



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS DO MAR
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS MARINHAS TROPICAIS

ALLYNE FERREIRA GAMA

**O IMPACTO DE HERBICIDAS UTILIZADOS NAS ATIVIDADES
AGRÍCOLAS – RIO JAGUARIBE-CEARÁ.**

FORTALEZA-CE

2012

ALLYNE FERREIRA GAMA

O IMPACTO DE HERBICIDAS UTILIZADOS NAS ATIVIDADES AGRÍCOLAS –
RIO JAGUARIBE-CEARÁ.

Dissertação submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciências Marinhas Tropicais do Instituto de Ciências do Mar, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre, outorgada pela Universidade Federal do Ceará.

Orientador: Prof. Dr. Rivelino Martins Cavalcante.

FORTALEZA-CEARÁ

2012

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

G178i

Gama, Allyne Ferreira.

O impacto de herbicidas utilizados nas atividades agrícolas – Rio Jaguaribe - Ceará / Allyne Ferreira Gama. – 2012.

84f.: il. color., enc. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Instituto de Ciências do Mar, Programa de Pós-Graduação em Ciências Marinhas Tropicais, Fortaleza, 2012.

Área de Concentração: Utilização e Manejo de Ecossistemas Marinhos e Estuarinos.

Orientação: Prof^º. Dr^º. Rivelino Martins Cavalcante.

1. Herbicidas - Jaguaribe (CE). 2. Sedimentos. I. Título.

CDD 632.954

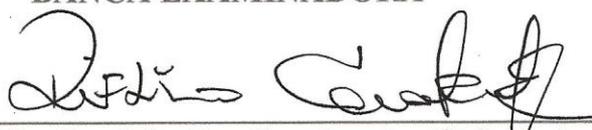
Allyne Ferreira Gama

O impacto de herbicidas utilizados nas atividades agrícolas – Rio Jaguaribe

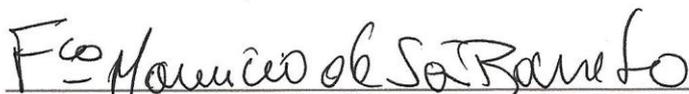
Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Ciências marinhas Tropicais, LABOMAR – Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Ciências Marinhas Tropicais, área de concentração em Utilização e Manejo de Ecossistemas Marinhos e Estuarinos.

Aprovada em, 20 de Dezembro 2012

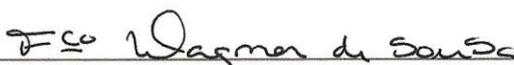
BANCA EXAMINADORA



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



Prof. Dr. Francisco Maurício de Sá Barreto
IFCE



Prof. Dr. Francisco Wagner de Sousa
IFCE

Aos meus amados pais (Neula e Belini), meus irmãos (Bruno e Jéssyca), minha preciosa sobrinha (Helena - Meu melhor e maior presente.) e a meu noivo Carlos Eduardo.

AGRADECIMENTOS

À *Deus*, por estar sempre ao meu lado, pela força, coragem e esperança em todos os momentos de minha vida;

À *minha família*, por ser minha base em todos os momentos;

Ao meu noivo, *Carlos Eduardo*, companheiro nesta jornada, pelo amor, carinho e amizade a mim dedicados;

Ao *Curso de Pós-Graduação em Ciências Marinhas Tropicais*, da Universidade Federal do Ceará, na pessoa do seu coordenador Prof. Dr. Rodrigo Maggioni, pelo apoio recebido.

