aumentando a pressão hidrostática sobre a porosidade secundária e conseqüentemente nos blocos. Ao rebaixar a superfície freática, situação B, ocorre a redução da pressão hidrostática nas descontinuidades e os blocos passam a liberar água. Enquanto estiver escoando água pela porosidade secundária, a porosidade primária estará saturada.

A constituição granulométrica predominantemente arenosa da Formação Furnas, decorrente do sedimento originalmente inconsolidado, gera a porosidade primária. A porosidade secundária é originada por descontinuidades geológicas e estruturais, o que provoca a anisotropia no comportamento da água subterrânea.

Pinder & Celia (2006) definem porosidade primária como a porosidade que possui relação com o sedimento original. Após sofrer pressões, adensamentos ou consolidação, o sedimento original perderá volume de seus poros, mas caso a rocha sedimentar resultante mantenha porosidade entre seus grãos, esta continuará a ser denominado de porosidade primária.

Porosidade secundária, segundo Pinder & Celia (2006), é a porosidade atribuída aos processos geológicos que ocorrem após a formação da rocha sedimentar. São falhas, fraturas ou qualquer descontinuidade geológica que permita



o armazenamento e transferência de fluidos. Existem situações em que ocorre a deposição de óxidos ou hidróxidos, selando a porosidade secundária.

Considerando uma rocha permeável e com dupla porosidade, Pinder & Celia (2006) observam que os blocos com porosidade primária têm um papel importante na retenção de contaminantes no aquífero não confinado. Enquanto há pressão hidrostática nas falhas e fraturas (porosidade secundária), a água tende a saturar e permanecer armazenada no meio poroso sedimentar (porosidade primária). Em períodos de redução na recarga do aquífero, a pressão hidrostática nas fraturas e falhas é paulatinamente reduzida e o meio poroso primário passa a liberar lentamente a água armazenada, mantendo o equilíbrio hidrostático entre os meios porosos.

Quando a água subterrânea transporta contaminantes, estes podem ser retidos no interior dos blocos com porosidade primária em períodos de aumento da pressão hidrostática, e apenas voltar a se movimentar quando houver a redução da pressão hidrostática ao longo da porosidade secundária.

### 1.2.3. Compostos Químicos Utilizados na Agricultura

A utilização de substâncias químicas para proteger plantações de pragas e insetos é muito antiga. Segundo Barbosa (2004), desde 2.500 a.C. há notícias do povo sumério utilizando enxofre para combater insetos. No século XVII, era utilizada a nicotina extraída das folhas de fumo, *Nicotiana tabacum*, para controlar insetos, e a rotenona, extraída da *Lonchocarpus* para controle da lagarta. Ambas ainda são utilizadas em jardins, mas obtidas artesanalmente a partir de vegetais.

Segundo Braibante e Zappa (2012), devido ao crescimento populacional mundial e ao aumento na necessidade de alimentos, a partir da metade do século XIX surgiram os primeiros estudos científicos sistemáticos sobre o uso de substâncias químicas na forma de compostos inorgânicos e extratos vegetais para o controle de pragas agrícolas. Tanto que no final do século XIX já estava em uso misturas de enxofre e cal para controle da sarna da maçã e sulfato de cobre e cal, conhecida como calda bordalesa, para controle de fungos na uva.

Também iniciou o uso de arsenito de cobre para controlar o besouro da batata, o sulfato ferroso como herbicida seletivo e o fluoreto de sódio como inseticida para formigas. Alguns destes compostos, apesar de naturais, possuíam elevada

toxicidade e eram foto instáveis, se decompondo em poucas horas após a aplicação. Assim, necessitavam várias aplicações, mas tinham baixa disponibilidade (Braibante e Zappa, 2012).

A procura por produtos químicos com maior estabilidade e com maior disponibilidade para aplicação no controle de pragas da agricultura culminou com a criação de produtos análogos aos naturais, como é o caso das piretrinas, que se trata de um inseticida artificial quimicamente análogo ao piretro, retirado de flores secas de *Chrysanthemum cinerariaefolium* e *Chrysanthemum coccineum*.

No início do século XX começaram a ser desenvolvidos os primeiros inseticidas orgânicos sintéticos. Mas, foi a partir da década de 1940, durante a Segunda Guerra Mundial, que os inseticidas orgânicos sintéticos passaram a ser utilizados em larga escala para proteger soldados americanos nas regiões tropicais (Braibante e Zappa, 2012).

Naquela época foi desenvolvido o inseticida 1,1,1-tricloro-2,2-di(p-clorofenil)etano, Figura 04, conhecido como DDT (diclorodifeniltricloroetano). Foi utilizado para combater piolhos em tropas americanas na Europa.

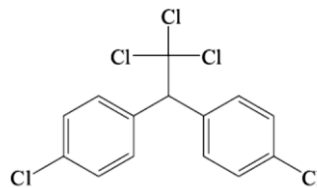


FIGURA 04 - FÓRMULA ESTRUTURAL DO DDT

A partir do DDT, classificado como inseticida organoclorado, foram desenvolvidas outras substâncias organocloradas com a mesma finalidade: o aldrin, o dieldrin, o heptacloro e o toxafeno.

Entretanto, os organoclorados são insolúveis e mais densos que a água. São muito solúveis em éter e clorofórmio, e conseqüentemente em óleos e gorduras, o que ocasiona o acúmulo do DDT no tecido adiposo dos organismos vivos. E como pior propriedade para um inseticida, os organoclorados possuem demasiada estabilidade, demorando muitos anos para serem degradados na natureza. Em 1962 foi publicado o livro “Primavera Silenciosa” de Raquel Carson, onde foram feitas denúncias sobre o efeito do DDT nas aves, sendo que o produto passou a ser chamado de “elixir da morte”. O DDT foi proibido no Brasil pela Lei Nº 11.936, de 14 de maio de 2009.

Naquela década, os estudos já tinham se voltado para os organofosforados. Estes são compostos derivados do ácido fosfórico, que podem conter em sua estrutura átomos de carbono (C), hidrogênio (H), oxigênio (O), enxofre (S), nitrogênio (N) e fósforo (P). Segundo Braibante e Zappa (2012), são mais tóxicos que os organoclorados, mas são menos persistentes no meio ambiente, necessitando maior número de aplicações. O herbicida glifosato e o inseticida malation são exemplos de compostos organofosforados.

Neste mesmo período foram criados os carbamatos (Figura 05). Estes são compostos orgânicos derivados do ácido carbâmico (NH<sub>2</sub>COOH), considerados menos tóxicos que os fosforados e mais tóxicos que os organoclorados. Entretanto, o carbamato degrada-se relativamente mais rápido que os outros dois e não se acumulam no tecido gorduroso.

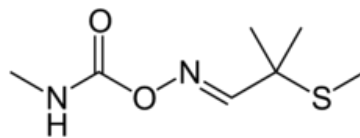


FIGURA 05 – FÓRMULA ESTRUTURAL DO CARBAMATO DE USO COMERCIAL, DENOMINADO ALDICARB, TAMBÉM CHAMADO POPULARMENTE “CHUMBINHO”.

Foram banidos de vários países por serem considerados altamente cancerígenos. No Brasil, em 2012, o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento publicou o cancelamento do registro do Temik 150, produzido pela Bayer, último agroquímico a base de aldicarb produzido no Brasil. Com a decisão, estão proibidos no Brasil a produção, a comercialização e o uso de qualquer agrotóxico à base de aldicarb (Agência Nacional de Vigilância Sanitária, 2013)

Hoje, ocorrem até mesmo informações desconhecidas sobre o número de formulas de substâncias agroquímicas existentes, sendo estimados entre mil a dois mil compostos de inseticidas, herbicidas, fungicidas e outros compostos voltados ao controle de pragas na agricultura e também no ambiente doméstico (Braibante e Zappa, 2012).

Certamente entre os mais conhecidos está o Roundup, herbicida sistêmico, não seletivo, produzido pela Monsanto, que possui como ingrediente principal o glifosato. Sementes são geneticamente modificadas para resistir ao glifosato, sendo denominadas com o marca RR (Roundup Ready).

Outro também conhecido herbicida é o Gramoxone 200 produzido pela Syngenta. É um herbicida de contato que possui em sua fórmula o Paraquat, 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridina-dicloreto. É um composto derivado do amônio, originalmente se apresenta em estado sólido, mas é solúvel em água. A ingestão de Paraquat é altamente tóxica para seres humanos e outros mamíferos (Braibante e Zappa, 2012).

Entre os inseticidas conhecidos está o malation, utilizado na agricultura, mas também muito utilizado para eliminar pulgas nos animais domésticos e piolhos no couro cabeludo humano.

Atualmente, dentre as classes de herbicidas existentes, as triazinas possuem o maior destaque, compondo cerca de 30% da produção mundial. Conforme Christoffoleti *et al.* (2004), a classificação dos mecanismos de ação dos herbicidas depende do risco de desenvolvimento de resistência pelas espécies alvo. Considerando que os produtos são comercializados há mais de 40 anos, o mecanismo de ação dos herbicidas a base de triazina tornou-se menos suscetível ao desenvolvimento de resistência.

As triazinas pertencem ao grupo de herbicidas inibidores da fotossíntese. Um dos representantes das triazinas, também um dos mais conhecidos e estudados é denominado de Atrazina.

As análises químicas para identificação de agroquímicos realizadas no Laboratório de Pesquisas Hidrogeológicas diagnosticou a presença constante das substâncias Atrazina, Fluazifop-p-butyl e Clorpirifós.

A Atrazina ( $C_8H_{14}ClN_5$ ), substância com massa molar de 215,68 g/mol e fórmula estrutural representada na Figura 06, é um herbicida seletivo utilizado em associação com outros pesticidas para controle de ervas daninhas em plantações de milho, soja, cana de açúcar e reflorestamentos. É praticamente insolúvel em água, 33 mg/L a 27°C, mas muito solúvel em solventes orgânicos. Possui densidade 1,19 g/cm<sup>3</sup> à 20°C, não sendo facilmente adsorvida no solo. Sene *et al.* (2010) comentam que a Atrazina possui baixa biodegradabilidade e um alto potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas.

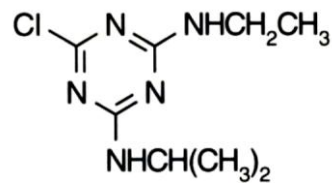


FIGURA 06 – FÓRMULA ESTRUTURAL DA ATRAZINA.

A degradação da Atrazina é realizada por atividade microbiana, originando metabólitos até sua completa desintegração em dióxido de carbono e água.

O Fluazifop-p-butyl, cuja fórmula é  $C_{19}H_{20}F_3NO_4$ , possui massa molar 383.36 g/mol e fórmula estrutural conforme Figura 07, é um herbicida fenólico, isto é, um éster de elevado peso molecular e baixa volatilidade. É usado no controle de ervas daninhas em plantações de soja e outras culturas de folhas largas, como cenoura, espinafre, batatas e plantas ornamentais.

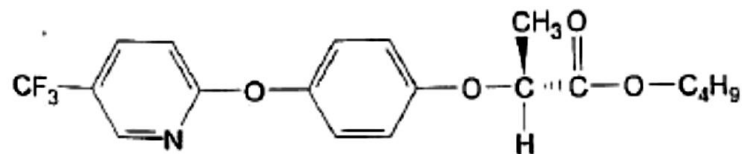


FIGURA 07 – FÓRMULA ESTRUTURAL DO FLUAZIFOP-P-BUTYL.

Já o Clorpirifós, fórmula estrutural na Figura 08, apresenta massa molar 350,58 g/mol e é um inseticida organofosforado com a fórmula molecular  $C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$ . Possui forma cristalina. Não é muito solúvel em água, sendo sua solubilidade em torno de 2 mg/L a 25°C.

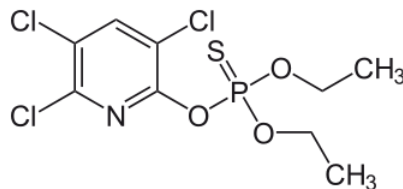


FIGURA 08 – FÓRMULA ESTRUTURAL DO CLORPIRIFÓS.

O Clorpirifós é moderadamente tóxico, mas são atribuídos efeitos neurológicos tóxicos, atrasos e problemas no desenvolvimento de crianças, assim como problemas no sistema autoimune na exposição a esta substância.

## **2. CAPITULO 1 - PERSISTÊNCIA E DISPERSÃO DE CONTAMINANTES AGROQUÍMICOS EM AQUÍFEROS COM DUPLA POROSIDADE.**

### Resumo

Substâncias agroquímicas atingem facilmente distâncias consideráveis para além dos limites da área de produção agrícola. Um dos principais meios de propagação é a água subterrânea dos aquíferos livres que vão alimentar os recursos hídricos superficiais. Os aquíferos com dupla porosidade auxiliam ainda na retenção e lenta liberação das substâncias agroquímicas de acordo com o regime pluviométrico da região. Durante 6 meses foram monitorados 5 poços de monitoramento da qualidade da água subterrânea e três pontos de água superficial quanto à presença de agroquímicos e composição hidroquímica. Através da associação de dados obtidos do nível freático com dados meteorológicos e com dados de concentração das substâncias agroquímicas foi possível identificar a elevada persistência das substâncias agroquímicas tanto na água subterrânea como na água superficial, indicando que os agroquímicos encontram um ambiente propício para sua persistência e lenta propagação.

Palavras-Chave: dispersão, aquífero, contaminação, agroquímicos

### Abstract

Agrochemicals easily reach considerable distances beyond the limits of agricultural production area. One of the main means of propagation is the groundwater aquifers of free ranging feeding the surface water resources. The dual porosity aquifers further assist in the retention and slow release of agrochemical substances according to the rainfall in the area. Were monitored for 6 months the quality of 5 wells of groundwater and surface water three points on the presence of agrochemicals and hydrochemical composition. Through data binding with the water table data, meteorological data and data on concentrations of agrochemicals was possible to detect the high persistence of agrochemicals both in groundwater and in surface water, indicating that agrochemicals are an enabling environment for their persistence and slow spread.

KEYWORDS: dispersion, aquifers, contamination, agrochemicals.

## 2.1 Introdução

Estudos em sistemas de integração lavoura, pecuária e floresta (iLPF) estão sendo realizados pela Embrapa Florestas na área descrita. O sistema integração lavoura-pecuária-floresta (iLPF) busca a sustentabilidade econômica, social e ambiental das propriedades rurais a partir da diversificação da produção rural (Balbino *et al.*, 2011). Por isso, a pesquisa foi desenvolvida em todas as etapas de cultivo, manutenção e monitoramento do solo.

