



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS DO MAR
CURSO DE OCEANOGRAFIA**

WERSÂNGELA CUNHA DUAVÍ

**IMPACTO DO USO DE DOMISSANITÁRIOS NO COMBATE A PRAGAS
URBANAS – ESTUDO DE CASO EM MANGUEZAIS DA REGIÃO
METROPOLITANA DE FORTALEZA – CE**

FORTALEZA

2013

WERSÂNGELA CUNHA DUAVÍ

IMPACTO DO USO DE DOMISSANITÁRIOS NO COMBATE A PRAGAS URBANAS –
ESTUDO DE CASO EM MANGUEZAIS DA REGIÃO METROPOLITANA DE
FORTALEZA – CE

Monografia apresentada ao Curso de graduação em Oceanografia do Instituto de Ciências do Mar (LABOMAR) da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Oceanografia.

Orientador: Prof. Dr. Rivelino M. Cavalcante

FORTALEZA

2013

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Rui Simões de Menezes

-
- D945i Duaví, Wersângela Cunha.
Impacto do uso de domissanitários no combate a pragas urbanas: um estudo de caso em manguezais da região metropolitana de Fortaleza – CE / Wersângela Cunha Duaví. – 2013.
46 f. : il. color., enc. ; 30 cm.
- Monografia (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Instituto de Ciências do Mar, Curso de Oceanografia, Fortaleza, 2013.
- Orientação: Prof. Dr. Rivelino Marins Cavalcante.
1. Agrotóxicos - contaminação. 2. Cidades. 3. Manguezais. I. Título.

CDD 610.5

WERSÂNGELA CUNHA DUAVÍ

IMPACTO DO USO DE DOMISSANITÁRIOS NO COMBATE A PRAGAS URBANAS –
ESTUDO DE CASO EM MANGUEZAIS DA REGIÃO METROPOLITANA DE
FORTALEZA – CE

Monografia submetida à Coordenação do
Curso de Oceanografia, da Universidade
Federal do Ceará, como requisito para
obtenção do grau em Oceanografia.

Aprovada em ____/____/____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Rivelino Martins Cavalcante (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Francisco Wagner de Sousa - Membro
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará – IFCE

MSc. Ricristhi Gonçalves de Aguiar Gomes
Secretaria de Saúde do Estado do Ceará – SESA – CE

A Deus.

Aos meus pais, William e Sônia, aos meus irmãos, Samara, Sávio, e Wladia, à minha vó, Luíza, e à minha sobrinha, Ivna.

AGRADECIMENTOS

Aos meus amados pais, William e Sônia, aos meus queridos irmãos, Samara, Sávio e Wladia, e vó, Luíza, pelo amor, paciência e união. Aos meus cunhados, Elvio e Amanda, e minha esperta sobrinha, Ivna.

Ao meu querido orientador, Rivelino Cavalcante, que mais do que professor, é um verdadeiro pai, agradeço desde sempre a oportunidade dada.

Aos meus colegas do Laboratório de Análise de Contaminantes Orgânicos (LACOr), Andrezão, Danielle, Gabrielle, Larisse, Lucas, Márcia, Renan, em especial, à Allyne e Pollyana, pelo companheirismo, pelos momentos de descontração, pela ajuda na realização do presente trabalho.

À professora Lidriana Pinheiro, à Maria Cidrônea e Cibele Lemos do Laboratório de Oceanografia Geológica pelas análises granulométricas.

À professora Oscarina Viana, Cristiane e Daniel do Laboratório de Microbiologia Ambiental e do Pescado pela parceria.

À professora Sandra Tédde e Vicente Faria pelos ensinamentos, paciência e dedicação.

Ao professor Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento e alunos do Laboratório de Análises de Traços (LAT) da UFC pelo apoio técnico.

Ao pessoal do Núcleo de Controle de Vetores, Coordenadoria de Promoção e Proteção à Saúde e da Secretária de Saúde do Estado: Asevedo Quirino, Cláudia Mendonça, Ricristhi Gonçalves, Frota Carneiro, Hibiss Farias, Jane Cris, Risalba Gomes, Lindemberg Caranha, Luís Osvaldo, Fabrício, Zé Maria.

Aos agentes de endemias da Central da UBV, admiráveis guerreiros.

Aos colegas da turma de oceanografia 2009.1 da UFC.

Aos meus amigos, futuros oceanógrafos, Bárbara Paiva, Felipe Facó, Gaia Tavares, Évila Damasceno e Heitor Gentil, pelas horas de conversas engraçadas, trabalhos em equipes, e-mails, nesses quatro anos de curso.

Aos meus amigos Évila, Liana, Gabi, Giullian e Cecília, que mesmo longe estão presentes com pensamentos positivos.

Aos membros da banca examinadora pelas contribuições.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (FUNCAP), pelo apoio financeiro e concessão de bolsa de Iniciação Científica.

"Aqueles que se sentem satisfeitos, sentam-se e nada fazem. Os insatisfeitos são os únicos benfeitores do mundo."

Walter S. Landor

RESUMO

Os agrotóxicos são usados majoritariamente na agropecuária em zonas rurais, porém também são usados no combate de pragas urbanas, em campanhas de saúde pública, em domicílios e em produtos veterinários. Entretanto, esses usos constituem fonte importante de contaminação dos recursos aquáticos dos centros urbanos. O estudo da dinâmica dos agrotóxicos em ambientes aquáticos é essencial para elaboração de planos de remediação dos possíveis impactos causados ao homem, à biota e ao meio ambiente. Os contaminantes orgânicos tendem a ficar retidos em zonas estuarinas devido às suas características físico-químicas (altos valores de K_{ow} , K_{oc} , pressão vapor e constante de Henry, baixa solubilidade em água) e às condições do meio (pH, salinidade, material particulado suspenso, temperatura). Dentre elas se destacam as frações da matéria orgânica, como o carbono negro, ácidos húmicos e fúlvicos, teor de lipídios. Este trabalho teve como objetivo estimar a contaminação do uso de agrotóxicos e domissanitários no controle de pragas urbanas nas regiões fluviestuarinas dos rios Cocó e Ceará localizados na região metropolitana de Fortaleza, Ceará, Brasil. As amostras de sedimentos superficiais foram levadas ao Laboratório de Análise de Contaminantes Orgânicos (LABOMAR/UFC), onde foram feitas análise granulométrica (peneiramento úmido e seco e pipetagem), determinação de teor de matéria orgânica pelo método de Walkley-Balck modificado, extração e quantificação de agrotóxicos por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa. Os pontos de coleta foram classificados, quanto ao tamanho dos grãos, como areia lamosa e areia. Os teores médios de matéria orgânica variaram 0,47 a 9,74 %. Dos cinco agrotóxicos analisados (bendiocarbe, butóxido de piperonila, diflubenzuron, malation e cipermetrina), apenas o malation e cipermetrina foram detectados e quantificados. As concentrações de malation variaram de 0,08 a 0,85 ng.g^{-1} , e as de cipermetrina de 6,58 a 134,45 ng.g^{-1} . Os pontos localizados em zonas estuarinas apresentaram as maiores concentrações, o que corroborou os maiores teores de matéria orgânica. Para a correlação de dados, foi usada a técnica estatística de análise de componente principal que correlacionou deposição da cipermetrina e do malation com a fração fina (silte e argila), mais significativa para este último. O método cromatográfico foi eficiente na detecção e quantificação dos agrotóxicos malation e cipermetrina. Na avaliação dos fatores governantes do transporte dos agrotóxicos e sua correlação com a deposição, foi verificado que a maioria dos agrotóxicos estudados se apresenta ligada à matéria orgânica e à fração silte-argilosa, tanto na zona fluvial como na estuarina.

Palavras-chave: Agrotóxicos urbanos. Zonas estuarinas. Deposição de contaminantes.

ABSTRACT

Pesticides are used mostly in agriculture in rural areas, but are also used in urban pest control, in public health campaigns, in households and veterinary products. However, these uses are an important source of contamination of water resources from urban centers. The study of the dynamics of pesticides in aquatic environments is essential for development of plans for remediation of potential impacts to humans, biota and the environment. Organic contaminants tend to be retained in estuaries due to its physicochemical characteristics (high values of K_{ow} , K_{oc} , vapor pressure and Henry constant, low solubility in water) and environmental conditions (pH, salinity, suspended particulate matter, temperature). Among them stand out fractions of organic matter, such as carbon black, humic and fulvic acids, lipid content. This study aimed to estimate the contamination of pesticide use and household pest control in urban regions estuarine tidal rivers and Coco Ceará located in the metropolitan area of Fortaleza, Ceará, Brazil. Samples of surface sediments were taken to the Laboratory of Organic Contaminants Analysis (LABOMAR / UFC), which were made granulometric analysis (dry and wet sieving and pipetting), determination of organic matter content by the method of Walkley-Balck modified extraction and quantification of pesticides by gas chromatography coupled to mass spectrometry. The collection points were classified as to the size of the grains, such as sand and sand mudflat. The concentration of organic matter ranged from 0.47 to 9.74%. Of the five analyzed pesticides (bendiocarb, piperonyl butoxide, diflubenzuron, malathion and cypermethrin), only malathion and cypermethrin were detected and quantified. The concentrations of malathion ranged from 0.08 to 0.85 ng.g^{-1} , and cypermethrin from 6.58 to 134.45 ng.g^{-1} . The points located in estuarine areas had the highest concentrations, which corroborated the highest levels of organic matter. For the correlation of data was used the statistical technique of principal component analysis to correlate deposition of cypermethrin and malathion with the fine fraction (silt and clay), more significant for the latter. The chromatographic method was efficient in the detection and quantification of pesticide cypermethrin and malathion. In the evaluation of the factors governing the transport of pesticides and their correlation with the deposition, it was found that most of the pesticides studied are bound to organic matter and silt-clay, both in the river and in the estuary.

Keywords: Urban Pesticides. Estuarine zones. Contaminant deposition.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Consumo de malation grau técnico 96 % nos anos 2009 a 2012.	16
Figura 2 – Frequência de princípios ativos em produtos comercializados na RMF.....	16
Figura 3 – Dinâmica de agrotóxicos no meio ambiente.	17
Figura 4 – Localização da área de estudo e dos pontos de coleta.	21
Figura 5 – Fluxograma do procedimento de análise de agrotóxicos em sedimento.....	24
Figura 6 – Equipamentos: rotaevaporador (A), banho ultrassom (B) e centrífuga (C).	26
Figura 7 – Coluna de <i>clean-up</i>	27
Figura 8 – Equipamento CG-EM (Shimadzu – modelo QP2010) em funcionamento no Laboratório de Análises de Traços (LAT/UFC).....	28
Figura 9 – Sobreposição dos cromatogramas do branco e do padrão da curva (500 µg.L ⁻¹). ...	32
Figura 10 – Resultado da análise granulométrica segundo Sheppard.	35
Figura 11 – Somatório das concentrações de agrotóxicos malation e cipermetrina em cada ponto amostral.	36
Figura 12 – Distribuição da concentração do agrotóxico malation em cada ponto amostral...	37
Figura 13 – Mapa da incidência de dengue por bairros da RMF em 2011.....	38
Figura 14 – Distribuição da concentração do agrotóxico cipermetrina em cada ponto amostral.	39
Figura 15 – Variância dos fatores de correlação.	41
Figura 16 - Fatores e variáveis analisadas por ACP.....	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Constante eluotrópica e índice de polaridade dos solventes.....	27
Tabela 2 – Identificação dos analitos de interesse.....	28
Tabela 3 – Condições de operação do equipamento CG-EM.....	29
Tabela 4 – Parâmetros para determinação da linearidade do método.	33
Tabela 5 – Dados de estimativa da linearidade por meio dos LD e LQ.....	33
Tabela 6 – Dados de estimativa da precisão por meio da repetibilidade do padrão interno. ...	34
Tabela 7 – Teores de MO por ponto amostral.....	36
Tabela 8 – Propriedades físico-químicas dos agrotóxicos estudados.....	37

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	19
	2.1 Objetivo Geral.....	19
	2.2 Objetivos Específicos	19
3	ÁREA DE ESTUDO	20
4	MATERIAL E MÉTODOS	21
	4.1 Amostragens	21
	4.2 Preparação das amostras	22
	4.3 Determinação do teor Carbono Orgânico (CO) e de Matéria Orgânica (MO) ..	22
	4.4 Granulometria.....	23
	4.4.1 <i>Peneiramento úmido e pipetagem</i>	23
	4.4.2 <i>Peneiramento seco</i>	23
	4.5 Determinação de domissanitários em sedimento	24
	4.5.1 <i>Reagentes e soluções</i>	25
	4.5.2 <i>Técnica de extração</i>	25
	4.5.3 <i>Procedimento de clean-up</i>	26
	4.5.4 <i>Determinação dos analitos de interesse</i>	27
	4.5.5 <i>Quantificação dos analitos de interesse</i>	29
	4.5.6 <i>Validação do método cromatográfico</i>	29
	4.5.7 <i>Controle de qualidade</i>	30
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
	5.1 Parâmetros de validação	32
	5.1.1 <i>Seletividade</i>	32
	5.1.2 <i>Linearidade</i>	32
	5.1.3 <i>Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ)</i>	33
	5.1.4 <i>Fidelidade</i>	33
	5.2 Recuperação do padrão <i>surrogate</i>	34

5.3	Granulometria.....	34
5.4	Matéria orgânica.....	35
5.5	Distribuição de agrotóxicos nos rios Cocó e Ceará.....	36
5.6	Forma de deposição dos agrotóxicos	40
6	CONCLUSÃO.....	42
	REFERÊNCIAS	43

1 INTRODUÇÃO

As pragas ou pestes urbanas são espécies que infestam ambientes urbanos podendo causar agravos à saúde, bem como prejuízos econômicos (BRASIL, 2000). O crescimento desordenado dos grandes centros urbanos oferece condições favoráveis ao aparecimento de pragas, dentre essas condições estão: a introdução de espécies exóticas, a ausência de competidores, predadores, parasitas e patógenos, e a disponibilidade e abundância de abrigo e alimentos (ALVES FILHO, 2002).