Ao meu orientador *Prof. Dr. Rivelino Martins Cavalcante*, pelas oportunidades proporcionadas, pelo apoio e inspiração ao amadurecimento dos conhecimentos que me levaram à execução desta dissertação;

Aos: *Laboratório de Análises Traços, Laboratórios de Microbiologia Ambiental e Laboratório Geologia*, pela contribuição no desenvolvimento desse trabalho;

À *Danielle Varelo, Cibele Lemos e Diógenes Fontinelle* pela colaboração;

Aos meus colegas do Laboratório de Avaliação de Contaminantes Orgânicos – LACOR: *André Henrique, Danielle Lima, Pollyana Christina, Renan Crisóstomo e Wersângela Duaví*, por me auxiliarem nas etapas de campo e de laboratório;

Às minhas amigas, *Mônica Virna, Karla Érika, Thiciana Canuto, Brígida Miola, Josilaine Garcez, Julissa Canuto, Ana Paula Scramocin, Lilian Teixeira, Samille Milhomem e Matias Lopes* pelo companheirismo, incentivo, amizade, ajudas e conselhos que me foram tão importantes para esta conquista;

Ao *CNPq e FUNCAP*, pelo fomento à pesquisa e bolsa cedida.

A todas as pessoas que, direta ou indiretamente, participaram deste trabalho.

MUITO OBRIGADA!

*"Quando se tem uma meta, o que era obstáculo
passa a ser uma etapa de um de seus planos"*

Gerhard Erich Boehme

RESUMO

A agricultura moderna é altamente dependente de insumos químicos, tais como, fertilizantes e agrotóxicos. Sem o uso desses insumos, a produção e a qualidade dos alimentos seriam comprometidas. Em contrapartida, com a produção de alimentos, estão os riscos gerados à saúde humana e ao meio ambiente. Este trabalho teve como objetivo principal avaliar o impacto do uso de herbicidas oriundos das atividades agrícolas na bacia do baixo Jaguaribe, onde estão localizados os três maiores perímetros de irrigação do estado do Ceará. Foram realizadas amostragens de sedimentos desde a zona fluvial até a zona estuarina do rio Jaguaribe, totalizando nove locais de amostragem. No estudo, foram determinados dez agrotóxicos, os quais são utilizados como herbicidas: alacloro, atrazina, bromacila, etalfluralina, fluridona, metabromurom, norflurazona, simazina, tebutiurom e trifluralina. Parâmetros secundários como: granulometria, matéria orgânica, ácidos húmicos e ácidos fúlvicos, foram determinados também para auxiliar no estudo da dinâmica ambiental dos agrotóxicos avaliados. Os herbicidas atrazina, metabromurom, simazina e trifluralina não foram detectados em nenhum do local de amostragem. Esses herbicidas apresentam constantes de distribuições favoráveis para a fração aquosa, o que justifica a sua ausência em concentrações detectáveis no sedimento. Em contrapartida os demais agrotóxicos apresentaram níveis do somatório de concentração (\sum herbicidas) por ponto amostral, variando de 111,43 a 419,35 ng g⁻¹ na área estudada. O herbicida etalfluralina (1687,47 ng g⁻¹) teve os maiores níveis, seguidos pelo bromacila (201,43 a ng g⁻¹), alacloro (41,73 ng g⁻¹), tebutiurom (24,41 ng g⁻¹), fluridona (1,33 ng g⁻¹) e norflurazona (0,43 ng g⁻¹). Na avaliação de dependência dos agrotóxicos no sedimento foi observado que compostos com altos valores de K_{oc} apresentaram maior tendência de ser encontrado nas frações finas do sedimento e os compostos que possuíam altos valores de solubilidade e baixos valores de K_{oc} tendiam ser encontrados tanto na fração orgânica, quanto na fração inorgânica. Os compostos alacloro e norflurazona não apresentaram dependência com nenhuma fração do sedimento, indicando haver outros fatores governantes na ocorrência desses compostos no meio ambiente.

Palavras-chave: herbicidas; sedimentos; fatores de transporte; rio Jaguaribe.