O ciclo do milho, cultivado na área de estudo, segue as etapas de colheita, pousio, dessecação, plantio, crescimento, cultura e novamente pousio. A observação destas etapas do cultivo do milho é importante para o presente estudo, pois vão indicar os períodos de aplicação dos agroquímicos. Segundo dados de Aguiar *et al.* (2015), os agroquímicos são aplicados nos períodos de dessecação e plantio, crescimento e antes de colheita. O manejo do solo é mínimo. É empregado o sistema de plantio direto (SPD), no qual a palha e outros restos de plantas de outras culturas são mantidos sobre a superfície do solo. Isso garante a cobertura e proteção contra processos de erosão. O solo é manipulado somente no período de plantio, quando um sulco é aberto para que as sementes e fertilizantes sejam depositados.

O relevo da área do estudo é suavemente ondulado e constituído pela Formação Furnas. Assine (1996) descreve arenitos marcadamente estruturados com horizontes entre 0,50 e 5,00 metros de espessura, geometrias lenticulares, tabulares e cuneiformes, e ainda, estratificação cruzada planar, tangencial na base ou acanalada.

No que se refere à hidrogeologia, Rosa Filho *et al.* (2011) enquadram a Formação Furnas dentro dos aquíferos paleozoicos do Estado do Paraná, destacando a constituição predominante arenítica média a grossa, relativamente homogênea com porções cimentadas por caulinita e ilita.

Junto às estruturas sedimentares, Melo e Giannini (2007), apontam discontinuidades na forma de fraturas em diversas fases deformacionais rígidas associadas à erosão mecânica e erosão química do cimento caulínico.

No Estado do Paraná uma extensa área do Aquífero Furnas aflora em meio ao intenso uso e ocupação do solo por atividades agropecuárias.

## 2.2 Materiais e Métodos

A área de estudo está localizada sobre litologias aflorantes da Formação Furnas. Geomorfologicamente, a Formação Furnas integra o Segundo Planalto Paranaense, constituindo os Campos Gerais no reverso da Escarpa Devoniana (Mineropar, 2010).

### 2.2.1. Área da Pesquisa

A área de estudo está localizada na Estação Fazenda Modelo IAPAR, do Instituto Agrônomo do Paraná (25° 5' 11" S e 50° 9' 38" O), no campo experimental da Embrapa Produtos e Mercados (25° 08' S e 50° 04' O), ambas inseridas na bacia hidrográfica do rio Cara Cará (Figura 10), afluente da margem direita do rio Tibagi.

A região de Ponta Grossa fica a uma altitude média de 875 m, com clima do tipo Cfb (Köppen), subtropical úmido, caracterizado por temperaturas médias mensais entre 13,9 °C e 21,4 °C, precipitação de 1.523 mm ano<sup>-1</sup> e evapotranspiração de 823 mm ano<sup>-1</sup> (período entre 1954-1996), com chuvas bem distribuídas ao longo do ano (Figura 09).

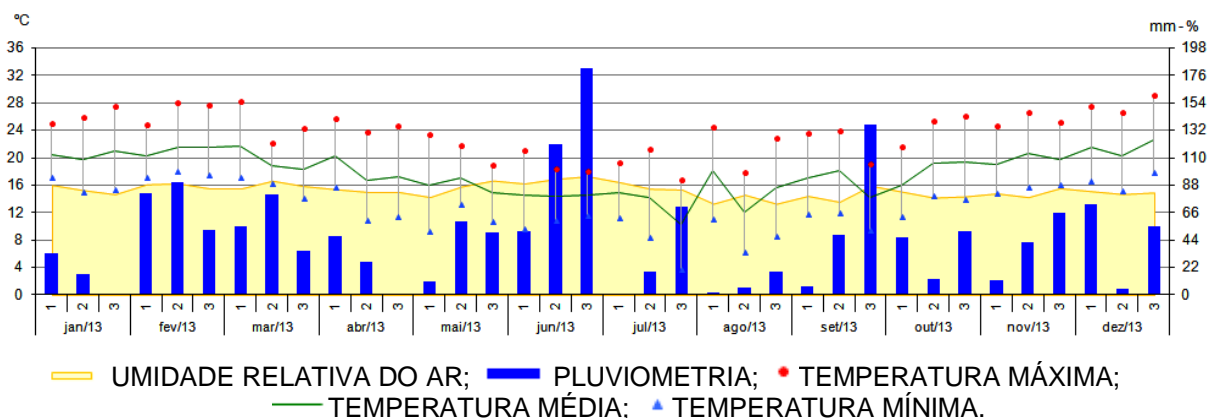


FIGURA 09 – MÉDIAS DE TEMPERATURA, UMIDADE E TOTAIS ACUMULADOS DE CHUVA ACUMULADOS PARA OS DECÊNIOS DE 2013, MEDIDOS NA ESTAÇÃO METEOROLÓGICA DA EMBRAPA LOCALIZADA NA ÁREA DE ESTUDO.

FONTE: Estação meteorológica da EMBRAPA FLORESTAS localizada na área de pesquisa.

Os solos são formados a partir de rochas sedimentares, como os folhelhos, com predominância de silte e argila, originando solos argilosos. Dados obtidos por Aguiar *et al.* (2015), descrevem terrenos constituídos por Latossolo, 30% de argila, e elevadas taxas de permeabilidade.



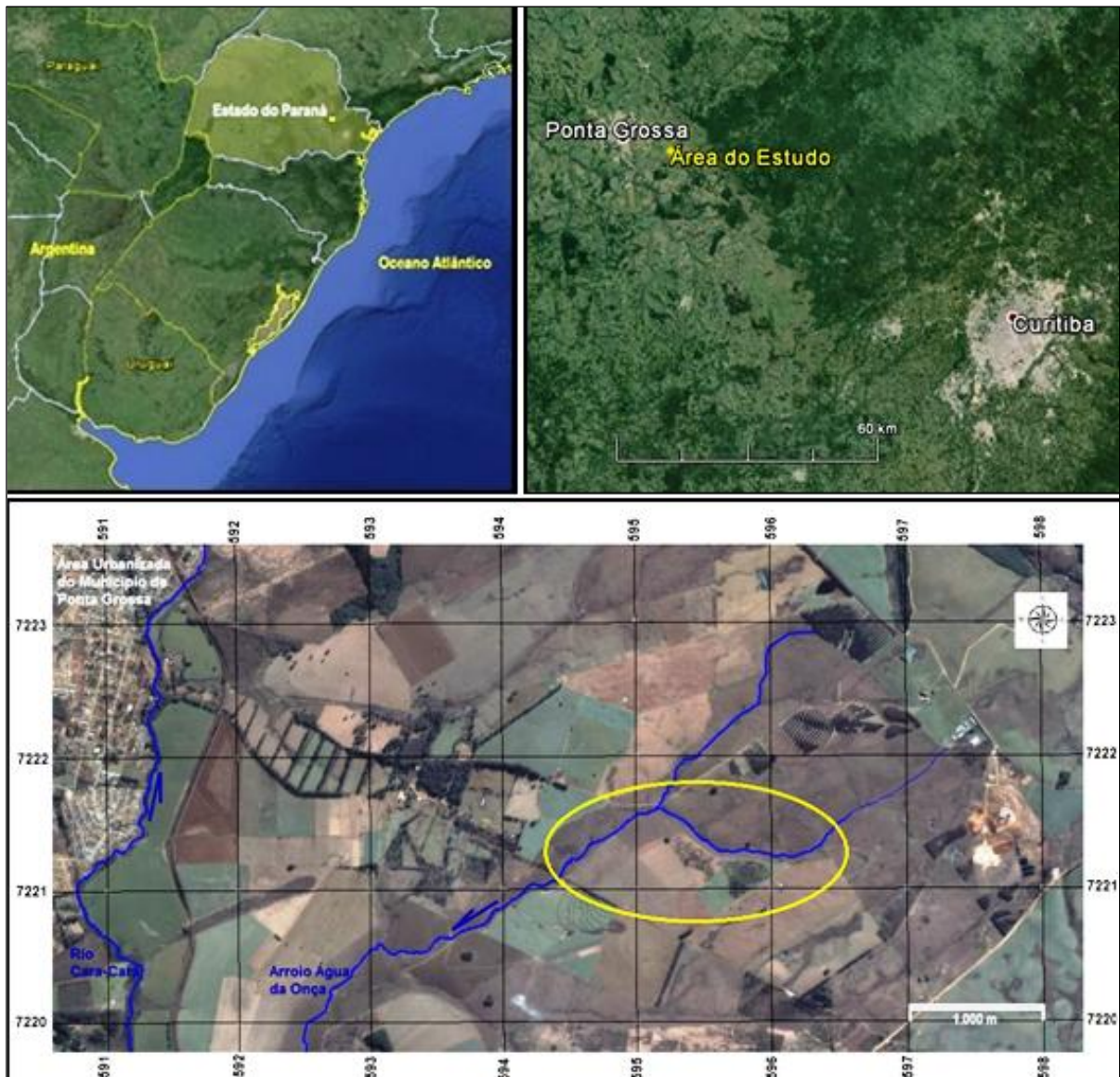


FIGURA 10 – LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DA PESQUISA, CONSIDERANDO A BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO TIBAGI, MICRO BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO CARA CARÁ, A PRESENÇA DO ARROIO ÁGUA DA ONÇA E A PROXIMIDADE AO PERÍMETRO URBANO DO MUNICÍPIO DE PONTA GROSSA.

FONTE: Imagens Google Earth, 2013. Modificada.

O relevo suave ondulado abriga uma grande extensão de solos profundos, bem estruturados, porosos e de boa drenagem (Santos *et al.*, 2008). A vegetação original é composta por savana gramíneo-lenhosa e Floresta Ombrófila Mista, constituída por campos naturais e capões de florestas de araucária (Cervi; Linsingen, 2007). O clima subtropical e a vegetação natural contribuem para os altos teores de matéria orgânica, sendo este um fator positivo para a elevação da

capacidade de troca catiônica (CTC) dos solos na camada superficial e da melhoria na agregação de suas partículas (Bognola *et al.*, 2004).

A área, antes utilizada para pastagem em uso convencional (extensivo) e de pouco valor forrageiro, segundo dados da empresa, a partir de 2006 foi preparada mediante aração, gradagem e incorporação de 3 t ha<sup>-1</sup> de calcário dolomítico, para o estabelecimento de sistemas integrados agropastoril (4,8 ha) e agrossilvipastoril (7,5 ha). No sistema agrossilvipastoril foram plantadas mudas de eucalipto (*Eucalyptus dunnii*), aroeira vermelha (*Schinus terebinthifolius*) e grevilea (*Grevillea robusta*). O plantio foi alternado em linhas simples com espaçamento de 14 m x 3 m, alocadas transversalmente ao sentido predominante da declividade do terreno, para controle do escoamento superficial das águas da chuva e para que o deslocamento de máquinas e animais fosse predominantemente transversal ao sentido da declividade (Porfírio-da-Silva, 2012).

Desde a sua implantação, os sistemas integrados de produção são cultivados no inverno com aveia preta (*Avena strigosa*) e azevém (*Lolium multiflorum*) em consórcio e pastejados por novilhas da raça Purunã. No verão são cultivados milho e soja, em sistema de rotação bianual (Tabela 01). No campo nativo pastejado o gado é mantido em manejo extensivo em baixa lotação durante o ano.

TABELA 01 - ESPÉCIES ANUAIS CULTIVADAS E FERTILIZANTES APLICADOS NOS CULTIVOS DE INTEGRAÇÃO LAVOURA PECUÁRIA (iLP), INTEGRAÇÃO LAVOURA PECUÁRIA FLORESTA (iLPF), AMBAS NA ESTAÇÃO FAZENDA MODELO - IAPAR E PD (EMBRAPA PRODUTOS E MERCADOS) EM PONTA GROSSA, PR.

Sistema de cultivo	Cultivo	Insumos Agrícolas
iLP e iLPF	Aveia preta e azevém	220 kg ha <sup>-1</sup> NPK (04:30:10); 200 kg de N ha <sup>-1</sup> na forma de uréia.
	Soja	72 kg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ha <sup>-1</sup> ; 240 kg K <sub>2</sub> O ha <sup>-1</sup> na semeadura; 42 kg K <sub>2</sub> O ha <sup>-1</sup> na forma de cloreto de potássio 23 dias após o plantio.
	Milho	220 kg ha <sup>-1</sup> NPK (04:30:10); 200 kg de N ha <sup>-1</sup> na forma de uréia.
PD	Soja/aveia	Adubação plantio: 205 kg ha <sup>-1</sup> MAP
		Adubação de cobertura: 185 kg ha <sup>-1</sup> de uréia; 150 kg ha <sup>-1</sup> de KCl; 1,6 L ha <sup>-1</sup> de manganês foliar

A área de plantio direto na Embrapa Produtos e Mercados segue a sequência de cultivos de trigo – soja / aveia – milho / aveia – feijão. Na cultura do feijão, é utilizada adubação no plantio e de cobertura, além dos tratos com

herbicidas, fungicidas e inseticidas. O plantio florestal de *Eucalyptus dunnii* numa área de cerca de 6 ha foi implantado em parcelas regulares contendo 35 plantas (7x5) em espaçamento de 3 m entre linhas e 2 m entre plantas (Andrade *et al.*, 2003). Desbastes regulares foram feitos ao longo do tempo.

### 2.2.2. Coleta de Amostras

Durante um período de cinco meses com frequência mensal, foram coletadas amostras de água subterrânea em 5 poços de monitoramento da qualidade da água subterrânea e em três pontos do Arroio Água da Onça, que atravessa a área de pesquisas. Os poços de monitoramento foram implantados por empresa terceirizada contratada pela Embrapa Florestas para monitoramento da qualidade da água subterrânea da área da pesquisa. Estes poços são mostrados nas figuras 11, 12, 13, 14 e 15.



FIGURA 11 – POÇO DE MONITORAMENTO DA QUALIDADE DA ÁGUA SUBTERRÂNEA PM01. 20,80 METROS DE PROFUNDIDADE. LOCALIZAÇÃO UTM: W 595940; S 7221019. (DATUM SAD69)



FIGURA 12 – POÇO DE MONITORAMENTO DA QUALIDADE DA ÁGUA SUBTERRÂNEA PM02. 13,70 METROS DE PROFUNDIDADE. LOCALIZAÇÃO UTM: W 595789; S 7221139. (DATUM SAD69)



FIGURA 13 – POÇO DE MONITORAMENTO DA QUALIDADE DA ÁGUA SUBTERRÂNEA PM03. 13,70 METROS DE PROFUNDIDADE. LOCALIZAÇÃO UTM: W 595708; S 7221185. (DATUM SAD69)



FIGURA 14 – POÇO DE MONITORAMENTO DA QUALIDADE DA ÁGUA SUBTERRÂNEA PM04. 10,00 METROS DE PROFUNDIDADE. LOCALIZAÇÃO UTM: W 595220; S 7221510. (DATUM SAD69)





FIGURA 15 – POÇO DE MONITORAMENTO DA QUALIDADE DA ÁGUA SUBTERRÂNEA PM05. 10,70 METROS DE PROFUNDIDADE. LOCALIZAÇÃO UTM: W 596043; S 7221536. (DATUM SAD69)

Os poços de monitoramento da qualidade da água subterrânea estão georreferenciados, possuem diâmetro de 4 polegadas. Os poços PM01, PM02, PM03 e PM04 estão todos localizados dentro da área de influência da área de plantio, e o poço PM05 está localizado na encosta oposta ao Arroio Água da Onça, fora da área de influência da área de plantio (Figura 16).