Dentre as espécies indesejáveis, também chamados de animais sinantrópicos, nesses ambientes encontram-se os representantes dos táxons: artrópodes (abelha, aranha, barata, carrapato, cupim, escorpião, formiga, marimbondo, mosca, mosquito, taturana, vespa, pulga), moluscos (caramujo), anelídeos (lacraia ou centopeia), vertebrados (morcego, pombo, rato); além de pragas fúngicas e microbianas e ervas daninhas (PAPINI *et al.*, 2009).

Além dos problemas relacionados à economia, algumas pragas causam prejuízos à saúde pública, pois muitas estão relacionadas ou atuam como agentes etiológicos ou vetores de transmissão de doenças humanas importantes, podendo contribuir para o surgimento de endemias, epidemias e pandemias (PAPINI *et al.*, 2009; OMS, 1988). No Brasil, para o controle desses vetores de doenças, opta-se, preferencialmente, pelo uso de produtos químicos (domissanitários) nas campanhas sanitárias, sendo os controles físico e biológico, utilizados em menor escala (CÂMARA NETO, 2000; LONDRES, 2011).

Uma das desvantagens do emprego de domissanitários é a seleção de populações resistentes aos produtos aplicados, sendo necessário o aumento das doses aplicadas ou a mudança dos princípios ativos utilizados (ABRASCO, 2012; LONDRES, 2011). Outra desvantagem é a ação inespecífica destes compostos, que a princípio deveriam atingir somente as pragas, porém exercem efeitos danosos sobre diversas espécies, incluindo o homem e outros seres vivos, além de contaminar o ambiente urbano (PAPINI *et al.*, 2009; PERES; MOREIRA, 2003; OMS, 1988).

Os saneantes domissanitários são definidos, segundo a lei 6.360/1976, como:

Substâncias ou preparações destinadas à higienização, desinfecção ou desinfestação domiciliar, em ambientes coletivos e/ou públicos, em lugares de uso comum e no tratamento da água compreendendo:

a) *inseticidas - destinados ao combate, à prevenção e ao controle dos insetos em habitações, recintos e lugares de uso público e suas cercanias;*

- b) *raticidas - destinados ao combate a ratos, camundongos e outros roedores, em domicílios, embarcações, recintos e lugares de uso público, contendo substâncias ativas, isoladas ou em associação, que não ofereçam risco à vida ou à saúde do homem e dos animais úteis de sangue quente, quando aplicados em conformidade com as recomendações contidas em sua apresentação;*
- c) *desinfetantes - destinados a destruir, indiscriminada ou seletivamente, microrganismos, quando aplicados em objetos inanimados ou ambientes;*
- d) *detergentes - destinados a dissolver gorduras e à higiene de recipientes e vasilhas, e a aplicações de uso doméstico.*

Por outro lado, segundo a lei 7.802/1989, os agrotóxicos são definidos, como:

- a) *Os produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados aos setores de produção, no armazenamento e no beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora e fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos;*
- b) *Substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento.*

Dependendo do grupo de interesse envolvido no uso desses produtos químicos, os agrotóxicos podem receber diferentes nomenclaturas: defensivos agrícolas, pesticidas, praguicidas, remédios de planta, veneno.

Os agrotóxicos podem ser classificados quanto às pragas alvo: rodenticidas, bactericidas, herbicidas, fungicidas, acaricidas, moluscicida, nematicida e inseticida; quanto aos grupos químicos: inorgânicos ou minerais, orgânico-vegetais e orgânico-sintéticos e em relação à toxicologia (FUNASA, 2001).

No Brasil, os inseticidas mais usados para controle de vetores são os pertencentes aos grupos químicos dos organoclorados, organofosforados, carbamatos e piretróides (FUNASA, 2001). Atualmente, estão sendo incluídos os inseticidas reguladores de crescimento dos insetos-IGR (*Insect Growth Regulators*). Os praguicidas da saúde pública diferem dos usados na agricultura quanto à formulação e à quantidade de grupos disponíveis, e devem seguir as recomendações, normas técnicas e operacionais do grupo de especialistas da Organização Mundial de Saúde (OMS), conforme descrito no documento *Chemical Methods for the*

Control of Vectors and Pests of Public Health Importance (WHO/ CTD/ WHOPEs, 1997), que preconiza os princípios ativos desses produtos e recomenda as doses para os vários tipos de tratamento disponíveis (BARRETO, 2005; BRASIL, 2009).

Além do uso de domissanitários para o controle de endemias, há ainda os produtos de uso doméstico. Apesar da legislação brasileira diferenciá-los dos produtos de uso na agropecuária, os mesmos são comercializados livremente, causando na população uma falsa ideia de segurança (ABRASCO, 2012; CÂMARA NETO, 2000; LONDRES, 2011).

A concessão do certificado de registro de agrotóxicos e afins é realizada, desde que sejam atendidas as diretrizes e exigências estabelecidas, pelos três órgãos: Ministério da Agricultura, Pecuária e do Abastecimento (MAPA); Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA).

O MAPA registra produtos agrícolas de florestas plantadas e de pastagens, ou seja, realiza a avaliação de eficácia agrônômica. A ANVISA executa a avaliação e classificação toxicológica e registro dos produtos destinados ao uso em ambientes urbanos, industriais, domiciliares, públicos ou coletivos, ao tratamento de água e ao uso em campanhas de saúde pública, e o IBAMA avalia e classifica o potencial de periculosidade ambiental, registrando produtos destinados ao uso em ambientes hídricos, proteção de florestas nativas e outros ecossistemas (LONDRES, 2011; RIBAS; MATSUMURA, 2009; RIBEIRO, 2008). Dessa forma, os produtos domissanitários não são classificados e fiscalizados como agrotóxicos.

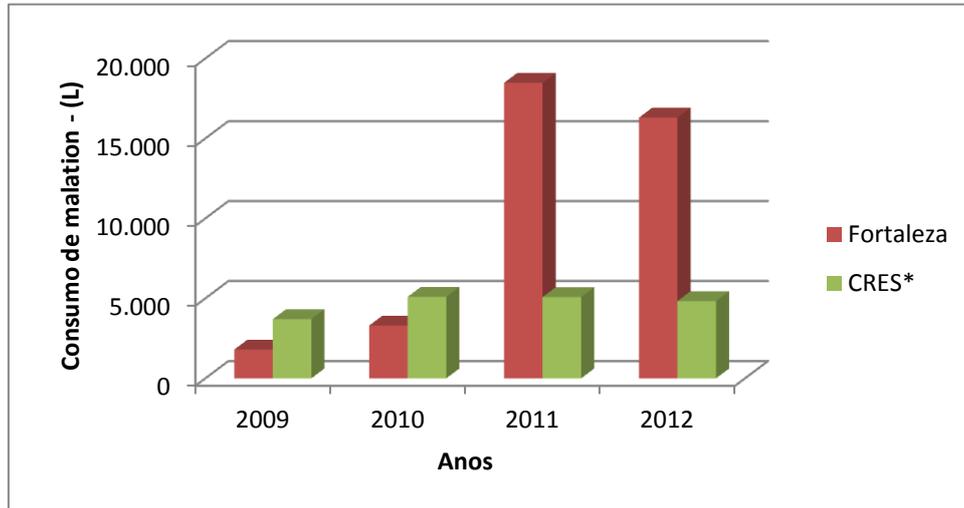
Apesar de serem fonte de contaminação, a legislação brasileira não apresenta limites para concentrações de agrotóxicos em sedimentos e solos, apenas são reconhecidos valores máximos permitidos para água por padrões de potabilidade e de qualidade ambiental (BRASIL, 2004) e resíduos de agrotóxicos em alimentos.

Segundo o Núcleo de Controle de Vetores da Secretaria da Saúde do Estado do Ceará (NUVET/SESA-CE), os praguicidas que foram e são usados nos programas de controle de vetores são: malation, deltametrina, alfacipermetrina, temefós (Abate[®]), novaluron, diflubenzuron, piriza, bendiocarbe, niclosamida (Bayluscid) e fenitrothion.

No Ceará, dentre as doenças transmitidas por vetores, a dengue apresenta os maiores casos de infecção. Os primeiros casos foram registrados em 1986 e desde que foi notificada pela primeira vez, a dengue tem se manifestado de forma endêmica, sendo que os anos de 1987, 1994, 2001, 2008 e 2011 foram registradas epidemias, tendo esse último ano o total de 56.714 de casos registrados (SESA/CE, 2012).

Nos últimos quatro anos, se intensificou o uso de inseticida malation (Figura 1), o qual é utilizado no equipamento nebulizador acoplado a veículos (fumacê) para controle de endemias. Isso se deve ao aumento nos surtos de dengue no Estado do Ceará.

Figura 1 – Consumo de malation grau técnico 96 % nos anos 2009 a 2012.

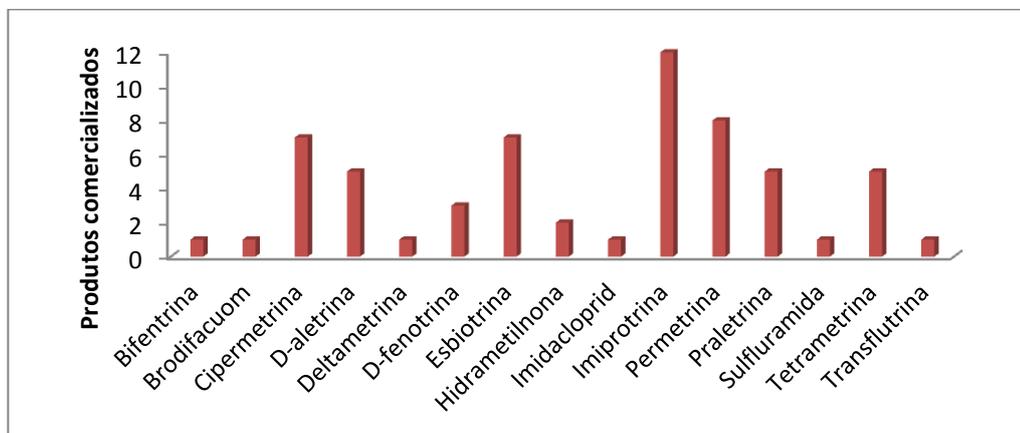


Fonte: NUVET/SESA (2012).

*CRES: Coordenadorias Regionais de Saúde

Os domissanitários de uso doméstico constituem outra fonte de contaminação dos ambientes urbanos devido à facilidade de aquisição e à forma de aplicação desses produtos. Um levantamento de domissanitários comercializados em supermercados da região metropolitana de Fortaleza (RMF) no ano 2012 realizado, neste trabalho, mostrou que os principais grupos químicos são as piretrinas e os piretróides (Figura 2).

Figura 2 – Frequência de princípios ativos em produtos comercializados na RMF.