ABSTRACT

Modern agriculture is highly dependent on chemical inputs such as fertilizers and pesticides. Without the use of these inputs, production and food quality would be compromised. However pesticides are hazardous to human health and environment. This study aimed to evaluate the impact of the use of herbicides in agricultural activities in the Jaguaribe river where an agricultural expansion is occurring, and three major irrigation projects in the Ceará state are located. Sediment samples were taken at fluvial and estuarine zones of Jaguaribe river, a total of nine sampling sites. This study determined ten pesticides which are used as herbicides: alachlor, atrazine, bromacil, etalfluralin, fluridone, metabromuron, norflurazon, simazine, tebuthiuron and trifluralin. Furthermore, parameters such grain size, organic matter, humic acid, fulvic acid, nitrogen, and phosphorus were determined to assist environmental dynamics study. Atrazine, metobromuron, simazine and trifluralin herbicides were not detected in any of the sampling site which is in agreement with other studies in literature. These herbicides have distribution constants favorable to aqueous fraction which explains their absence in detectable concentrations in the sediment. On the other hand, other pesticides showed concentration sum per sample point (Σ herbicidas) ranging from 111,43 to 419,35 ng g⁻¹ in the study area. The ethalfluralin herbicide (1687.47 ng g⁻¹) had the highest levels, followed by bromacila (201.43 ng the g⁻¹), alachlor (41.73 ng g⁻¹), tebutiurom (24.41 ng g⁻¹), fluridone (1.33 ng g⁻¹), and norflurazon (0.43 ng g⁻¹). The evaluation of pesticides dependence on sediments was observed that compounds with high values of Koc values were more likely to be found in the fine sediment fractions, and compounds with low Koc values tended to be found both in the organic fraction and inorganic fraction. The compounds norflurazon and alachlor did not show any dependence on sediment fraction, indicating other factors governing the occurrence of these compounds in the environment.

Keywords: herbicides in sediment, contaminant transport; Jaguaribe River.

Sumário de Figuras

Figura 1 – Crescimento da área agricultável na região bacia hidrográfica do rio Jaguaribe	20
Figura 2 – Porcentagem das classes tóxicas e ambientais	21
Figura 3 – Contaminação dos compartimentos ambientais	22
Figura 4 – Fenômenos envolvidos no comportamento dos agrotóxicos no meio ambiente	23
Figura 5 – Fenômenos envolvidos no transporte de poluentes nos estuários	25
Figura 6 – Municípios da sub-bacia do baixo Jaguaribe (Pacto das águas).	31
Figura 7 – Área de estudo com os pontos de amostragem	36
Figura 8 – Fluxograma do procedimento de análise de agrotóxicos em sedimento.....	42
Figura 9 – Proveta com material fino para pipetagem.....	46
Figura 10 – Peneiramento seco realizado no <i>rot up</i>	47
Figura 11 – Ajuste de pH.....	49
Figura 12 – Digestão da amostra em bloco digestor	50
Figura 13 – Programa de temperatura para separação dos analitos de interesse	52
Figura 14 – Sequência dos picos e TR de cada composto.....	53
Figura 15 – Sobreposição de cromatogramas para verificação da seletividade do método	53
Figura 16 – Concentração dos agrotóxicos em estudo.	58
Figura 17 – Somatório da concentração de agrotóxicos por ponto amostral.....	62
Figura 18 – Porcentagem granulométrica dos sedimentos analisados.	64
Figura 19 – Diagrama triangular de classificação de sedimento das amostras P1, P4, P5 e P9.....	65
Figura 20 – Diagrama triangular de classificação de sedimento das amostras P3, P6, e P8.	65
Figura 21 – Diagrama triangular de classificação de sedimento das amostras P2 e P7.	66
Figura 22 – Valores de MO encontradas nas amostras em estudo.	67
Figura 23 – Porcentagem de AH e AF presentes no COT do sedimento estudado.....	68