FIGURA 16 – LOCALIZAÇÃO DOS POÇOS DE MONITORAMENTO DA QUALIDADE DA ÁGUA SUBTERRÂNEA EXISTENTES E OS PONTOS DE COLETA DA ÁGUA SUPEFICIAL AO LONGO DO ARROIO ÁGUA DA ONÇA.

FONTE: IMAGEM GOOGLE EARTH. MODIFICADA.

Da mesma forma foram definidos três pontos de coleta de água superficial no Arroio Água da Onça, sendo o primeiro a montante, o segundo no meio da área da área de plantio e o terceiro a jusante da área de plantio.

Além da posição em relação à área de pesquisa, a escolha dos pontos de coleta de amostras da água superficial optou por locais dentro do arroio com água corrente e com profundidade suficiente para mergulhar o frasco de coleta.

As amostras de água subterrânea foram coletadas com auxílio de bailers descartáveis (Figura 17). Considerando que os poços não estão afogados, isto é, possuem a seção filtrante acima do nível hidrostático e não há pontos do poço com água estagnada, foi realizada uma purga mínima em cada poço antes de cada coleta. Este procedimento foi adotado para reduzir tempo de coleta e de número de bailers descartáveis utilizados na coleta. Antes da coleta da amostra propriamente dita, foi descartado o volume de um bailer (1 litro), sendo a coleta realizada imediatamente após o procedimento. Os frascos que receberam as amostras foram ambientados, isto é, foram enxaguados com a água coletada pelo bailer para posteriormente receber a amostra a ser encaminhada para análise.



FIGURA 17 – COLETA DE AMOSTRA DE ÁGUA SUBTERRÂNEA REALIZADA COM BAILER DESCARTÁVEL E ACONDICIONAMENTO NOS FRASCOS FORNECIDOS PELO LPH DEPOIS DE REALIZADA AMBIENTAÇÃO.

FONTE: Autor (2013).

As amostras de água superficial do Arroio Água da Onça foram coletadas com os próprios frascos fornecidos pelo laboratório. Os pontos de coleta foram escolhidos em locais com estreitamento do arroio e com fluxo constante (Figura 18).



FIGURA 18 – COLETA DE ÁGUA SUPERFICIAL UTILIZANDO O PRÓPRIO FRASCO DE ACONDICIONAMENTO APÓS SER REALIZADA A AMBIENTAÇÃO.

FONTE: Autor (2013).

As amostras coletadas, após devidamente identificadas (Figura 19), foram acondicionadas em caixas térmicas resfriadas com gelo e encaminhadas ao Laboratório de Pesquisa Hidrogeológicas da universidade. Durante todo o transporte até o recebimento pelo laboratório as amostras e foram mantidas em caixas térmicas com gelo. As amostras foram recebidas e acondicionadas no laboratório entre 12 e 18 horas após a coleta.



FIGURA 19 - IDENTIFICAÇÃO NO CORPO E NA TAMPA DOS FRASCOS DE AMOSTRAS ANTES DO ACONDICIONAMENTO EM CAIXA TÉRMICA COM GELO PARA O TRANSPORTE ATÉ O LPH.

FONTE: Autor (2013).

### 2.2.3. Monitoramento da Recarga e Nível Hidrostático

Para avaliar o comportamento hidrodinâmico da água subterrânea diagnosticada pelos poços foi utilizado um medidor de nível modelo *Edge*, marca



Solinst<sup>®</sup>, juntamente com o *software* versão 4 do mesmo fabricante para leitura dos dados referentes ao nível hidrostático ao longo do tempo, figuras 20 e 21.



FIGURA 20 - MEDIDOR DE NÍVEL MODELO *EDGE*, MARCA SOLINST<sup>®</sup>, UTILIZADO NA CARACTERIZAÇÃO DO COMPORTAMENTO DO NÍVEL HIDROSTÁTICO AO LONGO DO TEMPO DURANTE UM PERÍODO DE 27 DIAS NO PM02 E 28 DIAS NO PM03.

FONTE: Autor (2013).

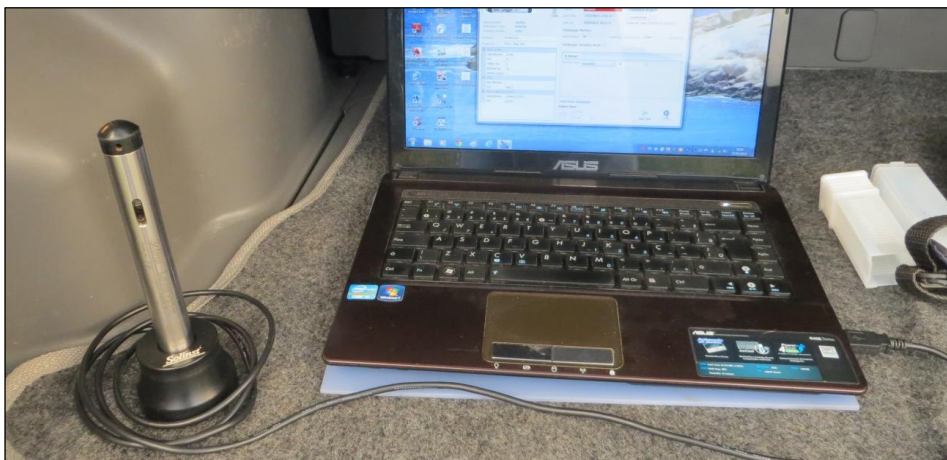


FIGURA 21 - MEDIDOR DE NÍVEL MODELO *EDGE*, MARCA SOLINST<sup>®</sup>, JUNTAMENTE COM O *SOFTWARE* VERSÃO 4 DO MESMO FABRICANTE PARA LEITURA DOS DADOS REFERENTES AO NÍVEL HIDROSTÁTICO AO LONGO DO TEMPO.

FONTE: Autor (2013).

O medidor de nível armazena dados coletados por sensores acoplados para medir pressão e temperatura em poços de monitoramento. As medidas são coletadas e armazenadas em intervalos predeterminados, apresentando como resultado o comportamento da superfície hidrostática naquele ponto ao longo do tempo.

O equipamento foi instalado no poço de monitoramento PM02 entre os dias 10/10/2013 e 06/11/2013, programado para realizar medições de hora em hora. No dia 06/11/2013 foi retirado do poço de monitoramento PM02 e instalado no poço de monitoramento PM03, onde permaneceu realizando medições de hora em hora até o dia 04/12/2013.

Para certificar as informações coletadas pelo Levellogger nos poços de monitoramento do aquífero foram realizadas medidas do nível hidrostático utilizando um medidor de nível Solinst®101 P7, antes de cada coleta de amostra de água.

Dados meteorológicos foram fornecidos de hora em hora pela estação meteorológica da Embrapa Florestas existente na sede da área de pesquisa (Figura 22).



FIGURA 22 – ESTAÇÃO METEOROLÓGICA DA EMBRAPA FLORESTAS EXISTENTE NA SEDE DA ÁREA DE PESQUISA. COORDENADAS UTM S 7.217.158 E W 593.448, CONSIDERANDO O DATUM SAD69.

FONTE: Autor, (2013).

#### 2.2.4. Análises para Classificação da Qualidade da Água

As análises químicas e biológicas foram realizadas pelo Laboratório de Pesquisas Hidrogeológicas da UFPR. Foi analisada a concentração de 34 parâmetros químicos, tendo sido considerados os teores de sulfatos, cloretos, carbonatos, bicarbonato, cálcio, magnésio, sódio e potássio para classificar a água subterrânea de acordo com o Diagrama de Piper. O Diagrama de Piper é utilizado para classificar e comparar distintos grupos de águas quanto à presença de cátions e ânions dominantes. A classificação resultante demonstra a proporção relativa dos íons principais, sendo eles os cátions principais:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Na}^{+ +}$ ,  $\text{K}^{+}$ ; e os ânions principais:  $\text{HCO}_3^{-}$ ,  $\text{Cl}^{-}$ ,  $\text{SO}_4^{-}$ .



Os parâmetros físico-químicos e biológicos analisados em laboratório a partir da segunda campanha de coleta foram: turbidez, cor, condutividade elétrica, pH, alcalinidade total, alcalinidade à fenolftaleína, nitrogênio Kjeldahl, nitrogênio amoniacal, nitrogênio orgânico, nitrogênio total, bicarbonato, dureza total, carbonato, hidróxido, cálcio, magnésio, nitrato, sódio, potássio, coliformes fecais e coliformes totais.

Na primeira campanha de coleta de amostras de água foi analisada uma gama maior de parâmetros objetivando a melhor classificação da água subterrânea e superficial da área. Assim, foram analisados os seguintes parâmetros: Alcalinidade Total; Alcalinidade à Fenolftaleína; Dureza Total; Acidez; Dióxido de Carbono Livre; Nitrogênio Kjeldahl; Nitrogênio Amoniacal; Nitrogênio Orgânico; Nitrogênio Total; Sólidos Totais a 103°C; Sílica Dissolvida; DQO - Demanda Química de Oxigênio; Condutividade Elétrica 25°C; pH; Bicarbonato; Carbonato; Hidróxido; Cloreto; Fluoreto; Fosfato; Sulfato; Nitrato; Nitrito; Cálcio; Magnésio; Sódio; Potássio; Ferro Total; Manganês; Coliformes Fecais (*Escherichia coli*); Coliformes totais.

Os métodos de análises realizadas no Laboratório de Pesquisas Hidrogeológicas (LPH-UFPR), são apresentados na Tabela 02.

TABELA 02 – PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DA ÁGUA E RESPECTIVOS MÉTODOS DE ANÁLISE, EQUIPAMENTO E LIMITE DE DETECÇÃO.

Parâmetro	Método	Equipamento	Limite de detecção
01. pH	Potenciométrico	Peagâmetro	0.01 a 14.00
02. Condutividade	-	Condutivímetro	0.01 $\mu$ S/cm
03. Turbidez	Método Nefelométrico	Turbidímetro	0.01 NTU
04. Cor	Colorímetro	Espectrofotômetro	0.1 uH
05. Odor	-	-	-
06. Cloretos	Titulométrico - <i>Nitrato de mercúrio</i>	Bureta digital	0.1 mg/L
07. Sulfatos	Turbidimétrico	Espectrofotômetro	1 mg/L
08. Fluoretos	Colorimétrico – <i>Spadhss</i>	Espectrofotômetro	0.01 mg/L
09. Fosfatos	Colorimétrico – <i>Acido Ascórbico</i>	Espectrofotômetro	0.03 mg/L
10. Nitritos	Colorimétrico	Espectrofotômetro	0.01 mg/L
11. Nitratos	Redução pelo Cádmió	Espectrofotômetro	0.04 mg/L
12. Nitrogênio total	Kjeldahl	Espectrofotômetro	0.01 mg/L
13. Nitrogênio orgânico			
14. Nitrogênio amoniacal	<i>Fenato</i>	Espectrofotômetro	0.01 mg/L
15. Sólidos Totais	Gravimétrico	Balança analítica	1 mg/L

16. Alcalinidade Total	Titulométrico	Bureta Digital	0.1 mg/L
17. Alcalinidade à fenolftaleína			
19. Carbonatos			
20. Bicarbonatos			
22. Hidróxidos			
23. Bióxido de Carbono livre	Titulométrico	Bureta Digital	0.1 mg/L
24. Acidez			
25. Dureza	Titulométrico – EDTA	Bureta digital	0.1 mg/L
26. Cálcio	Titulométrico – EDTA	Bureta digital	0.1 mg/L
27. Magnésio	Titulométrico – EDTA	Bureta digital	0.1 mg/L
28. Sódio	Emissão de chama	Fotômetro	0.1 mg/L
29. Potássio	Emissão de chama	Fotômetro	0.1 mg/L
30. Ferro total	Fenantrolina	Espectrofotômetro	0.01 mg/L
31. Alumínio	Espectrofotometria de absorção atômica	Absorção Atômica	0.1 mg/L
32. Bário	Espectrofotometria de absorção atômica	Absorção Atômica	0.1 mg/L
33. Cádmio	Espectrofotometria de absorção atômica	Absorção Atômica	0.001 mg/L
34. Chumbo	Espectrofotometria de absorção atômica	Absorção Atômica	0.01 mg/L
35. Cromo total	Espectrofotometria de absorção atômica	Absorção Atômica	0.01 mg/L
36. Cobre	Espectrofotometria de absorção atômica	Absorção Atômica	0.005 mg/L
37. Manganês	Espectrofotometria de absorção atômica	Absorção Atômica	0.005 mg/L
38. Zinco	Espectrofotometria de absorção atômica	Absorção Atômica	0.005 mg/L
39. Sílica solúvel	Molibdato	Espectrofotômetro	1 mg/L

FONTE: LPH/UFPR.

Em campo, nas campanhas de coleta de amostras de água subterrânea dos dias 06/11/2013 e 04/12/2013, foram realizados medições de parâmetros físicos em campo com o auxílio de uma Sonda Multiparâmetro Aquaread AP 700, Figura 23, medindo temperatura, pH e ORP (Potencial REDOX) em tempo real.



FIGURA 23 – MEDIÇÃO DE CAMPO UTILIZANDO A SONDA MULTIPARÂMETRO AQUAREAD AP 700 PARA TEMPERATURA, PH E ORP.  
FONTE: Autor (2013).

### 2.2.5. Análise das Substâncias Agroquímicas

Na determinação das concentrações dos elementos agroquímicos, atualmente realizada no Laboratório de Pesquisas Hidrogeológicas da UFPR, foi utilizada análise por GC-MS (*gas chromatography/mass spectrometry*) de acordo com *Standard Methods* (2012), e também análises HPLC (*high performance liquid chromatography*).

As análises das substâncias agroquímicas foram realizadas de acordo com Aguiar et al. (2015), sendo utilizados os padrões dos pesticidas aplicados na área de estudo com grau de pureza de 99% obtidos a partir *Sigma-Aldrich* (Missouri, USA). A Tabela 03 resume as substâncias estudadas e as propriedades físico-químicas que influenciam a sua lixiviação para a água subterrânea. As soluções (10 mg/ml) e as diluições (1,0, 0,1, 0,01 e 0,001 / µl) foram preparadas em acetato de etila. Os padrões e as soluções foram mantidos em -4°C. Os solventes acetato de etila, metanol e água foram de grau de cromatografia da *Merck* (Darmstadt, Alemanha). Atrazina-D5 com grau de pureza de 99% da *Supelco* (Bellefonte, PA EUA) foi utilizado como um padrão substituto.

TABELA 03 - PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS PESTICIDAS ESTUDADOS.