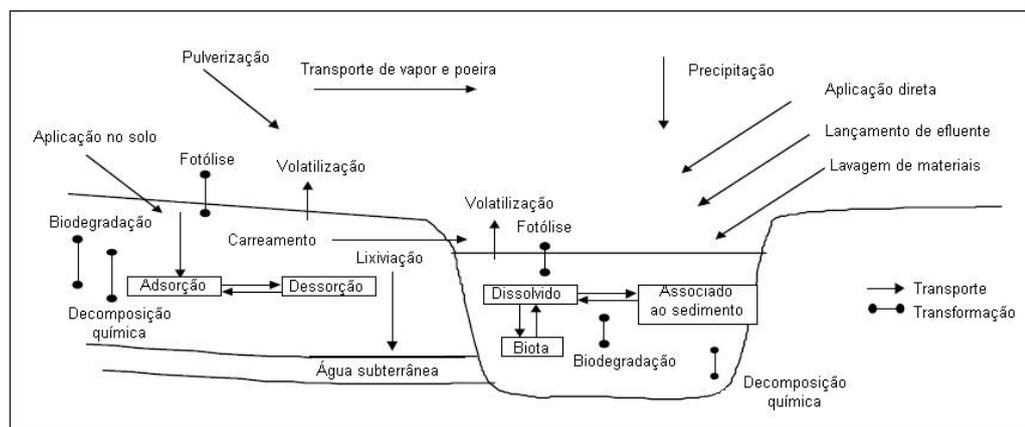
Fonte: o autor.

Estimativas indicam que menos de 0,1% dos agrotóxicos efetivamente aplicados alcançam as pragas, ou seja, 99,9% têm potencial para se deslocar para outros compartimentos ambientais (SABIK et al., 2000), podendo resultar em efeitos adversos à saúde humana e ao ambiente (ARIAS-ESTÉVEZ et al., 2008; RIBEIRO, 2008).

A determinação do transporte e destino dos agrotóxicos depende das propriedades físico-químicas desses produtos, assim como da frequência de uso, do modo de aplicação, das características bióticas e abióticas do ambiente e condições climáticas (RIBAS e MATSUMURA, 2009).

Os agrotóxicos podem se deslocar pelos compartimentos ambientais por meio dos processos de transferências (deriva física, volatilização, lixiviação e erosão), degradação (fotoquímica, microbiana, química) e retenção (adsorção e absorção) (Figura 3).

Figura 3 – Dinâmica de agrotóxicos no meio ambiente.



Fonte: adaptado de DORES E LAMONICA-FREIRE, 1999.

Esses processos estão diretamente ligados à mobilidade dos agrotóxicos em sedimento e sua transferência para os outros compartimentos. Entretanto, os mecanismos e cinética de sorção e dessorção são fundamentais para entender o comportamento dos agrotóxicos nos ambientes aquáticos (ARIAS-ESTÉVEZ et al., 2008).

Os estuários são áreas de transição entre o oceano e o continente. Eles servem de berçário e desenvolvimento de muitas comunidades biológicas, de habitat natural de aves, mamíferos e peixes, de fonte de nutrientes, de rota migratória de aves e peixes e são fundamentais no desenvolvimento urbano, social e econômico das cidades que os circundam. Por outro lado, esses ambientes apresentam características propícias à retenção de poluentes e contaminantes de atividades antrópicas, tais como os agrotóxicos.

Os agrotóxicos alcançam as zonas estuarinas por meio de transporte e deposição dos sedimentos das bacias de drenagens dos rios. Os fatores que governam a retenção de contaminantes em estuários estão ligados, principalmente, às frações da matéria orgânica (carbono negro, ácidos húmicos e fúlvicos, teor de lipídios). Os agrotóxicos podem estar na fração aquosa dissolvida, associados à matéria orgânica dissolvida e ficar disponíveis na coluna d'água, ou ao material particulado suspenso e sedimentar, degradando a qualidade ambiental desse ecossistema (ARIAS-ESTÉVEZ *et al.*, 2008; HUNG *et al.*, 2007; SOUZA *et al.*, 2008; TREMBLAY *et al.*, 2005).

Nas zonas equatorial e tropical, estas áreas encontram-se associadas ao ecossistema manguezal, que por estarem próximos a grandes centros urbanos, recebem intenso aporte de substâncias de origem antrópica.

Os manguezais são ecossistemas de transição entre o ambiente marinho e o terrestre, associado às margens de baías, enseadas, barras, desembocaduras de rios, lagunas e reentrâncias costeiras, onde há encontro de águas do rio com as do mar (estuário). Neste estudo, as áreas de manguezais dos rios Cocó e Ceará foram escolhidas por se localizarem no centro urbano da cidade de Fortaleza-CE e por serem locais de deposição sedimentar e ricos em matéria orgânica.

Apesar de serem utilizados há pouco mais de meio século para controle de pragas e doenças nas lavouras, a maioria dos trabalhos está associada à saúde dos trabalhadores, à resistência dos organismos-alvo e à quantificação dos agrotóxicos em ambientes aquáticos e alimentos.

Entretanto, os agrotóxicos usados no combate a pragas urbanas ainda não são reconhecidos como fontes de contaminação de zonas estuarinas das grandes metrópoles. Em geral, essas zonas constituem regiões de importância econômica, social e ambiental.

Em virtude da escassez de trabalhos sobre a dinâmica de domissanitários usados em programas de saúde pública e em domicílios, principalmente em zonas urbanas de regiões costeiras tropicais, há a necessidade de pesquisas para melhor compreender o comportamento e o efeito dessas substâncias na costa brasileira.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Quantificar a contaminação do uso de domissanitários no controle de pragas urbanas nas regiões fluvioestuarinas dos rios Cocó e Ceará localizados na região metropolitana de Fortaleza (RMF).

2.2 Objetivos Específicos

- Validar o método cromatográfico;
- Determinar os níveis de domissanitários (agrotóxicos) em sedimentos das regiões fluvioestuarinas dos rios Cocó e Ceará;
- Caracterizar o sedimento das regiões fluvioestuarinas dos rios Cocó e Ceará;
- Estimar a forma de deposição dos domissanitários (agrotóxicos) nas regiões fluvioestuarinas dos rios Cocó e Ceará.

3 ÁREA DE ESTUDO

A bacia do rio Cocó faz parte do sistema Cocó/Coaçu e, de acordo com o Decreto n° 15.274/1982, é dividida em seis sub-bacias, das quais se destacam três. A primeira, com uma área de 91,3 km² corresponde à parte superior do rio, controlada pelo açude Gavião; a segunda engloba tanto a área a jusante do açude, drenada pelo próprio Cocó, como aquela drenada pelo riacho Lameirão com uma área de 230,2 km²; e a terceira compreendendo as áreas drenadas pelo rio Cocó e seu afluente rio Coaçu, com 195,7 km² (COGERH, 2010).

A nascente do rio Cocó está localizada na vertente oriental da serra da Aratanha, município de Pacatuba/CE, e sua bacia hidrográfica drena uma área de, aproximadamente, 517,2 km², abrangendo parte dos municípios de Pacatuba (169,2 km²), Maracanaú (55,4 km²), Aquiraz (76,3 km²) e Fortaleza (216 km²) (COGERH, 2010).

O curso do rio Cocó tem cerca de 45 km de extensão. Recebe em seu trecho final o rio Coaçu, seu principal afluente, e deságua no Atlântico, na praia do Clube Caça e Pesca, limite entre os municípios de Fortaleza e Eusébio. Neste último trecho, o rio Cocó sofre a influência das marés, que avançam até 13 km de sua foz, mantendo regime de escoamento perene e formando um estuário alongado e estreito, composto por 210 ha de manguezais (COGERH, 2010; SOBRINHO, 2008).

A bacia do rio Ceará faz parte do sistema Ceará/Maranguape e drena uma área de 555,9 km², se desenvolvendo no sentido sudoeste-norte ao longo de 52,5 km. A nascente se localiza na serra de Maranguape na junção dos riachos Jandaíra e Bom Princípio. O estuário do rio Ceará está localizado entre os municípios de Fortaleza e Caucaia, apresenta fluviometria semi-perene e é formado pela junção dos rios Ceará e Maranguapinho. A sua desembocadura sofre influência das marés e possui uma área de manguezal de 640 ha (COGERH, 2010).

4 MATERIAL E MÉTODOS

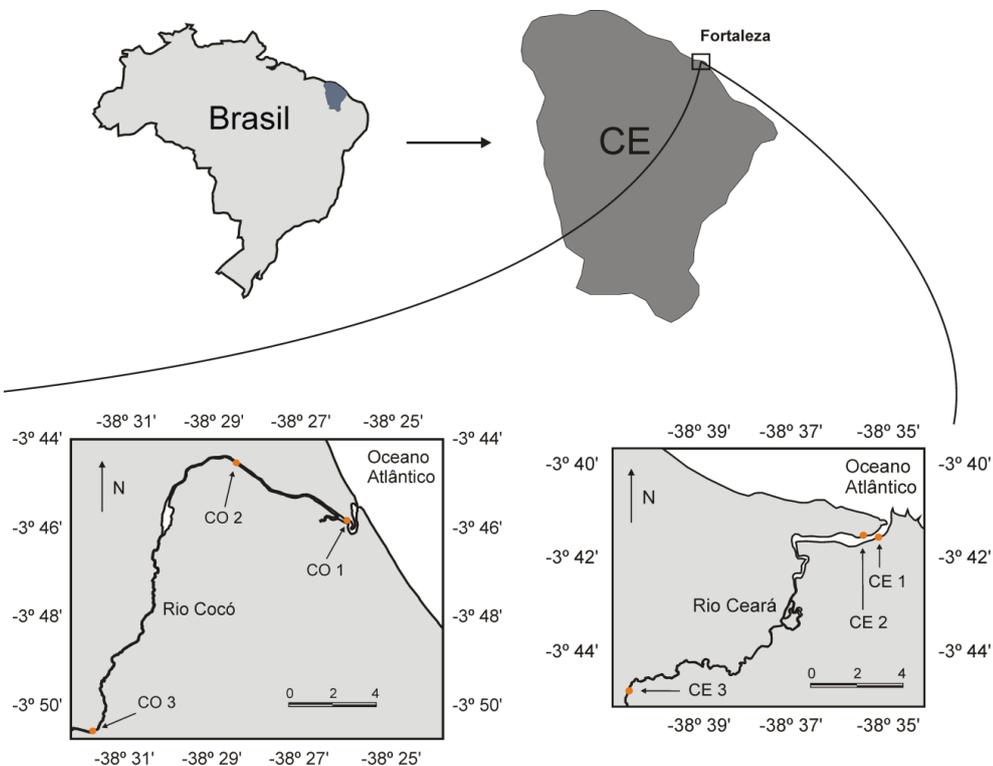
Os estudos deste trabalho foram divididos em duas partes. A primeira consistiu na coleta de sedimentos superficiais (rios Ceará e Cocó) através de métodos específicos, e a segunda consistiu no tratamento de dados e amostras em laboratório.

4.1 Amostragens

As amostras de sedimento superficial foram coletadas nos dias 6 e 30 de novembro de 2012, em recipientes de alumínio, inertes ao analito de interesse, vedadas com saco plástico, etiquetadas e acondicionadas em isopor com gelo para conservação até a chegada ao laboratório.

Em cada rio (Cocó e Ceará), foram selecionados três pontos amostrais, distribuídos em um ponto na zona estuarina (CO 1 e CE 1), outro em área de manguezal (CO 2 e CE 2) e o último numa área mais afastada da RMF (CO 3 e CE 3) (Figura 4).

Figura 4 – Localização da área de estudo e dos pontos de coleta.



Fonte: o autor.

4.2 Preparação das amostras

As amostras foram subdivididas, sendo uma parte seca em estufa (Medicate MD 12) a 65 °C, para a determinação granulométrica, e outra liofilizada a -33 °C e a 760 torr (Liofilizador Edwards do Brasil), para a determinação do teor de carbono orgânico e extração dos agrotóxicos. O tempo da liofilização variou com o volume de amostra colocado nos balões e com as características de cada solo. Em seguida, as amostras foram passadas em peneiras com abertura de 2 mm para a retirada do material grosseiro.

4.3 Determinação do teor Carbono Orgânico (CO) e de Matéria Orgânica (MO)

A determinação do teor de CO foi descrita por Camargo *et al.*, 2009. O método é conhecido por Walkley-Balck modificado e consiste na oxidação da MO do sedimento com solução de dicromato de potássio ($K_2CR_2O_7$) em presença de ácido sulfúrico (H_2SO_4), utilizando como catalisador da oxirredução o calor despreendido na diluição do H_2SO_4 e titulação do excesso de dicromato com sulfato ferroso amoniacal (SFA – $FeSO_4(NH_4)_2SO_4.6H_2O$).