Sumário de tabelas

Tabela 1 – Classificação toxicológica dos agrotóxicos.....	28
Tabela 2 – Classificação dos agrotóxicos em função do risco ao meio ambiente.....	28
Tabela 3 – Características físico-químicas dos agrotóxicos em estudo.....	30
Tabela 4 – Municípios drenados pelo rio Jaguaribe no baixo curso	32
Tabela 5 – Compostos em estudo e suas purezas	37
Tabela 6 – Íons monitorados durante a confirmação dos agrotóxicos estudados.....	38
Tabela 7 – Tempos da pipetagem	46
Tabela 8 – Linearidade dos dados	55
Tabela 9 – Fidelidade dos resultados para o PI	55
Tabela 10 – Análise preliminar de contaminação das águas superficiais pelos critérios de Goss	57
Tabela 11 – Dados do coeficiente de determinação não linear de Spearman's ($p < 0,10$)...	70

Sumário

AGRADECIMENTOS	VI
RESUMO	VIII
ABSTRACT.....	IX
1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS.....	17
2.1. Objetivo geral	17
2.2. Objetivos específicos	17
3. REVISÃO DE LITERATURA	18
3.1. O uso e a problemática dos agrotóxicos	18
3.2. Dinâmica dos agrotóxicos no meio ambiente	22
3.3. O impacto nos ambientes aquáticos.....	26
3.4. Agrotóxicos em estudo	28
4. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	31
4.1. Localização e acesso	31
4.2. Clima	32
4.3. Hidrografia	32
4.4. Geologia.....	32
4.5. Solo	33
4.6. Vegetação	33
4.7. Aspectos socioeconômicos.....	34
5. MATERIAL E MÉTODOS.....	35
5.1. Amostragem e pré-tratamento	35
5.2. Padrões e reagentes	37
5.3. Condições cromatográficas.....	38
5.4. Validação da metodologia cromatográfica.....	38
5.4.1. <i>Seletividade</i>	39
5.4.2. <i>Curva de calibração e linearidade.....</i>	40
5.4.3. <i>Limite de detecção e quantificação</i>	40
5.4.4. <i>Fidelidade.....</i>	41
5.5. Determinação de agrotóxicos em sedimento	42
5.5.1. <i>Técnica de extração</i>	42
5.5.2. <i>Procedimento de clean-up.....</i>	43

5.5.3.	<i>Identificação e quantificação dos analitos de interesse</i>	43
5.6.	Controle de qualidade e recuperação dos padrões <i>surrogates</i>	44
5.7.	Caracterização Sedimentar	45
5.7.1.	<i>Análise granulométrica</i>	45
5.7.2.	<i>Determinação do teor de Matéria Orgânica (MO) e Carbono Orgânico (CO)</i>	47
5.7.3.	<i>Determinação de substâncias húmicas e substâncias fúlvicas</i>	48
6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
6.1.	Validação da metodologia	52
6.1.1.	<i>Programa de temperatura e resolução dos picos cromatográficos</i>	52
6.1.2.	<i>Identificação dos agrotóxicos e confirmação dos tempos de retenção (TR)</i>	52
6.1.3.	<i>Seletividade, Linearidade, Limite de detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ) e Fidelidade do trabalho.</i>	53
6.1.4.	<i>Recuperação do padrão surrogate</i>	56
6.2.	Distribuições de agrotóxicos em sedimento do rio Jaguaribe	56
6.2.1.	<i>Concentração de agrotóxicos em sedimento</i>	56
6.3.	Caracterização sedimentar	63
6.3.1.	<i>Análise granulométrica</i>	63
6.3.2.	<i>Determinação do teor de matéria orgânica e das substâncias húmicas e substâncias fúlvicas existentes nela</i>	67
6.4.	Avaliação da distribuição espacial de herbicidas em sedimento do rio Jaguaribe-CE 69	
7.	CONCLUSÃO	73

1. INTRODUÇÃO

A agricultura moderna é altamente dependente de insumos químicos, tais como, fertilizantes e agrotóxicos (também denominados de pesticidas ou ainda defensivos agrícolas). Sem o uso destes insumos, a produção e a qualidade dos alimentos seriam comprometidas, e com isso poderia levar à carência de alimentos, como também a elevação dos preços dos produtos agrícolas. Em contrapartida, com a produção de alimentos, vêm os riscos que estes compostos geram a saúde humana e ao meio ambiente.