Nome técnico	Tipo	Formula	$S_w$ mg L <sup>-1</sup>	Log $K_{ow}$	$K_{oc}$ mL g <sup>-1</sup>	DT <sub>50</sub> água Dias	Gus	$K_H$ PA. m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	pKa
Atrazine	Herb	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> C <sub>1</sub> N <sub>5</sub>	-		100.000	80	3,30	.	1,7
Fluazifop-p-butyl	Herb.	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> F <sub>3</sub> NO <sub>4</sub>	1	4,5	5.700	< 7	-	-	-
Chlorpyrifos	Inset	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> PS	1,05	4,7	8.151	50 (pH 7)	-0,82	0,48	na

$S_w$  - Solubilidade em água;  $K_{ow}$  - coeficiente de partição octanol-agua;  $K_{oc}$  - coeficiente de adsorção na matéria orgânica do solo; **GUS** - índice potencial de lixiviação;  $K_H$  - constante de Henry; **NA** - não aplicável (espécie não sofre ionização); **DT<sub>50</sub> água** - Tempo de meia vida na água.

FONTE: Aguiar et al. (2015).

### 2.2.6. Extração das Substâncias Agroquímicas da Amostra

Para a extração, conforme Aguiar *et al.* (2015), foi adicionada 0,1 µl de Atrazina-D5 a amostra de um litro como um padrão de substituição, as amostras foram filtradas utilizando membrana de celulose com porosidade de 0,45 µm e 47mm de diâmetro da *Merck Millipore* (Darmstadt, Alemanha).

O volume de um litro de amostra de água foi extraído usando cartucho C18 de extração em fase sólida SPE (Milford, MA, EUA). Os cartuchos foram

primeiramente limpos com 6 mL de acetato de etila, 6 ml de metanol e 6 mL de água purificada com um sistema de purificação de água *Milli-Q* (Millipore, Bedford, MA), e as amostras foram, em seguida, percolada através de um sistema de vácuo a partir de *J.T. Baker* (Phillipsburg, NJ, EUA), a uma taxa de fluxo de 6mL/min.

Depois disso, os cartuchos foram secos sob vácuo durante 15 minutos para remover a água e, em seguida, foi realizada a extração com 6 mL de acetato de etila e mais 6 ml de metanol. O volume de 12 ml foi transferido para um *vial* (Agilente Technologies, USA) e evaporados em um *Dry Block* (Marconi, SP, BRA) a 40°C, com uma corrente suave de nitrogênio da *White Martins* (Praxair Technology Inc., USA) para quase secura e reconstituída a 10 µL de acetato de etila, em seguida foi passado no *wortex* e transferida para a cromatografia gasosa/espectrômetro de massa com auxílio de um *vial*.

### 2.2.7. Análise Cromatográfica

Análise GC/MS foi realizada com um cromatógrafo a gás Varian 431- GC acoplado a um espectrômetro de massa Varian 220 MS. O espectrômetro de massa foi operado em modo de ionização por impacto de elétrons com uma energia de ionização de 70 eV e uma corrente de 300 mA emissão. A temperatura da fonte iônica foi de 280 °C. Foi utilizado o Hélio como gás de arraste a 68,947 Pa (10 psi). O volume de injeção foi de 1 µL em um modo de *splitless*. Cromatogramas foram registrados no tempo programado para monitoramento de íons selecionados através de três janelas de aquisição para cada grupo de compostos. Nesta dissociação induzida resultam três fragmentos de massa iônica para cada componente.

Foi realizada uma curva de calibração com os padrões diluídos em 0,01, 0,05, 0,1, 0,2, 0,5, 0,7, 0,9, 1 e 2 mg/L, essa calibração resultou em um coeficiente de correlação ( $R^2$ ) de 0,99 e o desvio padrão relativo (RSD), entre 6% e 9% ( $n = 4$ ). O limite de quantificação do instrumento (LQ) foi de 0,01 mg/L, em que todos os compostos que deram sinais significativos em todos os 9 testes. Estudos de recuperação foram realizados com uma mistura dos três pesticidas em amostras de água subterrânea, a uma concentração de 1 mg/L (Tabela 04). Valores de recuperação variaram de 83% a 97%, com desvio padrão sempre com menos de 12% ( $n = 5$ ).

TABELA 04 - COMPOSTOS ESTUDADOS E SEUS COEFICIENTES ANALÍTICOS.

Compostos	Faixa de curva	R <sup>2</sup>	m/z1 m/z2 m/z3	LQ*
Atrazine	0,01-30 µg/mL	0,9904	200-132-122	0,01
Chlorpyrifos	0,01-30µg/mL	0,9983	314-286-258	0,01
Fluazifop-p-butyl	0,01-30 µg/mL	0,9908	282-254-238	0,01

FONTE: Aguiar et al. (2015)

Os métodos de análises estão de acordo com a SANCO/10232/2006 UE (Comissão Europeia, 2006b). A identificação e confirmação dos compostos alvo foram efetuadas de acordo com os critérios: (i) desvio do tempo de retenção contra um padrão de menos do que 2s, (ii) três características m/z por composto (exceto o padrão de substituição que tinha 2 m/z) e (iii) a intensidade da característica m/z em relação ao m/z do padrão: não mais de 15% de variação.

#### 2.2.8. Tratamento Estatístico

Os resultados das análises químicas foram testados por análise de variância avaliando diferenças significativas entre as amostras. Quando os resultados foram significativos, testes de comparações múltiplas de *Tukey* foram realizados para identificar diferenças entre os pontos por diferença mínima significativa (LSD) ao nível de 5%, utilizando o *software IBM SPSS Statistics* (versão 22.0, EUA).

### 2.3 Resultados

O reconhecimento geológico encontrou afloramentos da Formação Furnas dentro da área do estudo. Sucessivos horizontes distintos de composição predominantemente arenítica compõem a unidade nesta porção da formação sedimentar, conforme figuras 24 e 25.

Na comparação entre os vários horizontes de arenito pode ser observada a diferença de coesão relativa entre eles. Em alguns níveis, a coesão entre os grãos é claramente maior que em outros.



FIGURA 24 – AFLORAMENTO DE ARENITO DE GRANULOMETRIA GROSSEIRA, FRIÁVEL, OBSERVADO EM CORTE DE ESTRADA. GRÃOS POUCO ARREDONDADOS.

FONTE: Autor, 2013.



FIGURA 25 – AFLORAMENTO DE ARENITO DE GRANULOMETRIA GROSSEIRA, MUITO COESO, APRESENTANDO SEIXOS ANGULOSOS NUMA MATRIZ ARENOSA COM GRÃOS TAMBÉM ANGULOSOS. AFLORAMENTO LOCALIZADO APROXIMADAMENTE 200 METROS, EM PROJEÇÃO HORIZONTAL, A MONTANTE DO REGISTRO DA FIGURA 19,

FONTE: Autor, 2013.

Além da diferenciação na coesão entre diferentes horizontes sedimentares, a formação apresenta dupla porosidade, o que pode ser verificado desde a superfície. São observadas discontinuidades físicas na forma de fraturamentos e diaclases, conforme figuras 26, 27, 28 e 29.





FIGURA 26 – MARMITA DE DISSOLUÇÃO, APRESENTANDO FRATURAMENTO NO FUNDO, POR ONDE ESCOA PARTE DA ÁGUA DO ARROIO. POROSIDADE SECUNDÁRIA GERANDO UM SUMIDOURO.

FONTE: Autor, 2014.



FIGURA 27 – PADRÃO DE FRATURAMENTO OBSERVADO AO LONGO DO ARROIO. FRATURAS VERTICALIZADAS, PAREDES AFASTADAS E COM SENTIDO NE/SW. TAMBÉM GERAM SUMIDOUROS.

FONTE: Autor, 2014.



FIGURA 28 – AO LONGO DO ARROIO ÁGUA DA ONÇA É PADRÃO A SURGÊNCIA DE ÁGUA ENTRE FRATURAS VERTICALIZADAS OU POR DESCONTINUIDADES ENTRE HORIZONTES SEDIMENTARES COM DIFERENCIAÇÕES DE COESÃO E CONSEQUENTEMENTE DE CONDUTIVIDADE HIDRÁULICA.

FONTE: Autor, 2014.



FIGURA 29 – SURGÊNCIAS DE ÁGUA EM MEIO A DESCONTINUIDADES ENTRE HORIZONTES SEDIMENTARES FORMAM PONTOS DE EROSIÃO E GERAM PEQUENAS QUEDAS DE ÁGUA, O QUE PODE SER OBSERVADO NAS MARGENS DO ARROIO ÁGUA DA ONÇA.

FONTE: Autor, 2014.

Resultados referentes à variação do nível hidrostático dentro dos poços de monitoramento da qualidade da água gerados pelo Levelogger foram cruzados com dados da pluviometria fornecidos pela estação meteorológica da Embrapa Florestas existente na sede da área de pesquisa, gerando as figuras 30 e 31.



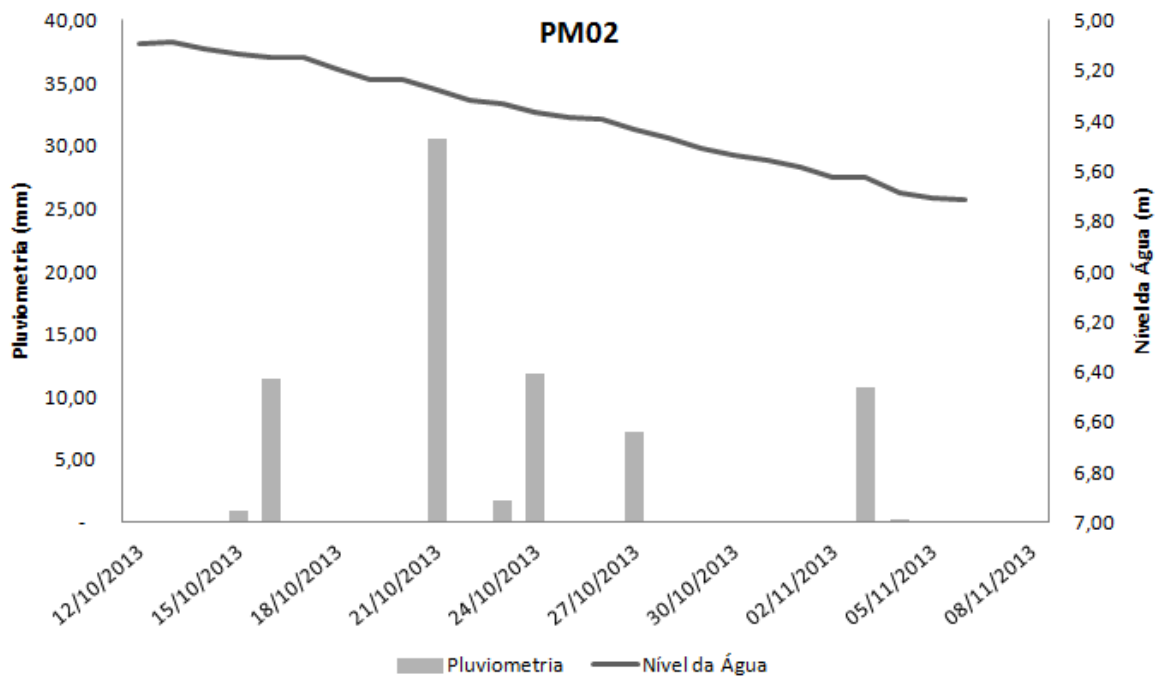


FIGURA 30 – MÉDIAS DIÁRIAS DO NÍVEL HIDROSTÁTICO DO POÇO DE MONITORAMENTO 02, ASSOCIADAS COM AS MEDIÇÕES DE PLUVIOMETRIA DA ESTAÇÃO METEOROLÓGICA DA EMBRAPA FLORESTAS.  
 FONTE: Autor (2014)

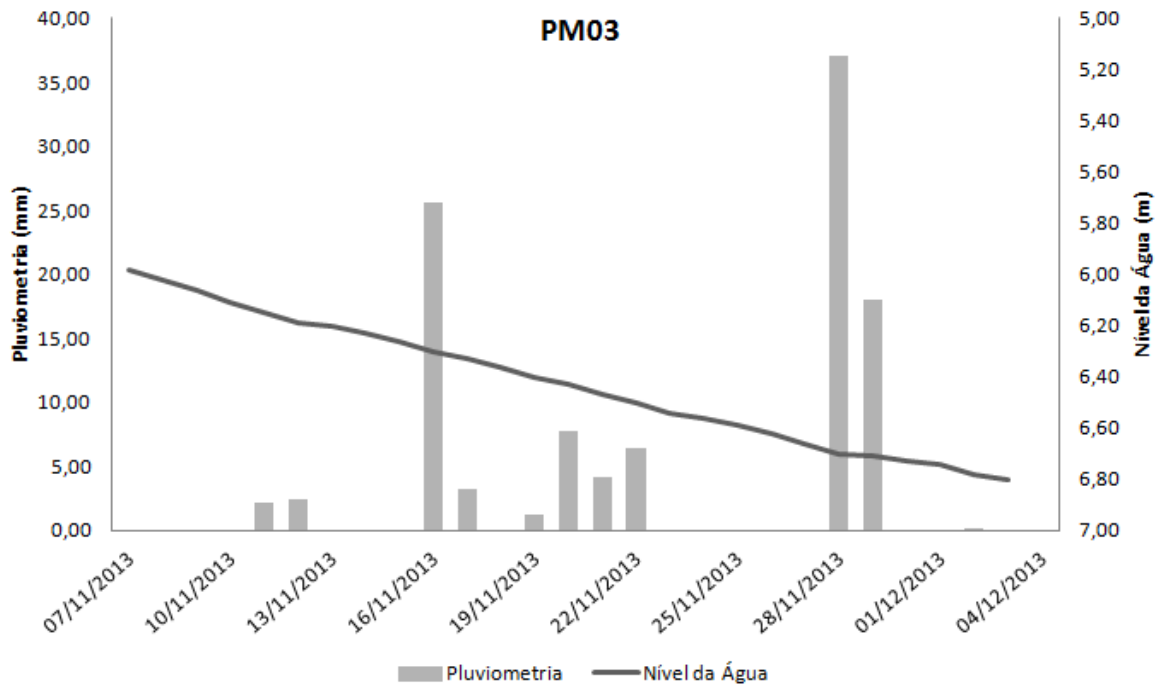


FIGURA 31 - MÉDIAS DIÁRIAS DO NÍVEL HIDROSTÁTICO DO POÇO DE MONITORAMENTO 03, ASSOCIADAS COM AS MEDIÇÕES DE PLUVIOMETRIA DA ESTAÇÃO METEOROLÓGICA DA EMBRAPA FLORESTAS.  
 FONTE: Autor, 2104.