Foram adicionados 10 mL da solução de $K_2CR_2O_7$ 0,5 M e 20 mL de H_2SO_4 concentrado a um grama da amostra liofilizada, em triplicata. Depois essa mistura foi aquecida a 50 °C por 5 min. Após 30 min, adicionaram-se 200 mL de água destilada, 10 mL de ácido ortofosfórico (H_3PO_4) concentrado e 1 mL de indicador difenilamina ($C_{12}H_{11}N$) 1 %. Finalmente, a amostra foi titulada com a solução de SFA 0,25 M, até a mudança de cor de azul para verde. O mesmo procedimento foi realizado para três brancos.

O teor de determinação de CO foi calculado pela equação 1:

$$\%C = \frac{[10 - (\frac{V_2 \times 10}{V_1})] \times 0,4}{p} \quad (1)$$

Onde:

V_1 : volume de SFA gasto na titulação do branco em mL;

V_2 : volume de SFA gasto na titulação da amostra em mL;

p: peso da amostra em g.

O teor de MO foi calculado pela equação 2:

$$\%MO = \%C \times 1,725 \quad (2)$$

4.4 Granulometria

A análise granulométrica foi realizada como sugerida por Suguio (1973). A preparação da amostra foi feita inicialmente em estufa a 65 °C, para retirada total da umidade, e em seguida foi realizado o destorroamento com o auxílio de pistilo e almofariz.

Após a secagem, esfriamento e homogeneização da amostra, por meio de quarteamento, para garantir igual representatividade do material analisado, pesou-se uma alíquota de 100 g. Em seguida, foi realizado o peneiramento úmido e seco para separação das frações granulométricas.

4.4.1 *Peneiramento úmido e pipetagem*

O peneiramento úmido tem como objetivo separar a fração silte-argilosa (teor de finos) do restante da amostra. Essa separação ocorre na lavagem da amostra (100 g) sob filete de água em peneira de malha 0,062 mm até que a água não esteja mais turva. O material de granulometria maior, retido na peneira, foi levado à estufa.

Os grãos inferiores a 0,062 mm de diâmetro foram recolhidos em baldes e reservados para precipitação. O excesso de água foi retirado com um sifão, com cuidado para não perturbar o sedimento depositado no fundo, para não haver perdas do material.

Em seguida, o sedimento foi transferido para uma proveta de 1000 mL com o auxílio de uma pisseta. Adicionaram-se 0,67 g de oxalato de sódio ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) para evitar floculação, o volume foi completado com água e a mistura homogeneizada com o auxílio de um bastão. A pipetagem foi realizada nos tempos 0:00'58", 0:03'52", 0:07'44", 0:31'00" e 2:03'00", sendo os dois primeiros coletados a 20 cm abaixo da cota de 1000 mL da proveta e os outros três a 10 cm. Os depósitos com o material pipetado foram secos em estufa e depois pesados. O peso do sedimento foi calculado pela diferença entre o peso do béquer com sedimento e o peso do béquer vazio.

4.4.2 *Peneiramento seco*

O peneiramento seco foi realizado com a fração retida no peneiramento úmido. A fração arenosa foi separada e levada à estufa a 65 °C para secar. O conjunto de peneiras foi

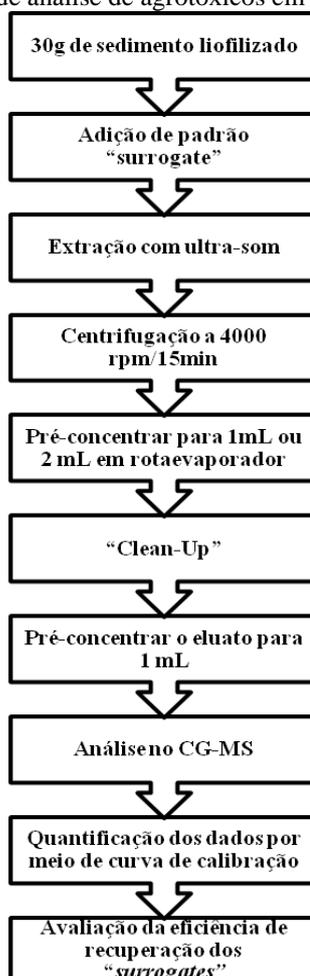
levado para o agitador eletromagnético (Bertel) por 10 min, em seguida a fração contida em cada peneira, foi retirada e pesada e os valores foram anotados.

Os dados obtidos foram tratados estatisticamente no programa ANASED 5.0i criado pelo Laboratório de Geologia Marinha e Aplicada da UFC no qual foram determinados os teores de fração arenosa e fina.

4.5 Determinação de domissanitários em sedimento

A determinação dos domissanitários em sedimento foi baseado no protocolo descrito e validado por Cavalcante *et al.* (2008). Por se tratar de uma matriz ambiental complexa, a escolha dos tipos e quantidades de solventes usados na técnica de extração e no procedimento de *clean-up* foi baseada nas propriedades físico-químicas dos agrotóxicos estudados, que ao serem separados da amostra, foram quantificados por cromatógrafo gasosa acoplado ao espectrômetro de massas (CG-EM) (Figura 5).

Figura 5 – Fluxograma do procedimento de análise de agrotóxicos em sedimento.



Fonte: adaptado de CAVALCANTE *et al.*, 2008.

4.5.1 Reagentes e soluções

Os solventes hexano, acetona, acetato de etila e dicloro-metano (DCM) usados na etapa de extração, *clean-up* e no preparo das soluções padrões são da marca TEDIA grau HPLC. Os agrotóxicos (alfa cipermetrina 20 % m/v, bendiocarbe 80 % p/p, diflubenzuron 25 % p/p e pirisa 1 % p/v), usados como padrões, foram cedidos pela SESA – CE, enquanto o malation foi obtido da AccuStandard[®].

Os padrões *surrogates* (acenafteno deuterado, criseno deuterado, perileno deuterado, naftaleno deuterado e fenantreno deuterado) e o padrão interno (azobenzeno), foram adquiridos da Sigma-Aldrich (USA), apresentando entre 99,5 e 99,9% de pureza. O cobre em pó (Cu) e a alumina foram obtidos da Merck (USA), enquanto o sulfato de sódio anidro (Na₂SO₄) e a sílica gel (70 a 230 mesh) da Vetec.

4.5.2 Técnica de extração

Para a escolha do sistema de solventes de extração, foi levado em consideração a constante eluotrópica (ϵ°) e o índice de polaridade (P°) (CAVALCANTE *et al.*, 2012). A partir de 30 g de sedimento liofilizado, foram adicionados 50 μ L de padrão *surrogate* e a extração ocorreu com auxílio de sonicação (ELMASONIC modelo E 120 H) (Figura 6B) durante 20 min sob temperatura ambiente. A mistura de solventes foi selecionada por faixa decrescente de ϵ° : 30 mL de acetona, 30 mL de acetona e acetato de etila (1:1 v/v), 30 mL acetato de etila, 30 mL de acetato de etila e DCM (1:1 v/v), 30 mL de DCM, 30 mL de DCM e hexano (1:1 v/v) e 30 mL de hexano. O extrato foi recolhido em tubos de Falcon e centrifugados a 4000 rpm por 15 min (centrífuga HermLe modelo Z 360 K) (Figura 6C). O sobrenadante foi recolhido em balão de fundo redondo de 250 mL e rotaevaporado (Rotaevaporador FISATOM 801) (Figura 6A) até aproximadamente 1 mL, para a etapa seguinte.

Antes da construção da coluna de *clean-up*, a sílica gel e a alumina foram ativadas em estufa a 200 °C por 12 h. O Cu foi ativado por lavagem com 40 mL de HCl 0,1 M, sendo o excesso sifonado; em seguida o mesmo foi feito com 40 mL de acetona, e finalmente, armazenado em hexano.

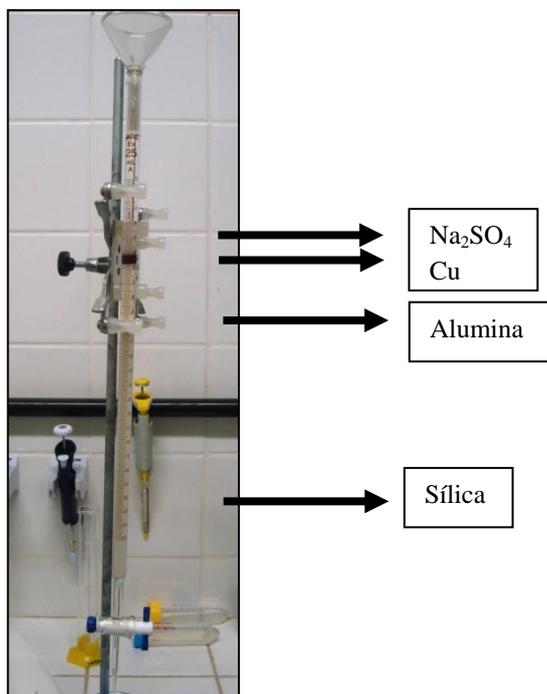
Figura 6 – Equipamentos: rotaevaporador (A), banho ultrassom (B) e centrífuga (C).



Fonte: o autor.

4.5.3 Procedimento de *clean-up*

O procedimento de *clean-up* é usado na “limpeza” da amostra e separação dos constituintes de interesse (CAVALCANTE *et al.*, 2008). O *clean-up* foi realizado utilizando o princípio de cromatografia de adsorção em fase sólida com coluna de vidro aberta (25 cm de altura por 1 cm de diâmetro). A coluna foi preparada a partir de *slurry* de 8 g de sílica gel, seguida de 4 g de alumina em hexano. Em seguida foi colocado 0,5 cm de Cu seguido de 3 cm de Na_2SO_4 (Figura 7).

Figura 7 – Coluna de *clean-up*.

Fonte: o autor.

Após a adição dos extratos oriundos da etapa de extração na coluna, ocorreu a eluição das substâncias de interesse. Foram usadas as misturas eluentes: 20 mL de hexano, 30 mL de hexano e DCM (3:7 v/v) e 30 mL de hexano e acetato de etila (4:6 v/v), as quais eram recolhidas em um balão de 250 mL. A escolha dos solventes e as respectivas quantidades e proporções foram selecionadas pela ϵ° e P° (Tabela 1). Os extratos foram pré-concentrados para um volume de 1 mL até a etapa de identificação e quantificação por CG-EM.

Tabela 1 – Constante eluotrópica e índice de polaridade dos solventes

Solventes	ϵ° em sílica	ϵ° em alumina	P°
Acetato de etila	0,48	0,58	4,4
Acetona	0,53	0,56	5,1
Hexano	0,01	0,01	0,1
DCM	0,30	0,42	3,1

Fonte: <http://macro.lsu.edu/howto/solvents/Polarity%20index.htm> e <http://macro.lsu.edu/HowTo/solvents/Eluotropic%20Values.htm>. Acesso em: 21 abr.2012.

4.5.4 Determinação dos analitos de interesse

Para a determinação dos analitos de interesse, foi utilizado um CG-EM, da marca Shimadzu, modelo QP2010 (Figura 8). A coluna capilar (fase estacionária) usada na

separação dos analitos de interesse foi obtida da J&W *Scientific* modelo DB-5 (30 m × 0,25 mm i.d × 0,25 µm espessura de filme).

Figura 8 – Equipamento CG-EM (Shimadzu – modelo QP2010) em funcionamento no Laboratório de Análises de Traços (LAT/UFC).



Fonte: o autor.

Inicialmente, foram identificadas as razões carga/massa (r/z) dos espectros de massa do íon principal e íons secundários (fragmentos) por revisão de literatura e pelas bibliotecas do programa do equipamento: NIST05, NIST05s, NIST27 e NIST147. Foi realizada também uma varredura no modo Scan com o intuito de identificar o tempo de retenção de cada composto (Tabela 2).

Tabela 2 – Identificação dos analitos de interesse.

Analitos	MM*	Estrutura molecular	Íon principal (r/z)	Íons secundários (r/z)	TR**(min)
Bendiocarbe	223,23	$C_{11}H_{13}NO_4$	156	126; 166; 223	14,3
Cipermetrina	416,30	$C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$	181	163; 209; 165	29,5-29,7
Diflubenzuron	310,68	$C_{14}H_9ClF_2N_2O_2$	153	310; 141	8,1
Piriza (butóxido de piperonila)	338,44	$C_{19}H_{30}O_5$	176	338; 149	24,8
Malation	330,36	$C_{10}H_{19}O_6PS_2$	125	93; 173; 29	16,2

Fonte: o autor.