Segundo o Dossiê Abrasco (2012), as substâncias usadas no controle de pragas e doenças em ambientes agrícolas, urbanos, hídricos e industriais são potencialmente nocivas, podendo ser cancerígenas, mutagênicas, teratogênicas e mimetizadoras de hormônios. Por isso, há uma crescente preocupação associada à sua presença no meio ambiente, haja vista os possíveis impactos na qualidade das águas (superficiais e subterrâneas), dos solos e sedimentos.

A contaminação dos recursos ambientais no Brasil pode ser maior, considerando que os dados gerados no estudo do monitoramento do mercado de agrotóxicos, realizado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) (ANVISA, 2010) apontam maior ritmo de expansão no mercado brasileiro de consumo de agrotóxicos do mundo. Somente para o ano de 2009, foram vendidas mais de 780.000 t desses produtos no país, indicando que o mercado brasileiro consolidou-se nesta área – 107 empresas (16 % do mercado mundial) aptas a registrar produtos. O mercado brasileiro cresceu, aproximadamente, 176 % na última década, ou seja, quatro vezes mais do que a média mundial. Em relação à importação de agrotóxicos, a ANVISA destaca que o Brasil encontra-se na 6ª posição no ranking mundial.

No estado do Ceará, os projetos mais promissores de irrigação, encontram-se na bacia do vale do rio Jaguaribe, principalmente no seu baixo curso, uma vez que a disponibilidade de água e o solo da região são favoráveis (AMARAL, 2007). Dessa forma, houve um aumento de quatro a cinco vezes de área cultivada na região, nos últimos cinco anos (DNOCS, 2012). Com o aumento das áreas cultivadas há também a elevação do consumo de agrotóxicos na região.

Segundo Neto e Sarcinelli (2009), uma vez detectada a presença de agrotóxicos nos mananciais, pode ocorrer dificuldades para o tratamento da água em virtude da eventual necessidade de tecnologias mais complexas do que aquelas normalmente usadas para potabilização. Sendo considerada a classe dos poluentes ambientais mais estudada atualmente e sua determinação em diferentes matrizes se torna cada vez mais necessária devido à relação direta entre saúde e qualidade ambiental (SILVA *et al.*, 2010).

O estudo da ocorrência de agrotóxicos em sedimentos fornece informação a respeito da contaminação do corpo hídrico receptor. O sedimento se comporta como fonte de acumulação de poluentes (p.ex.: compostos orgânicos em geral e metais tóxicos) e esse comportamento se relaciona diretamente com sua constituição físico-química (SILVA; ZINI; CAMARÃO, 2011a).

A maior bacia hidrográfica do Ceará e um dos maiores pólos hortifrutigranjeiros do Ceará – a região do Rio Jaguaribe, apresenta-se deficiente em estudos que avaliem a problemática do uso de agrotóxicos e seus impactos na zona estuarina. A região apresentava somente estudos ligados à saúde do trabalhador. Somente a partir do ano de 2012 iniciaram-se estudos que se preocupassem com estes insumos no meio ambiente. Assim, Oliveira (2012) verificou a presença de organoclorados no sedimento da região e Gama, Oliveira e Cavalcante (2013) realizou o primeiro inventário de agrotóxicos no Jaguaribe (semiárido nordestino).

Assim, surgem como hipóteses: que a qualidade dos recursos ambientais, na área de estudo, está comprometida em decorrência da contaminação por agrotóxicos provenientes das atividades agrícolas desenvolvidas nos campos cultivados; e que, caso a hipótese anterior seja confirmada, verificar se o transporte e deposição dos agrotóxicos são influenciados pelas frações finas do sedimento, com isso será possível determinar zonas mais susceptíveis a essa contaminação.