Nas medições de hora em hora realizadas pelo medidor de nível automático (*Levellogger*) foram observadas pequenas variações do nível hidrostático dentro das 24 horas que compõem as médias diárias. São oscilações no nível entre 1 e 3 centímetros, demonstrando que o aquífero está em contínuo movimento de elevação ou rebaixamento e que recebe influência das variações diárias da pressão atmosférica, sendo, portanto, uma porção de aquífero não confinado.

Ao longo do período de monitoramento o nível da superfície hidrostática medido nos cinco poços de monitoramento apresentou o mesmo comportamento quanto à variação de profundidade, independente da espessura da zona não saturada, conforme observado na Figura 32.

Aliado à semelhança do comportamento físico monitorado por poços de monitoramento da qualidade da água subterrânea da porção do Aquífero Furnas em estudo, há também semelhança nos resultados das análises químicas das amostras de água retiradas destes poços.

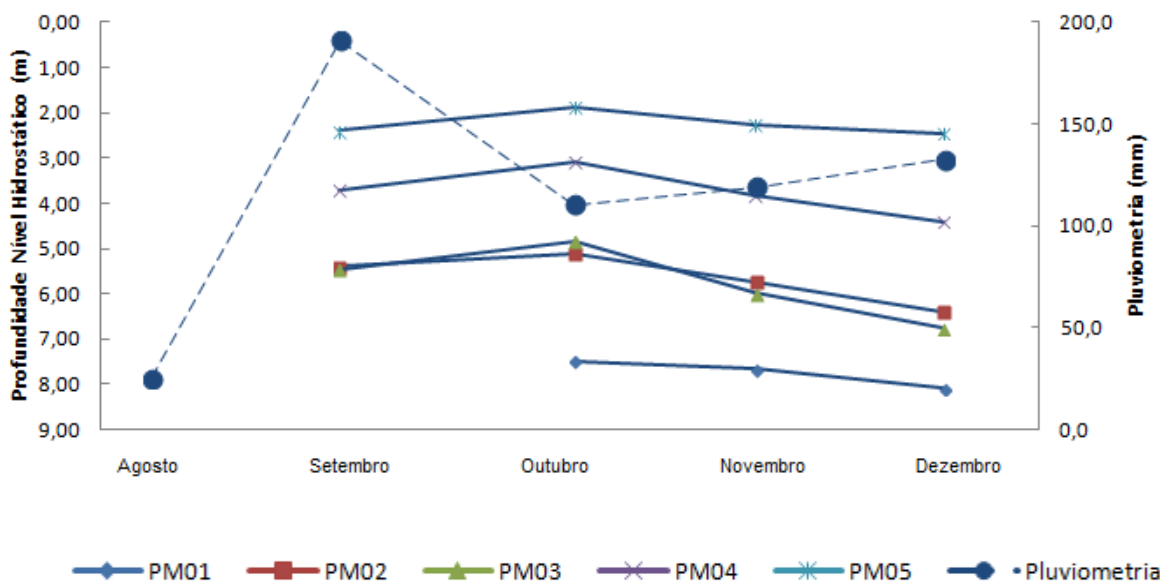


FIGURA 32 – GRAFICO DE LINHAS DEMONSTRANDO QUE TODOS OS POÇOS POSSUEM O MESMO COMPORTAMENTO DO NÍVEL HIDROSTÁTICO FRENTE À PLUVIOMETRIA, INDEPENDENTE DA PROFUNDIDADE DO MESMO.

FONTE: Autor, 2014

Segundo Feitosa *et al.* (2008), a mineralização das águas subterrâneas é caracterizada pelo produto das interações dos fatores endógenos (sistemas de fluxo, tipo litológico, tipo de estruturas, processos geoquímicos e microbiológicos em subsuperfície) e exógenos (aspectos climáticos e geomorfológicos) principalmente considerando aspectos do intemperismo químico e físico. Portanto, o

comportamento hidrogeoquímico deve ser considerado na interatividade da água subterrânea dentro de um aquífero, demonstrando a conectividade entre os pontos de monitoramento.

Os resultados das análises químicas são demonstrados na Tabela 05.

TABELA 05 - CONCENTRAÇÃO MÉDIA - COMPOSIÇÃO QUÍMICA - AGOSTO A DEZEMBRO/2013

	PM01	PM02	PM03	PM04	PM05	AS Montante	AS Projeto	AS Jusante
Alcalinidade Total mg/L	8,24	6,20	5,54	4,86	14,55	3,78	5,96	3,01
Nitrogênio Amoniacal mg/L	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Nitrogênio Orgânico mg/L	0,11	0,06	0,21	0,26	0,24	0,54	0,12	0,23
Nitrato mg/L	0,12	0,09	0,04	0,10	0,01	0,01	0,06	0,03
Bicarbonato mg/L	10,05	7,57	6,76	5,93	17,75	4,61	6,98	3,67
Cálcio mg/L	1,26	1,26	1,04	0,24	3,30	0,68	0,73	0,41
Magnésio mg/L	0,61	0,49	0,43	0,67	0,73	0,41	0,61	0,24
Sódio mg/L	1,55	1,05	1,48	0,79	0,65	4,37	1,69	1,48
Potássio mg/L	0,37	0,67	0,83	0,64	1,25	1,84	0,71	0,82

FONTE: Análises químicas realizadas pelo Laboratório de Pesquisas de Hidrogeologia – UFPR.

As concentrações de cálcio, magnésio, sódio, potássio, bicarbonato, carbonato, cloretos e sulfetos foram utilizadas para alimentar o Diagrama de Piper, permitindo classificar as amostras de água subterrânea coletadas nos poços de monitoramento PM01, PM02, PM03 e PM04 como bicarbonatada cálcica no mês de agosto a outubro e bicarbonatada sódica no mês de dezembro. A amostra de água coletada no poço de monitoramento PM05 foi classificada pelo Diagrama de Piper como bicarbonatada cálcica ao longo de todo o período de monitoramento, conforme Figura 33.

Os compostos nitrato e bicarbonato apresentaram diferenças significativas ( $p > 0,05$ ) ao longo do tempo, conforme diagnosticado pela análise estatística de *Tukey*. Já, os parâmetros alcalinidade total e nitrogênio amoniacal apresentaram diferenças significativas ( $p > 0,05$ ) entre amostras de água.

Nitrogênio orgânico, cálcio, magnésio, sódio e potássio não apresentaram diferenças significativas ( $p > 0,05$ ), tanto entre amostras, como ao longo do período de monitoramento. As concentrações destas substâncias apresentaram variações ao longo do tempo, conforme Figura 34.

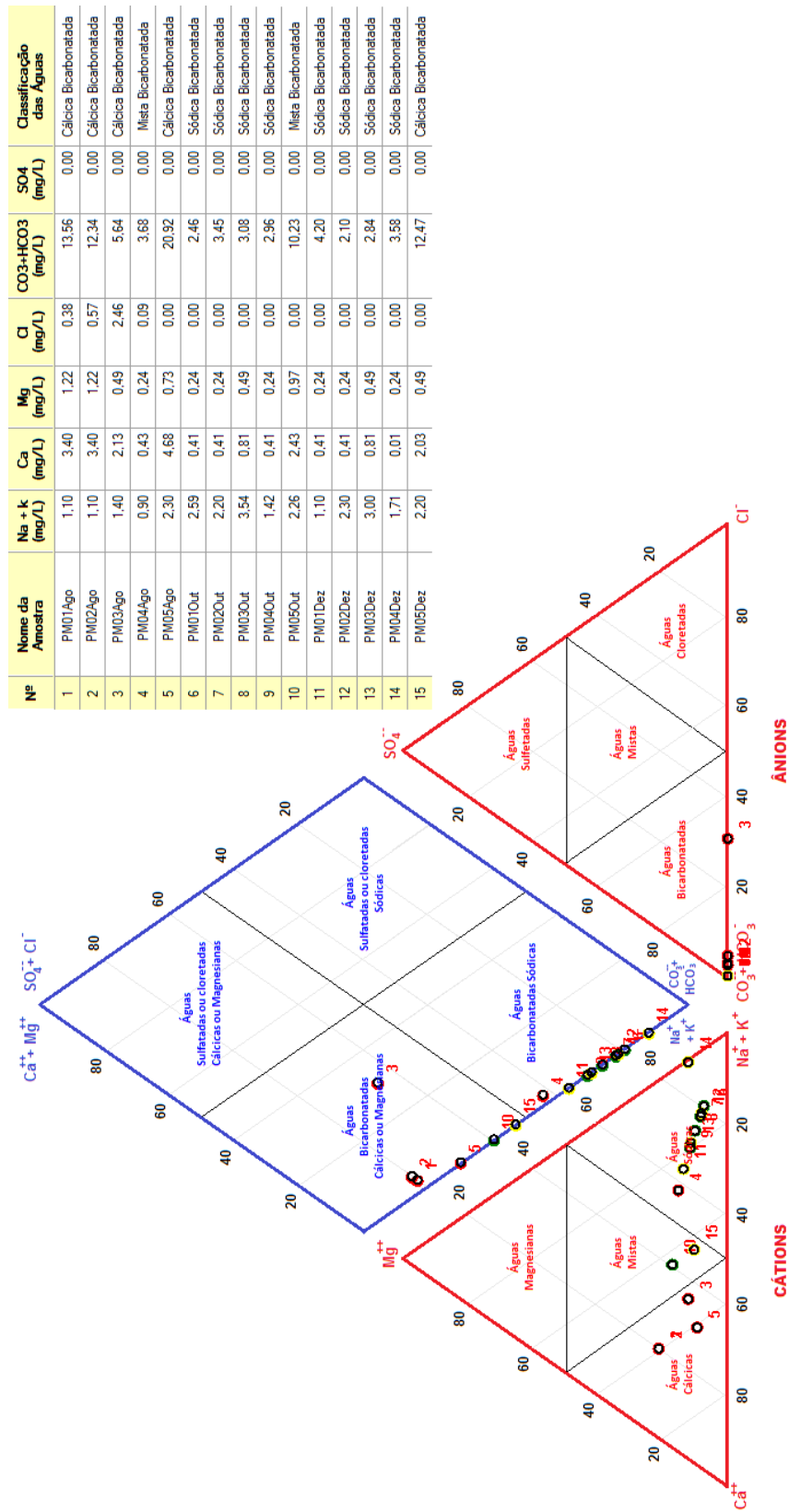


FIGURA 33 – ANÁLISES QUÍMICAS DAS AMOSTRAS DE ÁGUA SUBTERRÂNEA COLETADAS EM AGOSTO, OUTUBRO E DEZEMBRO DE 2013, LANÇADAS SOBRE DIAGRAMA DE PIPER.

FONTE: QUALIGRAF, DIAGRAMA DE PIPER, 2014.

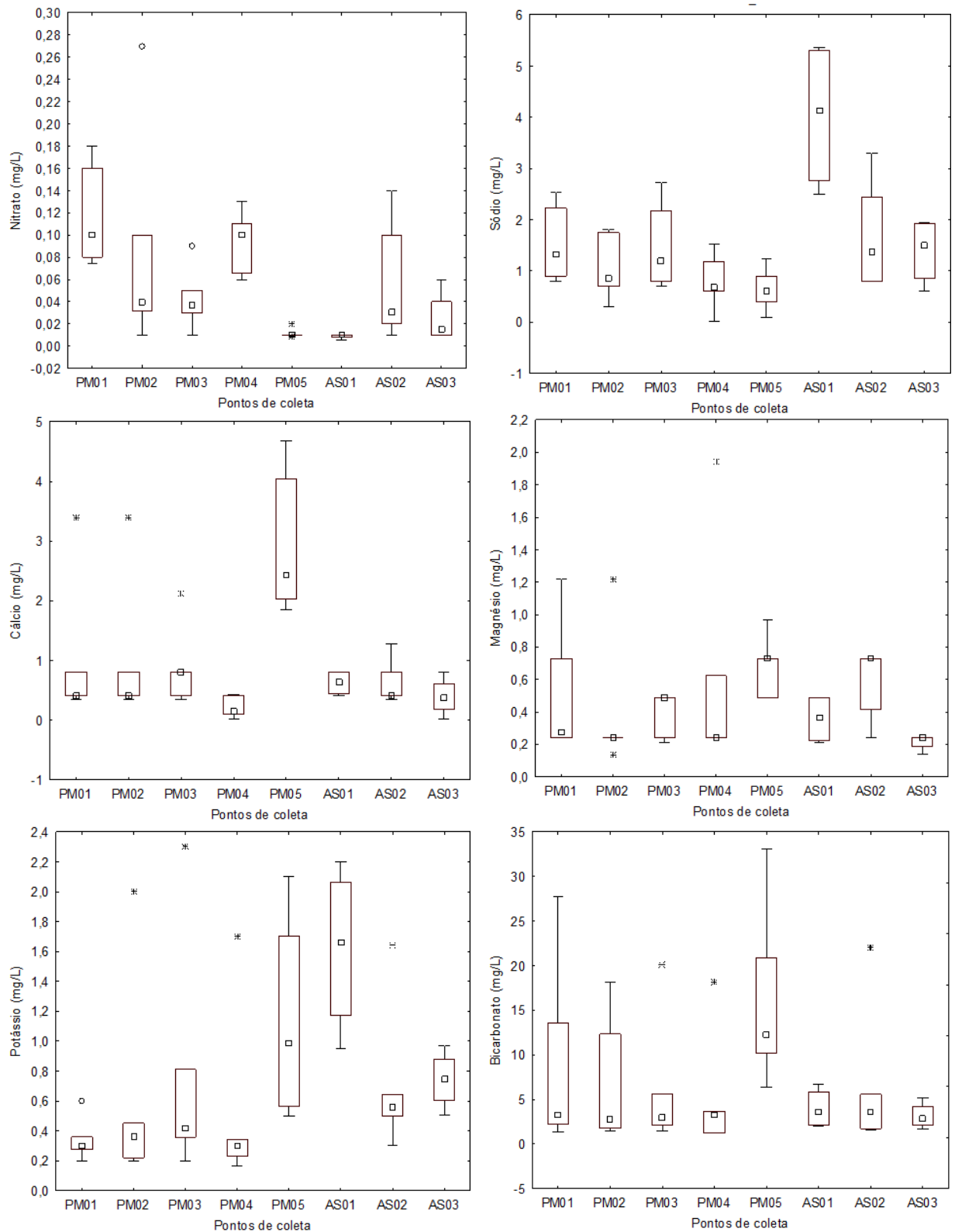


FIGURA 34 - GRÁFICOS BOX-PLOT DAS SUBSTÂNCIAS QUÍMICAS DIAGNOSTICADAS NAS AMOSTRAS DE ÁGUA SUBTERRÂNEA E ÁGUA SUPERFICIAL NO PERÍODO DE AGOSTO/2013 A DEZEMBRO/2013, DEMONSTRANDO A VARIAÇÃO DE TEOR EM CADA PONTO. PM = POÇO DE MONITORAMENTO DA QUALIDADE DA ÁGUA SUBTERRÂNEA; AS = ÁGUA SUPERFICIAL.