*MM: massa molar; **TR: tempo de retenção

A partir da amostra oriunda da etapa de *clean-up*, foram adicionados 10 µL de padrão interno e injetados 2 µL no CG-EM no modo SIM nas condições listadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Condições de operação do equipamento CG-EM

Fase Móvel (Gás de arraste)	Hélio
Vazão na coluna	1,25 mL/min
Pressão na coluna	76 Kpa
Vazão total	4,6 mL/min
Temperatura do injetor	260 °C
Detector	EM
Temperatura do detector	300 °C
Temperatura da interface	300 °C
Temperatura inicial	100 °C
Tempo de corrida	35 min
Temperatura final	300 °C
Volume de injeção	2 µL (manual)
Modo de injeção	<i>Splitless</i>
Modo de detecção (EM)	SIM-SCAN

Fonte: o autor.

4.5.5 *Quantificação dos analitos de interesse*

A quantificação do analitos de interesse foi realizada por uma curva de calibração usando padronização interna. Para a construção da curva de calibração, foi preparada solução estoque de 1000 ppm individual em acetona, hexano ou acetato de etila. A partir de uma solução de trabalho na concentração de 10 ppm, foram feitas diluições necessárias para obtenção dos pontos da curva de calibração da mistura dos analitos estudados (50 ppb, 100 ppb e 500 ppb) em *vials* de 1 mL com acetato de etila, hexano e acetona (1:1:1 v/v) e 10 µL de padrão interno.

4.5.6 *Validação do método cromatográfico*

A validação de métodos analíticos visa garantir a confiabilidade do método escolhido a fim de estabelecer suas características de desempenho e limitações. Os parâmetros usados para validar os resultados obtidos do método cromatográfico deste trabalho foram: seletividade; linearidade; limite de detecção (LD), quantificação (LQ) e fidelidade.

A seletividade, segundo Ribani *et al.* (2004), é a capacidade de avaliar, de forma inequívoca, as substâncias em exame na presença de componentes que podem interferir com a sua determinação em uma amostra complexa. Neste trabalho, a avaliação da seletividade foi realizada por meio da sobreposição dos cromatogramas dos brancos da coluna e do ponto da curva, o que garante que o pico de resposta seja apenas do analito de interesse.

A linearidade corresponde à capacidade do método em fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração da substância em exame, dentro de uma determinada faixa de aplicação e pode ser calculada a partir da equação da regressão linear, determinada pelo método dos mínimos quadrados, conhecida como curva de calibração (INMETRO, 2007; LANÇAS, 2004; RIBANI *et. al.*, 2004).

O LD é a menor quantidade ou concentração do analito presente na amostra que pode ser detectada por meio do método utilizado. O LD pode ser expresso pela equação 3:

$$LD = \frac{3,3 \times DP}{S} \quad (3)$$

Onde:

DP = estimativa do desvio padrão da resposta dos brancos.

S = coeficiente angular da equação da reta.

O LQ é definido, segundo INMETRO (2007), como a menor concentração da substância em exame que pode ser determinada com um nível aceitável de precisão e veracidade, é expresso como concentração do analito na amostra e pode ser calculado pela equação 4.

$$LQ = \frac{10 \times DP}{S} \quad (4)$$

A precisão avalia a dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, em condições definidas (INMETRO, 2007). Neste trabalho a precisão foi expressa a partir do método de repetibilidade da área do pico e do tempo de retenção.

A fidelidade expressa o grau de dispersão entre uma série de medidas obtidas a partir de ensaios múltiplos para uma mesma amostra, podendo ser estabelecida através da repetibilidade e fidelidade intermediária (LANÇAS, 2004). Neste trabalho, a fidelidade foi determinada em termos de precisão a partir da repetibilidade do tempo de retenção (análise qualitativa) e da área do pico (análise quantitativa).

4.5.7 Controle de qualidade

O controle de qualidade do presente trabalho foi realizado a partir do uso de padrões *surrogates*, padrão interno e brancos, bem como rígido protocolo de limpeza do material usado em todas as etapas de determinação dos contaminantes investigados. A fim de eliminar problemas de contaminação, foram feitas provas em branco da coluna e dos solventes usados na etapa de extração.

Os padrões *surrogates* são substâncias que possuem natureza semelhante ao do analito de interesse (especialmente K_{ow} e K_{oc}) de modo que apresente tempo de retenção próximo ao do analito investigado. A recuperação do padrão *surrogate* serve para avaliar a eficiência da técnica de extração, uma vez que o mesmo é adicionado à amostra e aos brancos antes do início da etapa de extração.

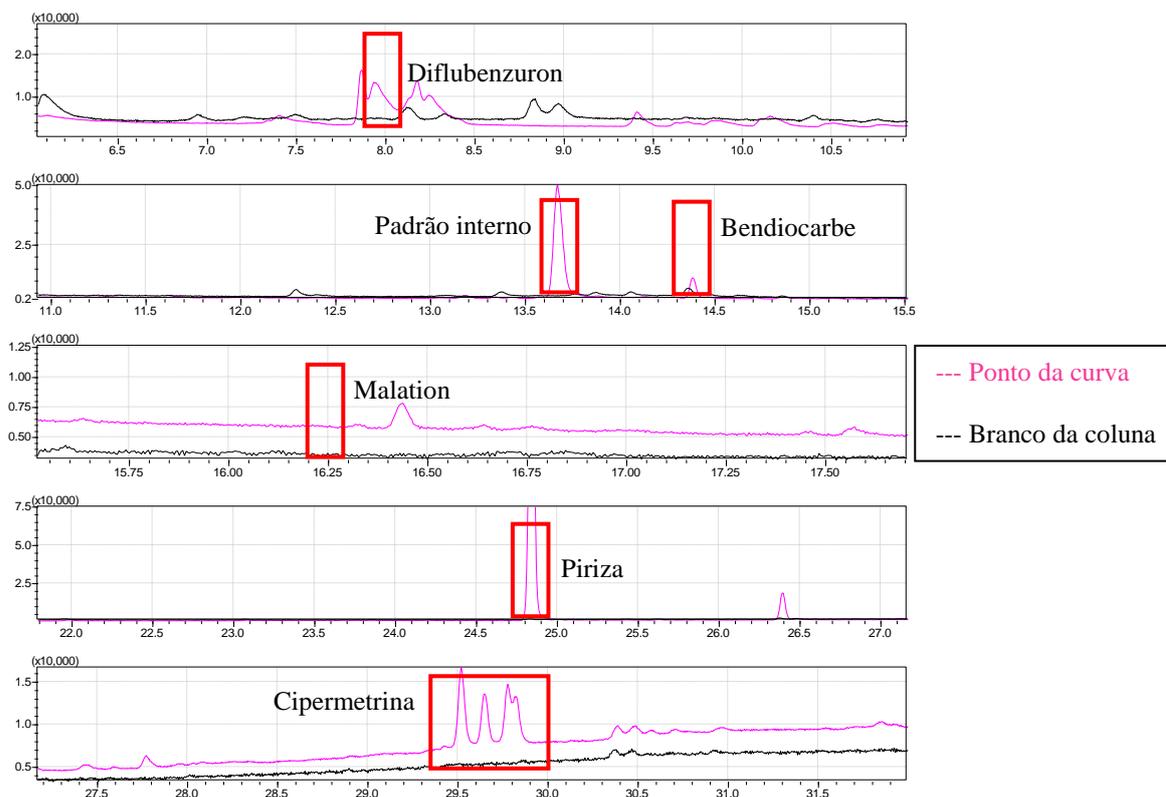
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Parâmetros de validação

5.1.1 Seletividade

Com a sobreposição dos cromatogramas dos brancos da coluna e do ponto da curva, é possível verificar a presença de picos na região do tempo de retenção do analito de interesse em amostras em branco (CAVALCANTE, 2007). Os analitos estudados não apresentaram interferentes, exceto o bendiocarbe que teve pouca interferência (Figura 9).

Figura 9 – Sobreposição dos cromatogramas do branco e do padrão da curva ($500 \mu\text{g.L}^{-1}$).



Fonte: o autor.

5.1.2 Linearidade

O coeficiente de correlação linear (r) é usado para expressar a linearidade. O r calculado para cada agrotóxico estudado atendeu às exigências do INMETRO, que recomenda um valor acima de 0,90 (Tabela 4). Porém, não ficou dentro dos limites indicados pela ANVISA ($r = 0,99$).

Tabela 4 – Parâmetros para determinação da linearidade do método.

Analitos	Linearidade		
	Equação de regressão	Curva de Calibração ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Coefficiente de Correlação - r
Diflubenzuron	$y = 0,0001x + 0,0002$	50 – 500	0,9993
Bendiocarb	$y = 0,0002x + 0,0048$	50 – 500	0,9956
Malation	$y = 0,0394x - 0,1178$	50 – 500	0,9999
Piriza	$y = 0,0088x - 0,1502$	50 – 500	0,9999
Cipermetrina I	$y = 0,0003x + 0,0111$	50 – 500	0,9585
Cipermetrina II	$y = 0,0002x + 0,0037$	50 – 500	0,9869
Cipermetrina III e IV	$y = 0,0004x - 0,0201$	50 – 500	0,9979

Fonte: o autor.

5.1.3 Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ)

Os LDs variaram de 0,0004 a 19,0776 $\mu\text{g.L}^{-1}$ e LQs de 0,0013 a 57,8111 $\mu\text{g.L}^{-1}$ conforme pode ser verificado na tabela 5.

Tabela 5 – Dados de estimativa da linearidade por meio dos LD e LQ.

Analitos	LD ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
Diflubenzuron	19,0776	57,8111
Bendiocarb	3,0126	9,1292
Malation	0,0004	0,0013
Piriza	0,0467	0,1414
Cipermetrina I	0,4443	1,3464
Cipermetrina II	0,9072	2,7491
Cipermetrina III e IV	0,9922	3,0068

Fonte: o autor.

5.1.4 Fidelidade

A tabela 6 apresenta as áreas dos picos e tempos de retenção do padrão interno em diferentes injeções feitas em triplicata. Os valores de CV foram satisfatórios, pois, segundo Lanças (2004), as áreas e os tempos de retenção não ultrapassaram 10 % e 1 %, respectivamente.

Tabela 6 – Dados de estimativa da precisão por meio da repetibilidade do padrão interno.

	Área do Pico			Tempo de retenção (s)		
	136363	304587	331857	13,668	13,713	13,715
	164508	347235	287529	13,672	13,672	13,667
	152630	330878	285877	13,648	13,721	13,68
Média	151167	327566,7	301754,33	13,663	13,702	13,687
Desvio Padrão	14129,42	21515,96	26082,76	0,013	0,026	0,025
C.V* (%)	9,35	6,57	8,64	0,094	0,192	0,181

Fonte: o autor.

*Coeficiente de variação

5.2 Recuperação do padrão *surrogate*

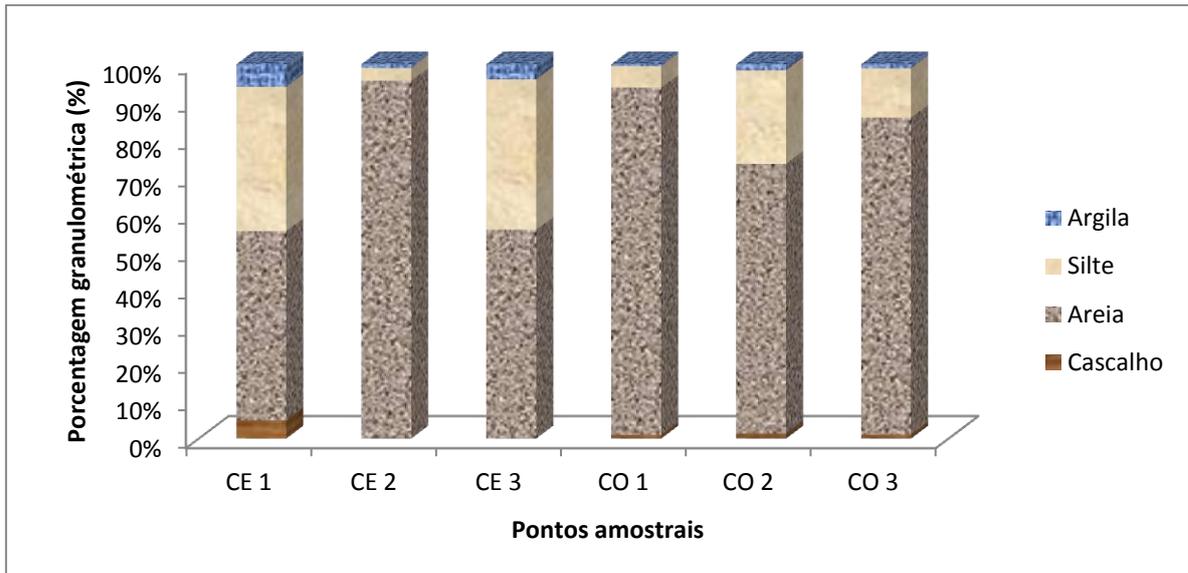
A recuperação (ou fator de recuperação), R , é definida como a proporção da quantidade da substância de interesse, presente ou adicionada na porção analítica do material teste, que é extraída e passível de ser quantificada. Essa fração é denominada de padrão *surrogate*, também conhecido como composto substituto e é definido como um composto ou elemento puro adicionado ao material teste, no qual o comportamento químico e físico é representativo da substância de interesse na forma nativa (RIBANI *et al.*, 2004). Para Ribani *et al.*, 2004, os limites inferiores e superiores para recuperação, sugerida pela literatura e aceita internacionalmente, compreende o intervalo entre 70 a 120%. Para Denoux e Wang (1998), este intervalo é bem aceito entre 40 a 120%, enquanto que USEPA (2007) admite valores entre 30 a 115%. Para Cavalcante *et al.* (2012), o uso de padrão *surrogate* é indispensável, uma vez que auxilia na verificação da eficiência de extração.

No presente trabalho, a recuperação do padrão *surrogate* variou de 40,49 a 93,81 % (média 55,10%), sendo considerado satisfatório para estudos em matrizes complexas como as de sedimento (CAVALCANTE *et al.*, 2012).

5.3 Granulometria

A granulometria realizada no sedimento superficial de cada ponto é mostrada na figura 10. Segundo a classificação de Sheppard (1954), os pontos CE 1, CE 3 e CO 2 foram considerados como areia lamosa, e os pontos CE 2, CO 1 e CO 3 como areia

Figura 10 – Resultado da análise granulométrica segundo Sheppard.



Fonte: o autor.

Estudos mostram que a presença de contaminantes orgânicos está associada a frações da MO, ou fração fina do sedimento (HUNG *et al.*, 2007). Isso se deve ao fato de o material sedimentar agir como adsorventes naturais (geossorvente), ou seja, a sua estrutura porosa possui sítios que permite a sorção dos contaminantes.

5.4 Matéria orgânica

O teor de MO do sedimento representa outro componente importante no transporte e destino dos agrotóxicos em ambientes aquáticos (HUNG *et al.*, 2007). Para cada ponto coletado, os teores de MO foram determinados e tratados estatisticamente (Tabela 7). A maioria dos pontos apresentou teores baixos de MO, com exceção dos pontos CE 1 e CO 2, que apresentaram teores médio e alto de MO, respectivamente. Segundo Tedesco *et al.* (1995), as quantidade de MO são classificadas em: $\leq 2,5\%$ baixo teor de MO; $2,6 \geq 5,0\%$ médio teor de MO e $> 6,0$ alto teor de MO. Os valores de MO deste trabalho foram semelhantes com os determinados por Cavalvante *et al.*(2009) para o rio Cocó e Ceará.

Tabela 7 – Teores de MO por ponto amostral.

Pontos amostrais	Mínimo (%)	Máximo (%)	Média (%)	Desvio padrão	CV*
CE 1	2,59	2,99	2,72	0,23	8,4
CE 2	0,42	0,51	0,47	0,05	10,0
CE 3	0,76	0,87	0,81	0,06	7,0
CO 1	0,71	0,83	0,76	0,07	8,7
CO 2	9,38	10,06	9,74	0,34	3,5
CO 3	0,90	0,97	0,95	0,04	3,9

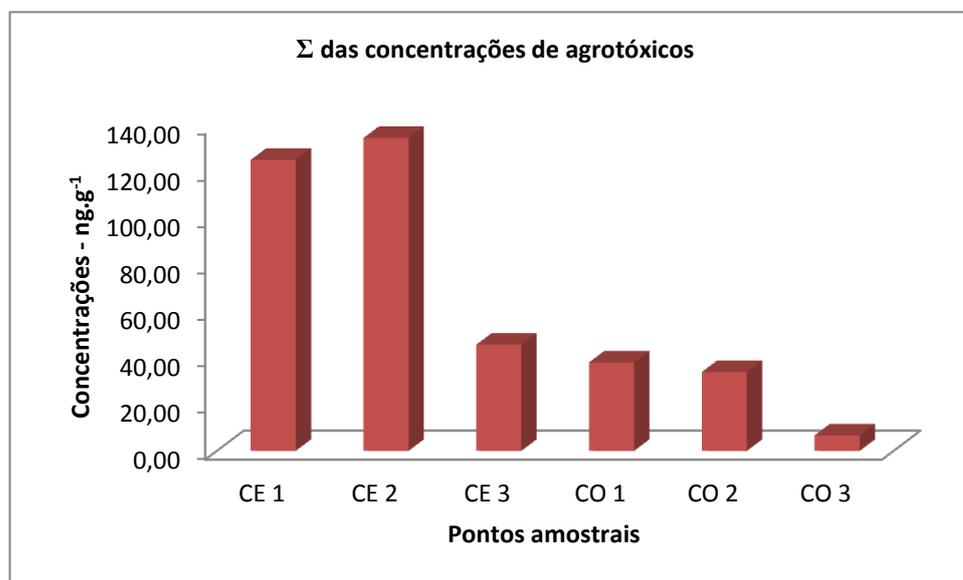
Fonte: o autor.

*CV: coeficiente de variação

5.5 Distribuição de agrotóxicos nos rios Cocó e Ceará

Os níveis de agrotóxicos nos rios Cocó e Ceará variaram de 6,68 a 134,57 ng.g^{-1} . No rio Ceará, o maior nível foi de 134,57 ng.g^{-1} e o menor de 45,67 ng.g^{-1} , que representam, respectivamente, pontos da foz e o mais a montante. O comportamento da concentração do rio Cocó foi semelhante ao do rio Ceará, porém em níveis mais baixos. A maior concentração no rio Cocó foi de 38,04 ng.g^{-1} e a menor de 6,68 ng.g^{-1} (Figura 11).

Figura 11 – Somatório das concentrações de agrotóxicos malation e cipermetrina em cada ponto amostral.



Fonte: o autor.

Essa distribuição era esperada devido às propriedades físico-químicas dos agrotóxicos estudados (Tabela 8) que favorecem processos de sorção pelo conteúdo de carbono orgânico, ou seja, presente em maior quantidade em solos, sedimentos e material suspenso.

Tabela 8 – Propriedades físico-químicas dos agrotóxicos estudados.

Analitos	Koc* (L.kg ⁻¹)	Kow**	Solubilidade (mg.L ⁻¹)	T ^{1/2} solo*** (d)	Pressão de vapor (mPa)	Constante de Henry (Pam ³ .mol ⁻¹)
Cipermetrina	156.250	2,00 X 10 ⁵	0,009	60	0,00023	2,00 X 10 ⁻²
Malation	1.800	5,62 X 10 ²	148	0,17	3,1	1,00X10 ⁻³
Diflubenzuron	-	7,76 X 10 ³	0,08	3	0,00012	4,70 X 10 ⁻⁴
Bendiocarbe	385	5,01 X 10	280	3,5	4,6	4,00 X 10 ³
Piriza	89.125	5,62 X 10 ⁴	14,3	13	2,00 X 10 ⁻²	2,03 X 10 ⁻⁶

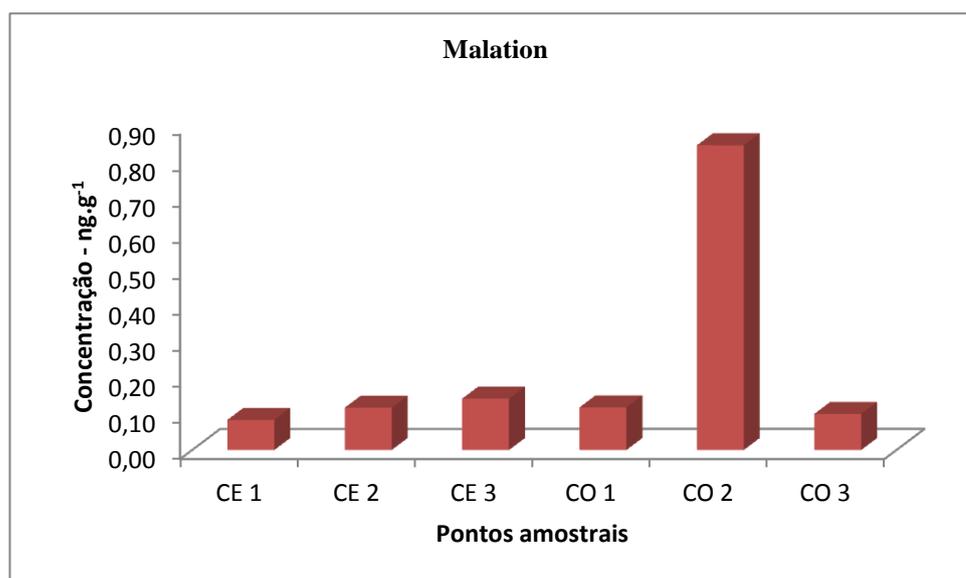
Fonte: Disponível em: <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/>>. Acesso em: 21 jul.2012

*Constante de partição de carbono orgânico; **Constante de partição octanol-água; ***Tempo de meia-vida no solo

Além disso, as mudanças das condições entre ambientes fluviais e oceânicas, zonas estuarinas, como: temperatura, concentração da MO dissolvida e especialmente pH e salinidade, podem afetar a dinâmica dos agrotóxicos, o que torna a variação desses fatores determinante no processo de sorção nos ambientes aquáticos (TREMBLAY *et al.*, 2005). Em geral, as características das zonas estuarinas favorecem a acumulação dos contaminantes orgânicos no material particulado suspenso. Este, por sua vez, se deposita no sedimento de fundo.

A concentração de malation variou de 0,08 a 0,85 ng.g⁻¹ e a média foi de 0,23 ng.g⁻¹. De modo geral, o malation apresentou distribuição homogênea, exceto no ponto CO 2, onde a concentração foi muito superior aos outros pontos (Figura 12).

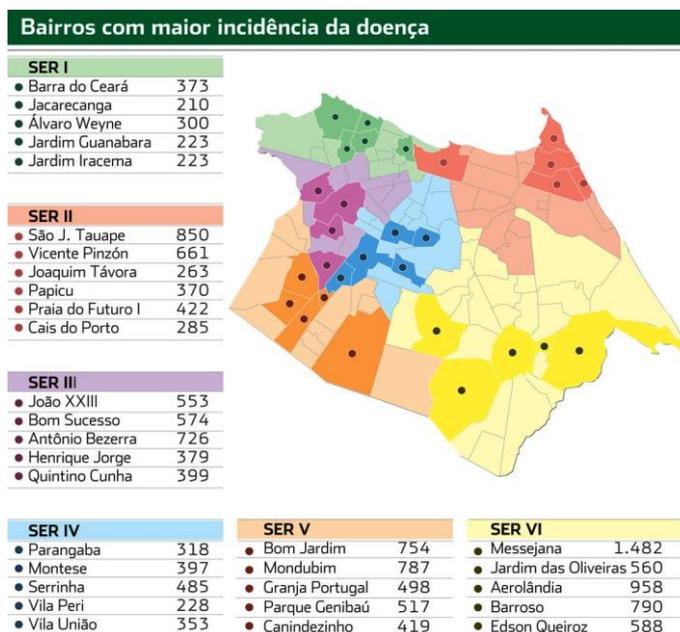
Figura 12 – Distribuição da concentração do agrotóxico malation em cada ponto amostral.



Fonte: o autor.

Apesar do ponto CO 2 não estar localizado em área de grande incidência de casos de dengue, o rio Cocó atravessa bairros com elevado registro de casos, com isso o uso do fumacê nessas regiões é mais intenso (Figura13).

Figura 13 – Mapa da incidência de dengue por bairros da RMF em 2011



Fonte: Diário do nordeste. <http://diariodonordeste.globo.com/materia.asp?codigo=1045986>. Acesso em: 02.jan.2012.