□ Median  
 ▭ 25%-75%  
 ┆ Non-Outlier Range  
 ○ Outliers  
 \* Extremes

Ainda, as análises químicas realizadas pelo LPH – UFPR diagnosticaram a presença de Atrazina ( $C_8H_{14}ClN_5$ ), Fluazifop-p-butyl ( $C_{19}H_{20}F_3NO_4$ ) e Clorpirifós ( $C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$ ), conforme teores apresentados na Tabela 06.

Deve ser salientado que estas substâncias agroquímicas foram diagnosticadas nos poços de monitoramento da água subterrânea PM02, PM03 e PM04. Os poços de monitoramento PM01 e PM05 não apresentaram contaminação por estas substâncias agroquímicas.

Da mesma forma, as amostras de água superficial coletadas no ponto à montante da área de estudo, ou seja, sem influência dos agroquímicos, diagnosticou teores próximos ao zero, enquanto que amostras de água superficial coletadas dentro e à jusante da área de estudo, diagnosticaram teores relativamente mais elevados para as substâncias Atrazina Fluazifop-p-butyl e Clorpirifós.

TABELA 06 – RESULTADO DAS ANÁLISES QUÍMICAS QUANTO À PRESENÇA DE AGROQUÍMICOS EM AMOSTRAS DE ÁGUA ENTRE OS MESES DE AGOSTO/2013 E JANEIRO/2014. N.R. = NÃO REALIZADA; AS = ÁGUA SUPERFICIAL; PM = POÇO DE MONITORAMENTO DA QUALIDADE DA ÁGUA SUBTERRÂNEA.

Coleta	Unidade	PM01	PM02	PM03	PM04	PM05	AS Montante	AS Projeto	AS Jusante
		$\mu\text{gL}^{-1}$	$\mu\text{gL}^{-1}$	$\mu\text{gL}^{-1}$	$\mu\text{gL}^{-1}$	$\mu\text{gL}^{-1}$	$\mu\text{gL}^{-1}$	$\mu\text{gL}^{-1}$	$\mu\text{gL}^{-1}$
08.08.2013	Atrazina	*	11.8	9.3	3.1	*	N.R.	12.2	N.R.
	Fluazifop-p-butyl	*	8.8	6.1	*	*	N.R.	31.8	N.R.
	Clorpirifós	*	*	*	*	*	N.R.	25.4	N.R.
05.09.2013	Atrazina	*	13.8	10.5	2.3	*	N.R.	17.7	N.R.
	Fluazifop-p-butyl	*	*	*	*	*	N.R.	*	N.R.
	Clorpirifós	*	*	*	*	*	N.R.	15.1	N.R.
10.10.2013	Atrazina	*	28.3	31.4	33,00	*	2.1	69.9	67,00
	Fluazifop-p-butyl	*	16.3	19.1	21.3	*	0.1	31,00	30,00
	Clorpirifós	*	12.5	15,00	16,00	*	0.2	21,00	21,00
06.11.2013	Atrazina	*	32,50	34,00	33.7	*	0.3	70,00	67,00
	Fluazifop-p-butyl	*	13,60	14,00	16,00	*	0.4	28,00	26,00
	Clorpirifós	*	8.4	10.1	9.3	*	0.4	17,00	16,00
04.12.2013	Atrazina	*	26.5	27.2	27.5	*	0.6	58,00	54,00
	Fluazifop-p-butyl	*	11.2	12,00	12,00	*	1,30	21,00	18,00
	Clorpirifós	*	6.4	7.1	5.5	*	1,00	17,00	15.7
08.01.2014	Atrazina	*	21.4	23,00	24,00	*	1,50	59.7	52,00
	Fluazifop-p-butyl	*	8.6	9.4	9.2	*	1,00	16.7	13.2
	Clorpirifós	*	5.5	7.6	6.3	*	1,00	14.4	11.3

FONTE: Análises químicas realizadas pelo Laboratório de Pesquisas de Hidrogeologia – UFPR

Segundo Aguiar *et al.* (2015), a Atrazina ([2-cloro-4-(etilamino)-6-(isopropilamino) -1,3,5-triazina]) é um herbicida utilizado principalmente nas culturas de cana de açúcar e milho. Seu uso intensivo na agricultura aliado a sua considerável mobilidade no solo têm contribuído para frequentes diagnósticos de níveis acima do limite permitido em águas superficiais e águas subterrâneas na Europa (Van Maanen *et al.*, 2001) e EUA (Boyd, 2000). Os limites máximos permitidos de atrazina em água potável são 3 mg L<sup>-1</sup> no Brasil e nos EUA (EPA, 2003; Brasil, 2011) e 0,5 mg L<sup>-1</sup> na Europa (Cerejeira *et al.*, 2003).

O Fluazifop-p-butyl é um herbicida fenólico, isto é, um éster de elevado peso molecular e baixa volatilidade. É usado no controle de ervas daninhas em plantações de soja e outras culturas de folhas largas, como cenoura, espinafre, batatas e plantas ornamentais. O Clorpirifós é um inseticida organofosforado pouco solúvel em água, sendo sua solubilidade em torno de 2 mg L<sup>-1</sup> a 25°C.

Os agroquímicos foram diagnosticados em todos os meses do monitoramento, exceção ao mês de setembro em que o Fluazifop-p-butyl e o Clorpirifós não foram diagnosticados, e ao mês de agosto quando apenas o Clorpirifós não foi detectado.

Os teores de concentração dos agroquímicos Atrazina, Fluazifop-p-butyl e Clorpirifós são todos menores na água subterrânea quando comparados com teores da água superficial, em média 50% menores (Tabela 07). Em períodos de estiagem a presença de agroquímicos na água superficial anula provável suposição de carreamento das substâncias agroquímicas pela água pluvial de escoamento superficial.

TABELA 07 – CONCENTRAÇÃO MÉDIA DE AGROQUÍMICOS DIAGNOSTICADOS NO AQUÍFERO DA ÁREA EM ESTUDO.

	Poço PM01			Poço PM02			Poço PM03			Poço PM04		
	Máx.	Média	Min.	Máx.	Média	Min.	Máx.	Média	Min.	Máx.	Média	Min.
<b>Atrazina (µg/L)</b>	-	-	-	32,50	22,38	11,80	34,00	22,57	9,30	33,70	20,60	2,30
<b>Fluazifop-p-butyl (µg/L)</b>	-	-	-	16,30	11,70	-	19,10	12,12	-	21,30	14,63	-
<b>Clorpirifós (µg/L)</b>	-	-	-	12,50	8,20	-	15,00	9,95	-	16,00	9,28	-

	Poço PM05			AS Montante			AS Centro			AS Jusante		
	Máx.	Média	Min.	Máx.	Média	Min.	Máx.	Média	Min.	Máx.	Média	Min.
<b>Atrazina (µg/L)</b>	-	-	-	2,10	1,13	0,30	70,00	47,92	12,20	67,00	60,00	52,00
<b>Fluazifop-p-butyl (µg/L)</b>	-	-	-	1,30	0,70	0,10	31,80	25,70	-	30,00	21,80	13,20
<b>Clorpirifós (µg/L)</b>	-	-	-	1,00	0,65	0,20	25,40	18,32	14,40	21,00	16,00	11,30

FONTE: ANÁLISES LPH/UFPR

As concentrações médias dos agroquímicos aumentam a partir do mês de outubro, imediatamente após a ação de dessecação e preparação para o plantio do milho (Figura 35). Este aumento está associado à aplicação de agroquímicos, assim como, imediatamente e coincidentemente após o maior volume de chuvas do mês de setembro.

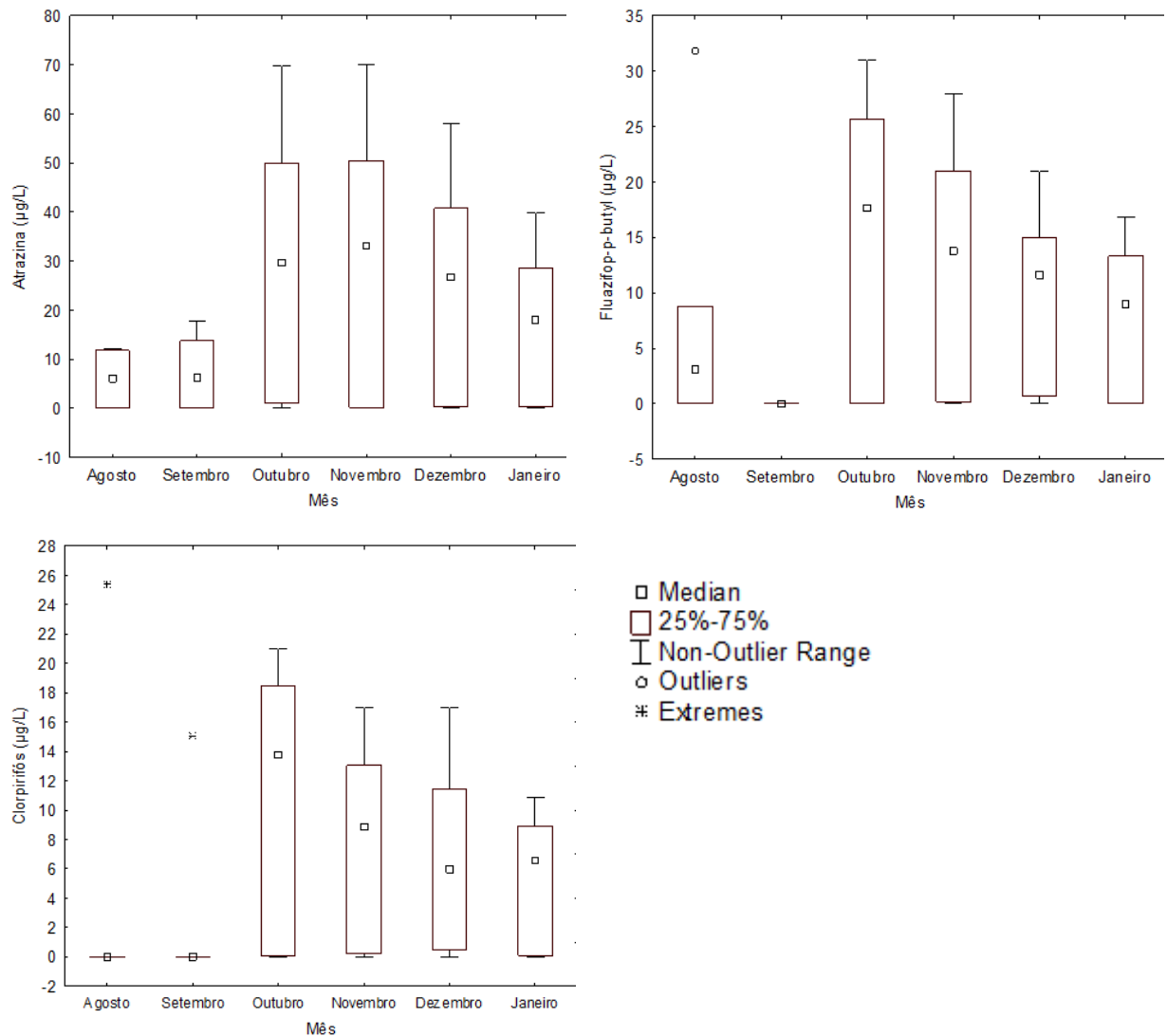


FIGURA 35 – GRÁFICO BOX-PLOT DAS CONCENTRAÇÕES DE ATRAZINA ( $C_8H_{14}CLN_5$ ), FLUAZIFOP-P-BUTYL ( $C_{19}H_{20}F_3NO_4$ ) E CLORPIRIFÓS ( $C_9H_{11}CL_3NO_3PS$ ) DIAGNOSTICADOS NAS AMOSTRAS DE ÁGUA SUBTERRÂNEA E ÁGUA SUPERFICIAL NO PERÍODO DE AGOSTO/2013 A JANEIRO/2014.

Os resultados das análises químicas relativos aos agroquímicos da água superficial foram associados com os dados de pluviometria (Figura 36) sendo para isso utilizada a amostra de água superficial coletada no centro da área de estudo. Fica claro o aumento da concentração de agroquímicos na água superficial após um



elevado volume de chuvas, mas também pode ser observado que não há um declínio expressivo na concentração após o evento pluviométrico.

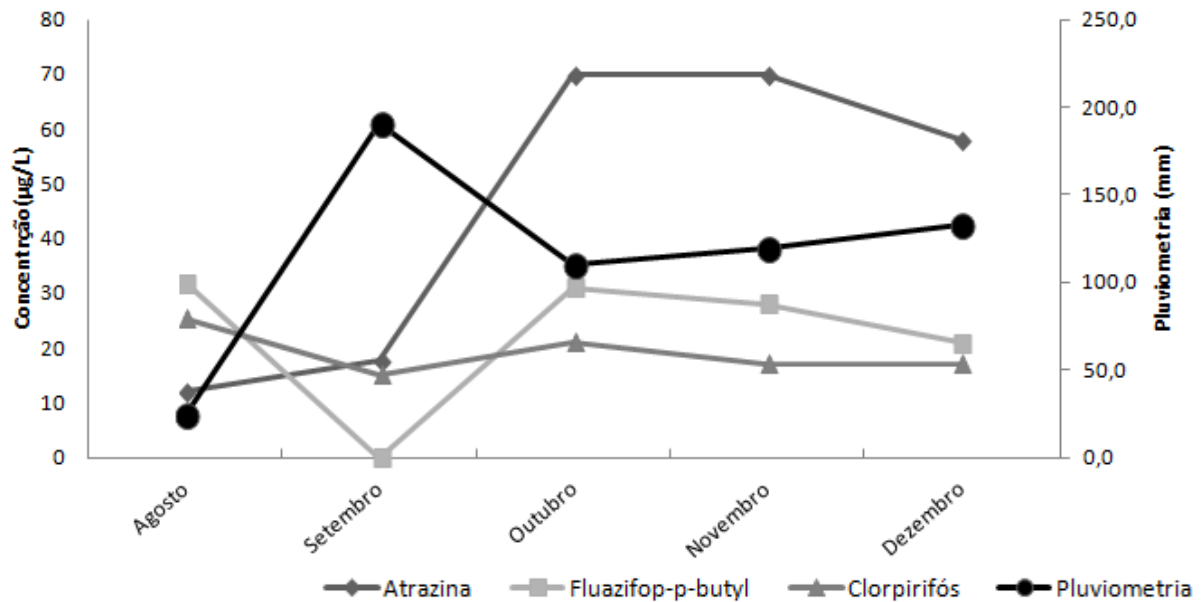


FIGURA 36 – RESULTADOS DAS CONCENTRAÇÕES DE AGROQUÍMICOS NA ÁGUA SUPERFICIAL DO ARROIO ÁGUA DA ONÇA, CENTRO DA ÁREA DE ESTUDO ASSOCIADOS AOS DADOS DA PLUVIOMETRIA DO PERÍODO.

FONTE: Autor, 2014.

As análises químicas das amostras de água subterrânea que apresentaram contaminação por agroquímicos foram associadas à variação do nível hidrostático e à pluviometria medidas em campo, Figura 37. Um pico de pluviometria ocorreu em setembro acompanhado pelo aumento do nível hidrostático juntamente com o aumento da concentração de agroquímicos em outubro, coincidindo com a dessecação e preparo para o plantio de milho.

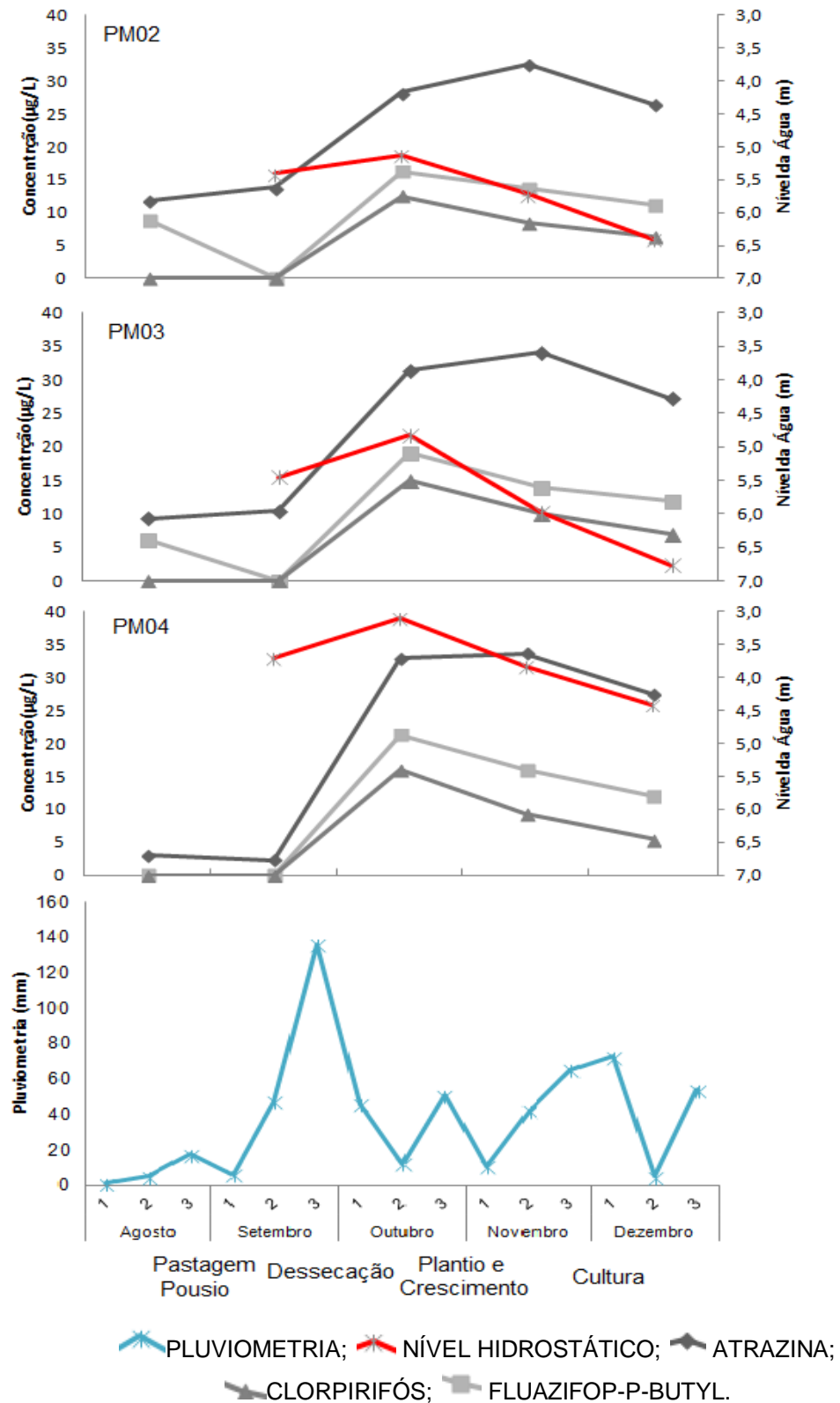


FIGURA 37 - PLUVIOMETRIA, NÍVEL HIDROSTÁTICO (NÍVEL DA ÁGUA) E CONCENTRAÇÃO DE AGROQUÍMICOS NA ÁGUA SUBTERRÂNEA, CONSIDERANDO OS PERÍODOS DE POUSSO, DESSECAÇÃO, PLANTIO, CRESCIMENTO E CULTURA DO MILHO.  
 FONTE: Autor, 2014.

## 2.4 Discussão

Os resultados demonstram que o setor do aquífero estudado apresenta respostas rápidas em relação à pluviometria. A dupla porosidade facilita a infiltração da água pluvial, sendo desprezível a espessura do horizonte não saturado como obstáculo na infiltração da água pluvial. A resposta do aquífero à recarga gerada pela pluviometria do último decêndio de setembro resultou na elevação do nível hidrostático entre 0,40 metros a 0,60 metros nos poços de monitoramento. Tanto na porção do aquífero com 2,00 metros de horizonte não saturado, assim como na porção do aquífero com 8,00 metros de espessura do horizonte não saturado há uma resposta simultânea na elevação da superfície hidrostática.

O setor do aquífero monitorado apresenta características químicas muito semelhantes no seu interior, demonstradas pelas amostras de água subterrânea obtidas nos poços de monitoramento PM01, PM02, PM03 e PM04. Este setor do aquífero apresenta a mesma área de recarga, ou seja, margem esquerda do Arroio Água da Onça, e no mês de agosto demonstrou águas classificadas como bicarbonatadas cálcicas, passando à bicarbonatadas sódicas no final do período de monitoramento. Esta alteração na concentração de cálcio e sódio provavelmente pode ter sido gerada pelo rápido e elevado volume de água pluvial de infiltração que circula neste ambiente com dupla porosidade em períodos de elevada pluviometria, carreando íons do horizonte não saturado para o horizonte saturado, ou diluindo e lixiviando outros.

O setor do aquífero no lado oposto do Arroio Água da Onça, margem direita, monitorado pelo poço de monitoramento PM05 permaneceu com os mesmos níveis relativos de bicarbonato, cálcio, sódio, magnésio, potássio e ausência de sulfatos e carbonatos. A classificação da água subterrânea daquele setor, de acordo com o Diagrama de Piper, se manteve como água bicarbonatada cálcica ao longo do período de monitoramento, salientado que naquela encosta a ocupação do solo durante o período monitorado foi apenas para pastagem de bovinos.

Interessante destacar que as alterações hidroquímicas ocorreram simultaneamente nos poços de monitoramento PM01, PM02, PM03 e PM04, evidenciando a interconexão da água da porção do aquífero estudado. O poço PM05 está completamente fora da área de influência da porção do terreno onde é desenvolvido o sistema iLPF em estudo pela Embrapa Florestas.

Quanto às substâncias agroquímicas, os poços PM1, situado à montante da área de plantio, e PM05, situado fora da área de influência da área de plantio, não apresentaram resíduos destas substâncias, demonstrando que não houve contaminação cruzada ou mesmo contaminação externa pelos poços que apresentaram altos valores dos contaminantes estudados (PM2, PM3 e PM04). Esta evidência indica que a forma de cultivo, manejo do solo e aplicação de agroquímicos exerce influência na qualidade das águas subterrâneas.

A água subterrânea recebe a contaminação dos agroquímicos aplicados em superfície juntamente com as águas pluviais que vão fazer a recarga do aquífero. A dupla porosidade diagnosticada nesta porção do aquífero aflorante e com pequena espessura de solo, pode armazenar a água juntamente com os contaminantes, e durante os períodos de menor pluviometria a água do deflúvio do aquífero, a qual alimenta o Arroio Água da Onça, continua fornecendo água com contaminantes agroquímicos.

Vários fatores estão relacionados com a interação de pesticidas com os constituintes do solo. Estrutura molecular, textura e profundidade do solo, acidez, temperatura e solubilidade da matéria orgânica são alguns dos fatores mais importantes que influenciam a adsorção de uma substância. A adsorção rege os mecanismos de biodisponibilidade e movimentação dos pesticidas nos solos e estão diretamente relacionados com o potencial de degradação e lixiviação de um poluente. Como os pontos estudados possuem solos rasos com significativos afloramentos rochosos e dupla porosidade, houve maior facilidade para o aumento da concentração de pesticidas nos poços dentro da área de plantio.

Os gráficos Box-plot apresentados na Figura 38 demonstram que os contaminantes agroquímicos permanecem presentes tanto na água subterrânea quanto na água superficial à jusante da área de aplicação, mesmo em períodos de baixa ou inexistente pluviometria.

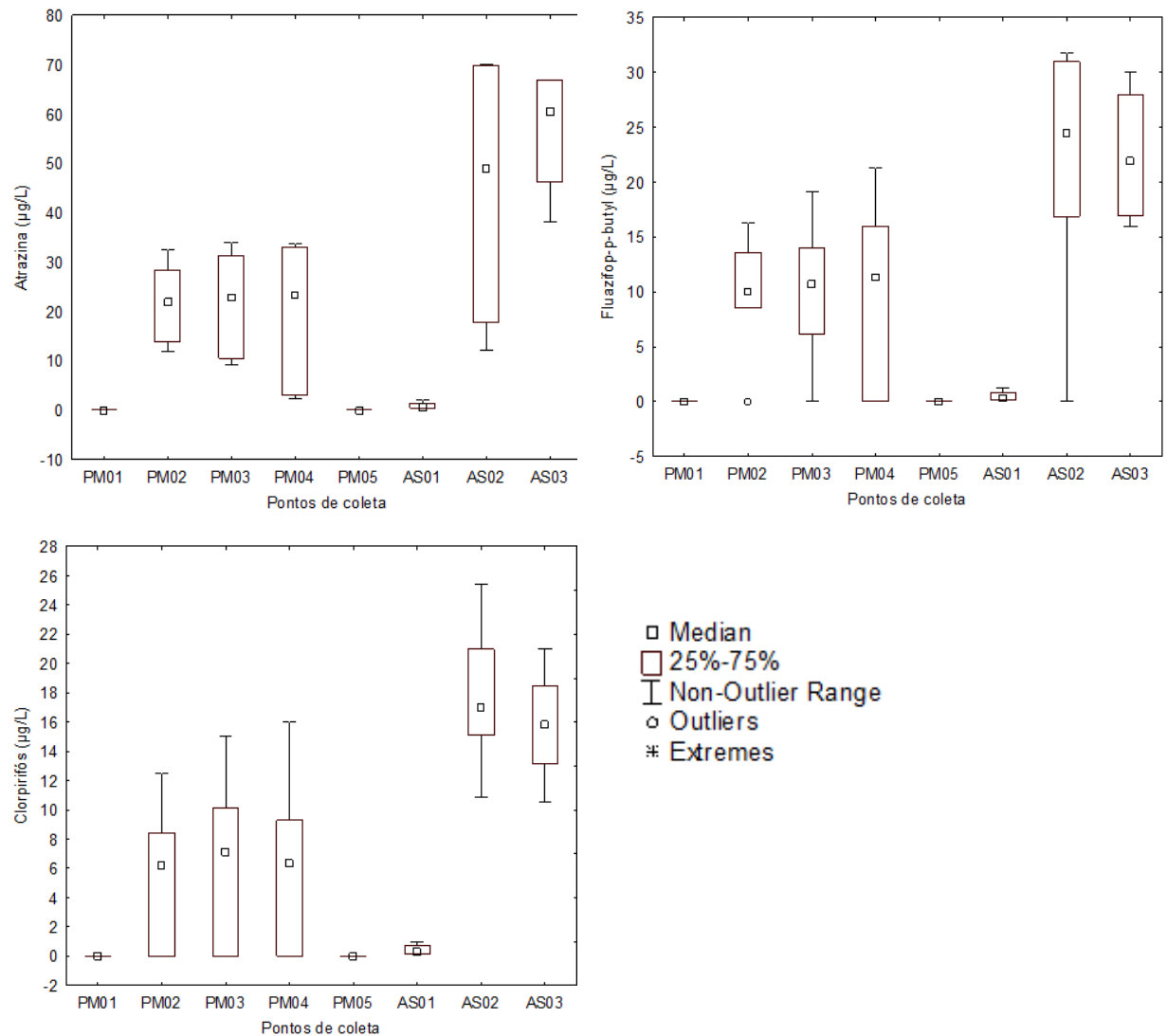


FIGURA 38 – GRÁFICOS BOX-PLOT DAS SUBSTÂNCIAS QUÍMICAS DIAGNOSTICADAS NAS AMOSTRAS DE ÁGUA SUBTERRÂNEA E ÁGUA SUPERFICIAL NO PERÍODO DE AGOSTO/2013 A JANEIRO/2014, DEMONSTRANDO A VARIAÇÃO DE TEOR EM CADA PONTO. PM = POÇO DE MONITORAMENTO DA QUALIDADE DA ÁGUA SUBTERRÂNEA; AS = ÁGUA SUPERFICIAL.

Também é importante destacar que os resultados indicam uma concentração média 50% maior de pesticidas na água superficial do que diagnosticado na água subterrânea. Este aspecto demonstra o contaminante disseminado na água subterrânea sendo concentrado no talvegue fluvial.

As maiores concentrações de atrazina encontradas nas amostras pode estar associada à falta da hidrólise da atrazina, que é fortemente dependente do pH e pode ser potencializada em até 10 vezes na presença de ácidos húmicos. Armstrong *et al.* (1968) citam que a taxa de hidrólise da atrazina tende a aumentar em solos com baixos valores de pH e altos teores de matéria orgânica, onde a acidez elevada provoca protonação dos átomos de nitrogênio (no anel ou na cadeia), propiciando o

deslocamento nucleofílico da molécula de cloro (na ligação C-Cl) pela molécula de água. Segundo Aguiar, et al. (2015), a matéria orgânica funciona como catalisador durante a hidrólise.

No entanto, sabe-se que a atrazina possui baixo coeficiente de sorção, o que facilita sua mobilidade dentro do aquífero, e meia vida relativamente longa, 80 dias em média. A reduzida espessura do solo da área de estudo não funciona como atenuante para a que a atrazina retarde sua infiltração e atinja o horizonte saturado do aquífero, onde a estabilidade da temperatura do ambiente e do pH tendem a contribuir para a estabilidade da substância atrazina.

O clorpirifós e o fluazifop-p-butyl também foram encontrados nas análises cromatográficas das amostras de água, mas em concentrações menores. Na mesma área estudada, a concentração do clorpirifós na água subterrânea e na água superficial foi muito inferior à concentração encontrada em amostras de solo obtidas por dados não publicados da Embrapa Florestas. Além disso, o clorpirifós apresentou maior afinidade à matéria orgânica ( $k_{oc}=8.151$ ) e tendência de bioacumular ( $\log k_{ow}=4,7$ ).