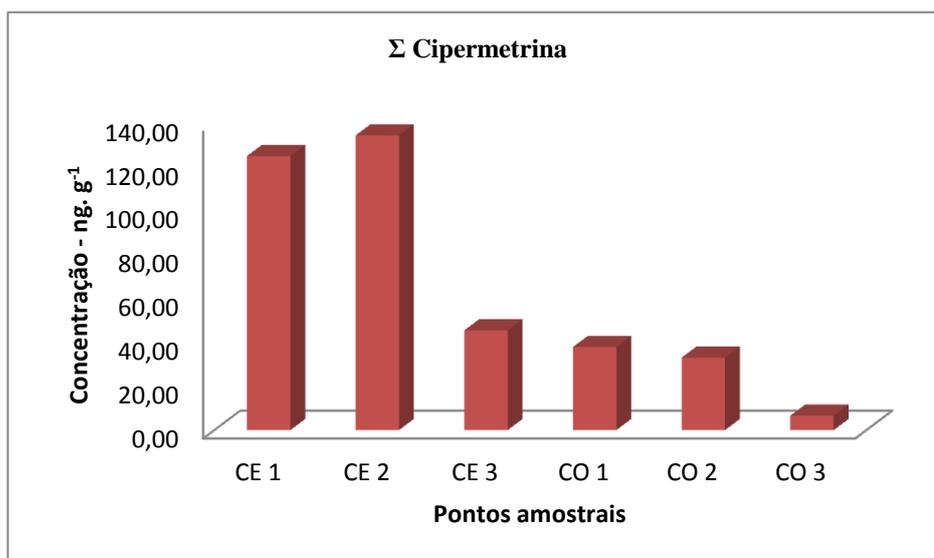
Outra explicação para a alta concentração de malation, especificamente nesse ponto, pode ser justificada pela presença de manguezal. Os manguezais apresentam características que favorecem o acúmulo de contaminantes, como alta produtividade primária, abundância detritica, condições redutoras e elevado teor de carbono orgânico (TAM *et al.*, 2001).

A cipermetrina é um composto que possui oito isômeros óticos, tais como: alfa, beta, teta e zeta cipermetrina. Eles são representados nos cromatogramas como quatro picos seguidos, onde cada pico possui um par de enantiômeros (PÉREZ-FERNÁNDEZ; GARCÍA; MARINA, 2010). Para efeito de cálculo da concentração desse composto, foi considerada a soma de todos os picos, pois, apesar da SESA-CE usar somente a alfa-cipermetrina, as embalagens dos domissanitários não as diferenciam.

A cipermetrina apresentou concentrações bastante superiores em relação às do malation (Figura 14). Isso pode ser explicado por suas propriedades físico-químicas, que propiciam maior hidrofobicidade à cipermetrina, aumentando a sua tendência de estar presente no sedimento (ver Tabela 6). As altas concentrações de cipermetrina em áreas

urbanas podem estar ligadas, principalmente, ao seu uso em venenos domésticos, já que ela é utilizada como princípio ativo de vários domissanitários (ver Figura 2). Além disso, a cipermetrina também é usada em campanhas de saúde pública, porém em menor escala do que o malation.

Figura 14 – Distribuição da concentração do agrotóxico cipermetrina em cada ponto amostral.



Fonte: o autor.

A distribuição do agrotóxico cipermetrina foi semelhante à distribuição do somatório dos agrotóxicos em cada ponto amostral. Este fato demonstra que o comportamento da cipermetrina pode ser explicado pelos mesmos fatores que regem o do somatório, tendo em vista que os valores das concentrações de malation são pequenos quando comparadas com as da cipermetrina.

Os pontos mais a montante (CE 3 e CO 3) tiveram os menores valores de concentração. Dentre os locais de amostragem, os pontos CE 3 e CO 3 são os menos urbanizados, ou seja, sofrem menor pressão das atividades antrópicas. Os demais pontos recebem intensa carga de efluentes domésticos que podem conter esses agrotóxicos, o que explicaria as mais altas concentrações dos pontos CE1, CE2, CO1 e CO2.

A legislação brasileira não apresenta limites para concentrações de agrotóxicos em sedimentos. Em revisão de literatura, praticamente não foram encontrados trabalhos que quantificassem os agrotóxicos na matriz ambiental desse estudo. Para efeito de comparação, foi usado o trabalho publicado por Crommentuijn *et al.* (2000), que estabelece valores de concentração máxima de agrotóxicos em água, sedimento e solo na Holanda. O valor de

concentração máxima de malation em sedimento foi de $0,9 \mu\text{g.kg}^{-1}$, e de cipermetrina, de $0,39 \mu\text{g.kg}^{-1}$. As concentrações de malation determinadas nos rio Cocó e Ceará não ultrapassaram o limite estabelecido. Porém, as concentrações de cipermetrina foram superiores, variando a ordem de 10 a 10^2 , o que pode representar um risco ao meio ambiente.

5.6 Forma de deposição dos agrotóxicos

A Análise de Componente Principal (ACP) é uma ferramenta estatística para correlação multivariada. Foram encontrados dois fatores na avaliação da forma de deposição dos agrotóxicos, compreendendo 97,72 % das informações de correlação (Figura 15).

O malation tem propriedades físico-químicas (K_{oc} , K_{ow} , constante de Henry e pressão de vapor) que não favorecem a ligação dele com a fração dos constituintes da MO presente no sedimento. Entretanto, devido a sua moderada solubilidade, pode ser facilmente ligado a fração mineral do sedimento, tornando sua deposição governada pelos constituintes da fração inorgânica, presente na fração fina (silte e argila) (Figura 16). Além disso, a presença de malation no sedimento pode ser justificada pela crescente quantidade do composto lançado nos anos 2011 e 2012 (ver figura 1).

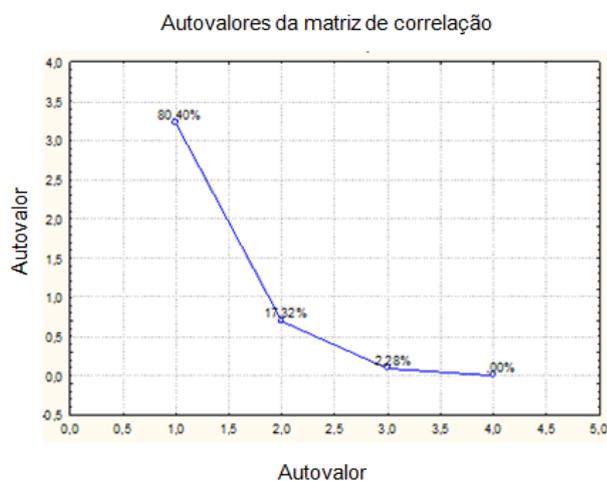
Segundo Peng *et al.* (2009), a adsorção de montmorilonita e caulinita é aumentada para o agrotóxico endrin, de forma proporcional com o aumento da força iônica e pH. Assim, a fração inorgânica do sedimento é responsável pela adsorção e deposição de alguns contaminantes orgânicos em zonas estuarina, onde a salinidade e pH são maiores.

Diferentemente, a deposição da cipermetrina foi governada pelo teor de matéria orgânica contido no sedimento, o que é justificado pelos seus altos K_{oc} e K_{ow} . Segundo Cortada *et al.* (2009), um dos principais efeitos promovidos por matrizes aquosas ambientais é a adsorção dos agrotóxicos ao material particulado suspenso (MPS), especialmente os hidrofóbicos. Inseticidas endosulfan e HCHs apresentaram correlação significativa com o teor de carbono orgânico total (LEADPRATHOM *et al.*, 2009).

Outro motivo deve ser devido a complexação de metais com a matéria orgânica dissolvida, que aumenta a adsorção, principalmente em baixas concentrações de contaminantes hidrofóbicos (POLUBESOVA; SHERMAN-NAKACHE; CHEFETZ, 2007). Geossorventes são naturalmente adsorventes capazes de "sequestrar" ou "capturar" substância ou elementos, considerados contaminantes. Este material está presente em ambientes aquáticos, apresenta fortes sítios de adsorção e são responsáveis pela mobilidade e destino dos contaminantes no meio ambiente (LUTHY *et al.*, 1997; MECHLINSKA *et al.*, 2009).

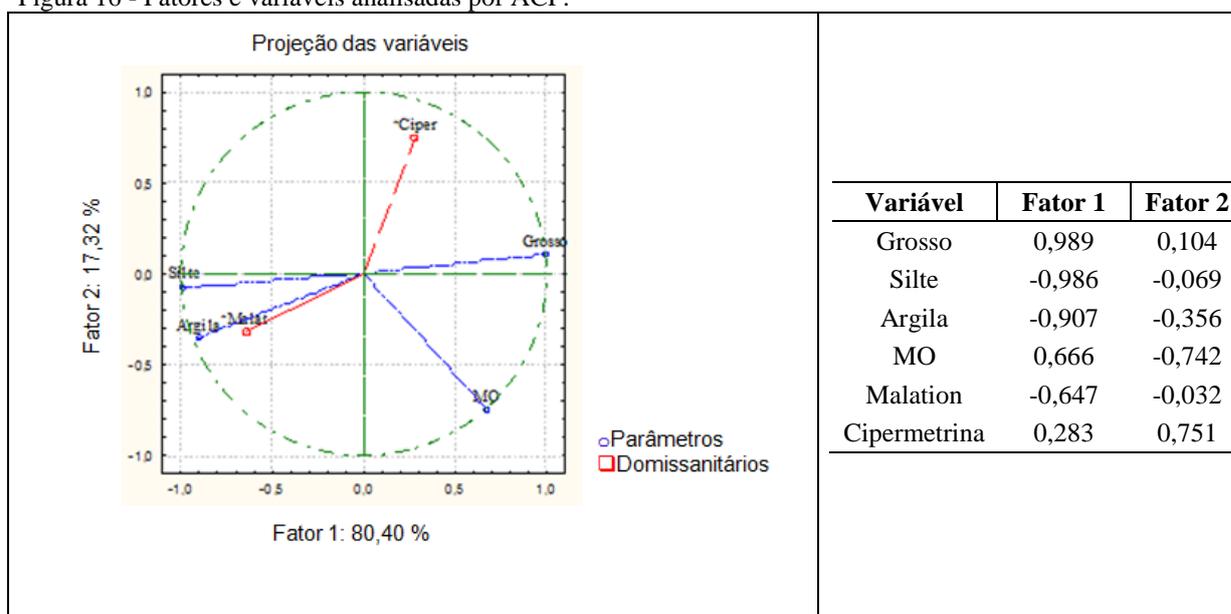
Outro efeito relevante na ligação de contaminantes orgânicos aos constituintes do sedimento é o aumento da força iônica, principalmente nos contaminantes polares e voláteis (LEÓN *et al.*, 2003; KING; READMAN; ZHOU, 2004; FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ *et al.*, 2007). O aumento da força iônica correspondente a adição de sal, conhecido também como efeito *salting out*, induz o aumento na polaridade aparente das substâncias na água, e desta forma diminuem a solubilidade de substâncias, especialmente as polares (SAURET-SZCZEPANSKI; MIRABEL; WORTHAM, 2006).

Figura 15 – Variância dos fatores de correlação.



Fonte: o autor.

Figura 16 - Fatores e variáveis analisadas por ACP.



Fonte: o autor

6 CONCLUSÃO

O método cromatográfico foi eficiente na detecção e quantificação dos agrotóxicos estudados, oriundos de extratos de matrizes complexas como, por exemplo, sedimento fluvial e estuarino.

Os níveis dos domissanitários estudados apresentaram as maiores concentrações em sedimentos das áreas de manguezais, demonstrando que essas áreas são sumidouros para essas substâncias. Os níveis de malation são menores provavelmente devido a constante de partição do mesmo ser favorecida para a fração aquosa, em virtude das propriedades físico-química do mesmo.

A fração inorgânica do sedimento apresentou predominância de material arenoso, com alguns pontos a presença de material lamoso. Porém não foi verificada correlação significativa da granulometria com teor de MO e concentração dos agrotóxicos.

A fração fina do sedimento (silte e argila) governou a deposição do malation, enquanto que a da cipermetrina foi influenciada pela presença de fração granulométrica arenosa e MO. Dessa forma, as concentrações de cipermetrina encontradas nos pontos coletados condisseram com a classificação da fração predominante.

Além das variáveis usadas para análise de deposição dos agrotóxicos em sedimentos, a determinação dos riscos ecológicos torna-se essencial para entender o perigo da presença desses compostos no ambiente à biota e ao homem.