Lutnicka *et al.* (1999) demonstraram em seus estudos que a cinética de degradação do pesticida na concentração de 8,4 a 42  $\mu\text{g L}^{-1}$  foi de primeira ordem, com tempo de meia-vida entre 0,5 a 7 dias em um ecossistema aquático. A degradação do clorpirifós pode ocorrer tanto por fatores abióticos (hidrólise, pH, temperatura) como por micro-organismos, resultando em dois metabólitos: o TCP e TMP (Racke *et al.*, 1994). Yang *et al.*, (2005) observou que a degradação microbiana é o principal mecanismo de dissipação do clorpirifós, e afirma que a atuação microbiana é mais intensa quando associada a processos de abióticos como hidrólise e adsorção.

Por muitos anos, a mobilidade dos pesticidas foi identificada como característica-chave na avaliação do potencial de lixiviação, exigindo o uso de mecanismos, como o coeficiente de sorção, para ordenar o potencial de mobilidade de pesticidas no solo. Entretanto, mobilidade por si só não constitui bom indicador de lixiviação e de potencial de contaminação de água subterrânea.

Aguiar *et al.* (2014) e Aguiar *et al.* (2015) concluem que a combinação mobilidade/persistência é que determina se o composto será degradado durante seu tempo de permanência na zona não saturada do solo. É importante ressaltar que o entendimento da poluição de águas subterrâneas por pesticidas requer o

conhecimento da relação entre os seguintes fatores: uso e características do solo, clima, propriedades do aquífero e propriedades intrínsecas do pesticida.

## 2.5 Conclusão

De acordo com os resultados obtidos, pode ser concluído que o setor do Aquífero Furnas estudado é extremamente vulnerável. O aquífero possui porções aflorantes e dupla porosidade, o que torna o horizonte não saturado muito permeável mesmo com a ocorrência de horizontes de arenitos com grãos cimentados e sem porosidade primária.

O manejo da área experimental com o sistema de integração lavoura-pecuária-florestas desenvolvidas na superfície do terreno, principalmente devido à necessidade de aplicação de pesticidas de elevada persistência no decorrer do cultivo da lavoura, ampliam o risco de poluição da água subterrânea por agroquímicos e conseqüentemente da água superficial alimentada pelo deflúvio da água subterrânea.

Portanto, está correta a hipótese do risco do produtor rural estar consumindo água poluída por agroquímicos ao realizar a captação à jusante das áreas de plantio da propriedade ou das propriedades vizinhas, o que está diretamente relacionado à qualidade de vida do mesmo.

## REFERÊNCIAS

- AGUIAR, T.R.JR., RASERA, K., PARRON, L.M., BRITO, A.G., FERREIRA, M.T., 2014. *Nutrient removal effectiveness by riparian buffer zones in rural temperate watersheds: The impact of no-till crops practices*. *AGR Water Manage* 149/2015. Elsevier, p.74-80.
- AGUIAR, T.R.JR., BORTOLOZO, FR., HANSEL, FA., RASERA, K., FERREIRA, MT., 2015. *Riparian buffer zones as pesticide filters of no-till crops*. *Environ Sci Pollut Res* 22, p.7500-7510.
- ALLER, L., BENNET, T., LEHR, J.H. E PETTY, R.J. 1987. *DRASTIC: A standardized system for evaluating groundwater pollution potential using hydrogeologic settings*. U.S. EPA REPORT 600/2-85/018.
- ANDRADE, G.C.; SILVA, H.D.; BELOTTE, A.F.J.; FERREIRA, C.A. 2003. Efeitos da adubação fosfatada e da aplicação de resíduo de celulose no crescimento de *Eucalyptus dunnii*. *Boletim de Pesquisa Florestal, Colombo*, n. 47, p. 43-54.
- APHA, AWWA, and WEF. 2012. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 22st ed. American Public Health Association, Washington, D.C. 1496p.
- ARMENGOL, S., SANCHEZ-VILA, X., FOLCH, A. 2014. *An approach to aquifer vulnerability including uncertainty in a spatial random function framework*. *Journal of Hydrology* 517/2014. Elsevier, p. 889 a 900.
- ARMSTRONG, D.; CHESTERS, G. 1968. *Adsorption catalyzed chemical hydrolysis of atrazine*. *Environmental Science & Technology*, v. 2, n. 9, p. 683–689.
- ASSINE, M.L. 1999. Fácies, icnofósseis, paleocorrentes e sistemas deposicionais da Formação Furnas no flanco sudeste da Bacia do Paraná. *Revista Brasileira de Geociências*, 29 (3), p.357-370.
- ASSINE, M. L. 1996. Aspectos da Estratigrafia das Sequências Pré Carboníferas da Bacia do Paraná no Brasil. São Paulo. 207 p. (Tese de Doutorado, Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo).
- ASSINE, M. L., SOARES, P. C., MILANI, E. J., 1994. Sequências Tectono-Sedimentares Mesopaleozóicas da Bacia do Paraná, Sul do Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*, V. 24, p. 77 a 89.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. 2007. *NBR 15495-1: Poços de Monitoramento de águas subterrâneas em aquíferos granulares. Parte 1: Projeto e Construção*. Rio de Janeiro, RJ
- BALBINO, L. C., CORDEIRO, L. A. M., PORFÍRIODASILVA, V., MORAES A., MARTÍNEZ, G.B., ALVARENGA, R. C., KICHEL, A. N., FONTANELI, R. S., SANTOS, H. P., FRANCHINI, J. C., GALERANI, P. R. 2011. *Evolução*



tecnológica e arranjos produtivos de sistemas de integração lavoura-pecuária-floresta no Brasil. Pesquisas Agropecuárias Brasileiras, Brasília, v.46, n.10, p i-xii.

- BALBINOT JR., A.A., MORAES, A., VEIGA, M., PELISSARI, A., DIECKOW, J. 2009. Integração lavoura-pecuária: intensificação de uso de áreas agrícolas. Ciência Rural, v.39, n.6, p. 1925 a 1933.
- BARBOSA, L.C.A. 2004. Os pesticidas, o homem e o meio ambiente. Minas Gerais: Ed. UFV. 215p.
- BERGAMASCHI, S. 1999. Análise estratigráfica do Siluro-Devoniano (formações Furnas e Ponta Grossa) da Sub Bacia de Apucarana, Bacia do Paraná, Brasil. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 167p.
- BOGNOLA, I. A.; FASOLO, P. J.; BHERING, S. B.; MARTORANO, L. G. Solos, clima e vegetação da Região de Campos Gerais. 2004 - In: MACHADO, P. L. O. de A.; BERNARDI, A. C. de C.; SILVA, C. A. (Ed.). Agricultura de precisão para o manejo da fertilidade do solo em sistema plantio direto. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2004. p. 57-75.
- BRAIBANTE, M.E.F.; ZAPPE, J.A. 2012. A Química dos Agrotóxicos. Revista Química Nova na Escola, Vol. 34, nº 1. Sociedade Brasileira de Química. São Paulo. SP. p.10-15.
- CERVI, A. C., LINSINGEN, L. V. 2007. A vegetação do Parque Estadual de Vila Velha, município de Ponta Grossa, Paraná, Brasil. Boletim do Museu Botânico Municipal, Curitiba, n. 69, p. 1-52.
- CHRISTOFFOLETI, P.J.; OVEJERO, R.F.L.; CARVALHO, J.C. 2004. Aspectos de resistência de plantas daninhas a herbicidas. 2.ed. Campinas: Associação Brasileira de Ação a Resistência de Plantas aos Herbicidas (HRAC-BR). 100p.
- FEITOSA, F.A.C., FEITOSA, E.C., DEMÉTRIO, JGA. 2008. Hidrogeologia: conceitos e aplicações. 3ª Ed. CPRM, Rio de Janeiro, 812 p.
- FOSTER, S.S.D. 1987. *Fundamental concepts in aquifer vulnerability, pollution risk and protection strategy, in W. van Duijvanbooden and H.G. van Waegeningh (eds.), Vulnerability of Soil and Groundwater to Pollution, Proceedings and Information No. 38 of the International Conference held in the Netherlands, in 1987, TNO Committee on Hydrological Research, Delft, The Netherlands.*
- GARCEZ, L.N.; ALVAREZ, G.A. 1988. Hidrologia. Edgard Blücher, São Paulo, SP. 291p.

- GUIMARÃES, G.B., MELO, M.S., MOCHIUTTI, N.F., 2009. Desafios da Geoconservação nos Campos Gerais do Paraná. *Revista do Instituto de Geociências – USP. Public.esp. São Paulo, SP. v.5, p.47-61.*
- HILDEBRANDT, A., GUILLAMÓN, M., LACORTE, S., TAULER, R., BARCELÓ, D. 2008. *Impact of pesticides used in agriculture and vineyards to surface and groundwater quality (North Spain). Water Research 42 (2008), Elsevier. p.3315-3326.*
- IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. 1983. Folha de Ponta Grossa. Folha SG.22-X-C, MIR-513. Mapa Topográfico, Datum Horizontal SAD69, escala 1:250.000. Rio de Janeiro, RJ.
- LUTNICKA, H.; BOGRAKA, T.; WOSLKA, L. 1999. *Degradation of pyrethroids in an aquatic ecosystem model.* Pergamon, v. 33, n. 16, p. 3441–3446.
- MACEDO, R.L.G. 2000. Princípios Básicos para o manejo sustentável de sistemas agroflorestais. Lavras. UFLA. FAEPE. 157p.
- MELO, M.S.; GIANNINI, P. C. F. 2007. *Sandstone Dissolution Landforms in the Furnas Formation, Southern Brazil. Earth Surface Process and Landforms, v.32, p 2149-2164.*
- MELO, M.S. Aquífero Furnas: urgência na proteção de mananciais subterrâneos em Ponta Grossa, PR. In: Seminário Internacional “Experiências de Agendas 21 - Desafios do Nosso Tempo”. Anais, Curitiba, 2009, 11p. Disponível em: [http://www.eventos.uepg.br/seminariointernacional/agenda21parana/trabalho\\_cientifico/TrabalhoCientifico006.pdf](http://www.eventos.uepg.br/seminariointernacional/agenda21parana/trabalho_cientifico/TrabalhoCientifico006.pdf). Acesso em 19/08/2013.
- MILANI, E.J. et al. 2007, Bacia do Paraná. In Cartas Estratigráficas. Boletim de Geociências da Petrobrás v.15. n.2
- MINEROPAR – Minerais do Paraná/UFPR – Universidade Federal do Paraná. 2007. Relatório Final do Mapa Geológico Folha de Ponta Grossa – Escala 1:100.000. Curitiba, PR.
- MONTAÑO, J. 2001. *Vulnerabilidad de acuíferos em médios fracturados. I Seminario-Taller. Protección de acuíferos frente a lacontaminación: metodología.* Toluca, México.
- PINDER, G.F.; CELIA, M.A. 2006. *Subsurface Hydrology.* John Wiley & Sons, INC. New Jersey, EUA. 468p.
- PORFÍRIO-DA-SILVA V. 2012. Produtividade em Sistema de Integração Lavoura-Pecuária-Floresta no Subtrópico Brasileiro. Tese de Doutorado. Inédito. UFPR. Curitiba, PR. 110p.

- PORFÍRIO-DA-SILVA, V.; FRANCHINI, J. C.; BALBINOT JR, A. A.; SICHIERI, F.; PADULLA, R.; DEBIASI, H.; MARTINS, S. S. 2011. Integração lavoura-pecuária-floresta na Região Noroeste do Paraná. Londrina: Embrapa Soja. 14 p. (Embrapa Soja. Circular Técnica, 86). Disponível em: <<http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/900702/1/CT86VE1.pdf>>.
- ROSA FILHO, F.E.; HINDI, C.E.; BITTENCOURT, A.V.L.; MANTOVANI, L.E.; 2011. Aquíferos do Estado do Paraná. Edição do Autor. Curitiba, PR. 200p.
- ROSA FILHO, F.E.; HINDI, C.E.; BITTENCOURT, A.V.L.; MANTOVANI, L.E.; 2010. As Águas Subterrâneas no Estado do Paraná. Maxi Gráfica. Curitiba, PR. 145p.
- SANTOS, H. G.; BHERING, S. B.; BOGNOLA, I. A.; CURCIO, G. R.; MANZATTO, C. V.; CARVALHO JUNIOR, W.; CHAGAS, C. da S.; AGLIO, M. L. D.; SOUZA, J. S. de. 2008. Distribuição e ocorrência dos solos no estado do Paraná. In: BHERING, S. B.; SANTOS, H. G. dos (Ed.). Mapa de solos do estado do Paraná. Embrapa Solos: Rio de Janeiro: Embrapa Florestas, Colombo, PR. 1 mapa escala 1: 600.000; formato A0. Cap. 2 Contém Mapa de Solos do estado do Paraná, escala 1:600.000. Edição atualizada de acordo com o Sistema de Classificação de Solos, 2.ed.
- SENE, L.; CONVERTI, A.; SECCHI, G. A. R.; SIMÃO, R. de C. G. 2010. *New aspects on Atrazine biodegradation. Brazilian Archives of Biology and Technology*, v. 53, n. 02, p. 487 – 496.  
Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-89132010000200030>
- SIX, J., FELLER, C., DENEFF, K., OGLE, S.M., SÁ, J.C.D.M., ALBRECHT, A. 2002. *Soil organic matter, biota and aggregation in temperate and tropical soils: effects of no-tillage. Agronomie* 22. p. 755-775.
- SOARES, P.C. 1991. Tectônica Sinsedimentar Cíclica na Bacia do Paraná – Controles. Curitiba (Tese para concurso ao cargo de Professor Titular), Departamento de Geologia, Universidade Federal do Paraná, 131 p.
- YANG, L.; ZHAO, Y.-H.; ZHANG, B.-X.; YANG, C.-H.; ZHANG, X. 2005. Isolation and characterization of a chlorpyrifos and 3,5,6-trichloro-2-pyridinol degrading bacterium. *FEMS microbiology letters*, v. 251, n. 1, p. 67–73.
- VENUGOPAL N.V.S., SUMALATHA .B. 2013. *Determination of Chloropyrifos – A New Approach - Advances in Chemical Science*, v. 2, p. 83 – 87.
- ZALÁN, P.V.; MANTOVANI, M.S.M.; QUINTAS, M.C.L. 1999. Contribuição ao Estudo da Evolução Mecânica da Bacia do Paraná. *Revista Brasileira de Geociências*, V. 29, p. 217-226.
- ZALÁN, P.V.; WOLFF, S.; CONCEIÇÃO, J.C.J.; ASTOLFI, M.A.M.; VIEIRA, I.S.; APPI, V.T.; ZANOTTO, O.A. 1987. Tectônica e Sedimentação da Bacia do Paraná. Atas do III Simpósio Sul-Brasileiro de Geologia, Curitiba. V. 1, p. 441-473.