REFERÊNCIAS

- ALVES FILHO, J.P. **Uso de agrotóxicos no Brasil: controle social e interesses corporativos**. São Paulo: Annablume; Fapesp, 188 p, 2002.
- ARIAS-ESTÉVEZ, M.; LÓPEZ-PERIAGO, E.; MARTÍNEZ-CARBALLO, E.; SIMAL-GÁNDARA, J.; MEJUTO, J. C.; GARCÍA-RÍO, L. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v.123, p. 247–260, 2008
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE SAÚDE COLETIVA. **DOSSIÊ ABRASCO - Um alerta sobre os impactos dos Agrotóxicos na Saúde. Parte 2 - Agrotóxicos, saúde, ambiente e sustentabilidade**. Rio de Janeiro, junho de 2012. 2ª Parte. 135p.
- BARRETO, C.F. *Aedes aegypti* - Resistência aos inseticidas químicos e as novas alternativas de controle *Aedes aegypti*. **Revista Eletrônica Faculdade Montes Belos**, v. 1, p. 62-73, 2005. Disponível em:
< http://www.fmb.edu.br/revista/edicoes/vol_1_num_2/dengue.pdf >. Acesso em: 2 jul. 2012.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de vigilância em saúde. Departamento de vigilância epidemiológica. **Diretrizes Nacionais para a Prevenção e Controle de Epidemias de Dengue**. Brasília, 2009.
- BRASIL. RDC Nº 18/ **Ministério da Saúde/Agência Nacional de Vigilância Sanitária**, de 29 de fevereiro de 2000. Dispõe sobre Normas Gerais para funcionamento de Empresas Especializadas na prestação de serviços de controle de vetores e pragas urbanas.
- BRASIL. **Lei Nº 7.802 de 11 de julho de 1989**. Dispõe sobre a pesquisa, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências.
- BRASIL. **Lei Nº 6.360, de 23 de setembro de 1976**. Dispõe sobre a vigilância sanitária a que ficam sujeitos os medicamentos, as drogas, os insumos farmacêuticos e correlatos, cosméticos, saneantes e outros produtos, e dá outras providências.
- BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 518, 25 de março de 2004**. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativas ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências.
- CÂMARA NETO, H. F. **Condições sanitárias do ambiente urbano e o uso de pesticida doméstico: implicações para a saúde**. 2000. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública) - Departamento de Saúde Coletiva, Centro de Pesquisas Aggeu Magalhães, Fundação Oswaldo Cruz- NESC/CPqAM/FIOCRUZ. Recife, 2000.
- CAMARGO, O. A.; MONIZ, A. C.; JORGE, J. A.; VALADARES, J. M. A. S. **Métodos de Análise Química, Mineralógica e Física de Solos do Instituto Agronômico de Campinas. Campinas**, Instituto Agronômico, 2009. 77 p. (Boletim técnico, 106, Edição revista e atualizada).

CAVALCANTE, R.M. **Otimização de metodologias de extração e análise de HPAs para determinação da distribuição ambiental e estimativa de fontes na cidade de Fortaleza.** Tese (Doutorado em Química Orgânica) – Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.

CAVALCANTE, R.M.; LIMA, D.M.; CORREIA, L.M.; NASCIMENTO, R.F. Técnicas de extrações e procedimentos de *clean-up* para a determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) em sedimentos da costa do Ceará. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1371-1377, 2008.

CAVALCANTE, R.M.; Sousa, F. W.; Nascimento, R. F.; Silveira, E. R.; Freire, G. S. S. The impact of urbanization on tropical mangroves (Fortaleza, Brazil): Evidence from PAH distribution in sediments. **Journal of Environmental Management**, v. 91, p. 328–335, 2009

CAVALCANTE, R. M.; LIMA, D. M.; FERNANDES, G. M.; DUAVÍ, W. C. Relation factor: A new strategy for quality control in the determination of pesticides in environmental aqueous matrices. **Talanta** (Oxford), v. 93, p. 212-218, 2012

COGERH. **Revisão do plano de gerenciamento das águas das bacias metropolitanas e elaboração dos planos de gerenciamento das águas das bacias do litoral, Acaraú e Coreau, no Estado do Ceará.** Fortaleza, 2010. Versão preliminar.

CORTADA, C.; VIDAL, L.; PASTOR, R.; SANTIAGO, N.; CANALS, A. Determination of organochlorine in water samples by dispersive liquid-liquid microextraction coupled to gas chromatography-mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 649, n. 2, p. 218-221, 2009;

CROMMENTUIJN, T.; SIJM, D.; BRUIJN, J.; LEEUWEN K. V.; PLASSCHE, E. V. Maximum permissible and negligible concentrations for some organic substances and pesticides. **Journal of Environmental Management**, v. 58, p. 297–312, 2000

DENOUX, G.; WANG, B. Quantitative determination of polynuclear aromatic hydrocarbons by gas chromatography/mass spectrometry using the selected ion monitoring mode. **Geochemical and Environmental Research Group**, v. 3, p. 2 – 28, 1998.

DIÁRIO DO NORDESTE. Disponível em:

<http://diariodonordeste.globo.com/materia.asp?codigo=1045986>. Acesso em: 02.jan.2012.

DORES, E. F. G.C; LAMONICA-FREIRE, E. M. Contaminação do Ambiente Aquático por Agrotóxicos: Vias de Contaminação e Dinâmica dos Agrotóxicos no Ambiente Aquático. **Agrotóxicos: R. Ecotox. E Meio Ambiente**, v. 9, p. 1-18. 1999.

Eluotropic values. Disponível em: <http://macro.lsu.edu/HowTo/solvents/Eluotropic%20Values.htm>. Acesso em: 21 abr.2012.

FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, V.; CONCHA-GRAÑA, E.; MUNIATEGUI-LORENZO, S.; LOPÉZ-MAHÍA, P.; PRADA-RODRÍGUEZ, D. Solid-phase microextraction-gas chromatographic-tandem mass spectrometric analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons.

Towards the European Union water directive 2006/0129 EC. **Journal of chromatography**, A, v. 1176, n. 1-2, p. 48-56, 28 dez. 2007.

FUNASA. **Controle de vetores – Procedimento de segurança**. 1ª edição, Brasília: Ministério da Saúde: Fundação Nacional de Saúde, 2001.

HUNG, C.C.; GONG, G. C.; CHEN, H. Y.; HSIEH, H. L.; SANTOSCHI, P. H.; WADE, T. L.; SERICANO J. L. Relationships between pesticides and organic carbon fractions in sediments of the Danshui River estuary and adjacent coastal areas of Taiwan. **Environmental Pollution**, v. 148, p. 546-554, 2007

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. **Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos**. DOQ-CGCRE-008 – Revisão 02; p. 25, 2007.

KING, A.J.; READMAN, J.W.; ZHOU, J.L. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water by solid-phase microextraction–gas chromatography–mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 523, p. 259–267, 2004

LANÇAS, F. **Validação de métodos cromatográficos de análise**. Ed. RiMa: São Paulo, 2004.

LEADPRATHOM, N.; PARKPIAN, P.; SATAYAVIVAD, J.; DELAUNE, R.D.; JUGSUJINDA, A. Transport and deposition of organochlorine pesticides from farmland to estuary under tropical regime and their potential risk to aquatic biota. **J. Environ. Sci. Health**, Part B, v. 44, p. 249-261. Mar. 2009.

LEÓN, V.M.; ÁLVAREZ, B.; COBOLLO, M.A.; MUNOZ, S.; VALOR, I. Analysis of 35 priority semivolatile compounds in water by stir bar sorptive extraction–thermal desorption–gas chromatography–mass spectrometry I. Method optimisation. **Journal of Chromatography A**, Spain, v. 999, p. 91–101, 2003

LONDRES, F. **Agrotóxicos no Brasil - um guia para ação em defesa da vida**. Rio de Janeiro: AS-PTA – Assessoria e Serviços a Projetos em Agricultura Alternativa, 2011.

LUTHY, R. G.; AIKEN, G. R.; BRUSSEAU, M. L.; CUNNINGHAM, S. C.; GSCHWEND, P. M.; PIGNATELLO, J. J.; REINHARD, M.; TRAINA, S. J.; WEBER JR, W. J.; WESTALL, J. C. Sequestration of Hydrophobic Organic Contaminants by Geosorbent. **Environmental Science & Technology**, v. 31, n. 12, p. 3341-3347, 1997;

MECHLINSKA, A.; GDANIEC-PIETRYKA, K.; WOLSKA, L.; NAMIESNIK, J. Evolution of models for sorption of PAHs and PCBs on geosorbents. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 28, n. 4, p. 466-482, 2009;

OMS, Organización Mundial de la Salud. Lucha contra vectores y plagas urbanas. 1988

PAPINI, S.; OLIVEIRA J. L; MAZZONI A.; ANDRADE, M. I. O.; LUCHINI, L.C. Abundância e impacto do controle de pragas urbanas na região de uma subprefeitura do município de São Paulo. **Revista Brasileira de Geografia Médica e da Saúde**, v. 5, n. 9, p. 32-41, 2009.

PENG, X.; WANG, J.; FAN, B.; LUAN, Z.. Sorption of endrin to montmorillonite and kaolinite clays. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, p. 210–214, 2009

PERES, F.; MOREIRA, J. C. **É veneno ou é remédio? Agrotóxicos, saúde e ambiente**. Rio de Janeiro: Ed. FIOCRUZ, 2003.

PÉREZ-FERNÁNDEZ, V.; GARCÍA, M. A.; MARINA, M. L. Characteristics and enantiomeric analysis of chiral pyrethroids. **Journal of Chromatography A**, v.1217, p. 968–989, 2010

Pesticide Properties DataBase (PPDB). Disponível em: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/>. Acesso em: 21 jul.2012

Polarity Index. Disponível em: <http://macro.lsu.edu/howto/solvents/Polarity%20index.htm>. Acesso em: 21 abr.2012.

POLUBESOVA, T.; SHERMAN-NAKACHE, M.; CHEFETZ, B. Binding of pyrene to hydrophobic fractions of dissolved organic matter: effect of polyvalent metal complexation. **Environmental science & technology**, v. 41, n. 15, p. 5389-94, 1 ago. 2007.

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

SAURET-SZCZEPANSKI, N.; MIRABEL, P.; WORTHAM, H. Development of an SPME-GC-MS/MS method for the determination of pesticides in rainwater: laboratory and field experiments. **Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)**, v. 139, n. 1, p. 133-42, jan. 2006.

SESA/CE – Secretaria de Saúde do Estado do Ceará. **Informe semanal. Dengue 2012**. Disponível em: <<http://geolivres.saude.ce.gov.br/dengue/dengue.html>>. Acesso em: 27 jul. 2012.

SOBRINHO, M.F. **Aspectos geoambientais do mangue do rio Cocó: um estudo de caso**. Monografia (Especialização em Direito Ambiental) – Universidade Estadual do Ceará. Fortaleza, Ceará, 2008.

SOUZA, A. S.; TORRES, J. P. M.; MEIRE, R. O.; NEVES, R. C.; COURI, M. S.; SEREJO, C. S. Organochlorine pesticides (OCs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments and crabs (*Chasmagnathus granulata*, Dana, 1851) from mangroves of Guanabara Bay, Rio de Janeiro State, Brazil. **Chemosphere**, v. 73, p. 186–192, 2008

SUGUIO, K. **Introdução à Sedimentologia**. São Paulo, Ed. da Universidade de São Paulo, 1973.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C.B.G; COLLINS C.H.; JARDIM, I.C.S.F.; MELO, L.F.C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, out. 2004.

RIBAS, P. P.; MATSUMURA, A.T.S. A química dos agrotóxicos: impacto sobre a saúde e meio ambiente. **Revista Liberato**, Novo Hamburgo, v. 10, n. 14, p. 149-158, jul./dez. 2009.

RIBEIRO, M. L.; LOURENCETTI, C.; POLESE, L.; NAVICKIENE, S.; OLIVEIRA, L. C. Pesticidas: usos e riscos para o meio ambiente. **HOLOS Environment**, v.8, n.1, p. 53, 2008

TAM, N. F.; KE, L.; WANG, X.H.; WONG, Y.S. Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of mangrove swamps. **Environmental pollution**, v. 114, n. 2, p. 255-63, jan. 2001.

TEDESCO, M.J.; VOLKWEISS, S.J.; BOHMEN, H. **Análises de solo, plantas e outros materiais**. Departamento de Solos, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre (Brasil). 1995.

TREMBLAY, L.; KOHL, S.D.; RICE, J.A.; GAGNE, J.P. Effects of temperature, salinity, and dissolved humic substances on the sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to estuarine particles. **Marine Chemistry**, v. 96, n. 1-2, p. 21-34, ago, 2005.

USEPA, 2007. **Method 3500C organic extraction and sample preparation**. Disponível em: <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3500c.pdf>. Acessado em: 24.ago.2012

WHO/ CTD/ WHOPES – World Health Organization/Division of Control of Tropical Diseases/WHO Pesticide Evaluation Scheme. **Chemical Methods for the Control of Vectors and Pests of Public Health Importance**. 1997.