Este estudo pode ser justificado pela carência de dados a respeito da presença de agrotóxicos em sedimentos no estado do Ceará, em relação às fontes de contaminação provenientes das atividades agrícolas, como também pelo aumento do aparecimento dos agrotóxicos no ar, água, solo, sedimento e alimentos.

Espera-se que este estudo possa contribuir para que sejam implantadas medidas preventivas e políticas de gerenciamento do uso e ocupação do solo e dos recursos hídricos na região de estudo, respeitando a capacidade suporte desses ecossistemas, garantindo a qualidade de vida da população local e a sustentabilidade do meio ambiente.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

O trabalho tem como objetivo geral, a avaliação do impacto do uso de agrotóxicos (herbicidas) na bacia do rio Jaguaribe, na qual uma expansão agrícola está sendo incentivada por meio de projetos de irrigação e se apresenta com grande atividade do setor do agronegócio.

2.2. Objetivos específicos

- Validação da metodologia de determinação de herbicidas em sedimento;
- Avaliação da distribuição de agrotóxicos no sedimento da região flúvio-estuarina;
- Caracterização sedimentar da região flúvio-estuarina do rio Jaguaribe;
- Avaliação dos parâmetros dependentes do sedimento na distribuição de herbicidas.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. O uso e a problemática dos agrotóxicos

O uso de agrotóxicos representa hoje um grave problema que envolve países com diferentes graus de desenvolvimento. A Organização Mundial de Saúde (OMS) estima que três milhões de pessoas estejam sujeitas a contaminação por agrotóxicos em todo o mundo, sendo que a maioria das intoxicações se concentra nos países em desenvolvimento (70 % das intoxicações) (MARQUES, 2005).

Segundo a Lei Federal nº 7.802, de 11 de julho de 1989 e o Decreto nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002 que regulamenta a lei dos agrotóxicos e afins 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.

Os agrotóxicos são usados pela necessidade de aumentar a produção agrícola no planeta afim de suprir a crescente demanda da população, uma vez que, minimizam as perdas na produção. Contudo, quando esses insumos são utilizados em longo tempo e em longa escala podem trazer danos imensuráveis ao meio ambiente (CANUTO; GAMA; BARRETO, 2009). Segundo Silva, Zini e Camarão (2011a), estes compostos vêm obtendo cada vez mais destaque no cenário mundial no controle de pragas, por meio do uso de diferentes princípios ativos.

Os resíduos desses compostos podem permanecer no ambiente por longos períodos e causar impactos nocivos a diferentes ecossistemas. Nesse contexto, o monitoramento desses compostos em diferentes matrizes como ar, água, solo, sedimento e alimentos se torna de extrema importância para que problemas de saúde pública sejam minimizados e/ou evitados (SILVA; ZINI; CAMARÃO, 2011a).

Segundo Nodari (2007), no Brasil, entre os anos 2001 e 2010, houve um aumento de, aproximadamente, 50 % no uso de agrotóxico por hectare, saindo de 2,7 kg/ha cultivado para 5 kg/ha cultivado, tornando-se campeão mundial no uso de agrotóxicos.

Dados divulgados pelo Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agropecuária (SINDAG, 2011), Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2012) e Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA, 2010) apontam um aumento de 30 % do uso de agrotóxicos nos anos de 2002 a 2011.

O Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA), em 2010, analisou a presença de resíduos de agrotóxicos em alimentos em 2.488 amostras e somente em 37 % delas, não foram detectados resíduos; 35 % apresentaram resíduos abaixo do Limite Máximo de Referência (LMR) estabelecido; e 28 % foram consideradas insatisfatórias por apresentarem resíduos de produtos não autorizados ou, autorizados, mas acima do LMR. Esse relatório aponta para um uso em desacordo com os rótulos dos agrotóxicos, sendo os mesmos utilizados em excesso (PARA, 2010).

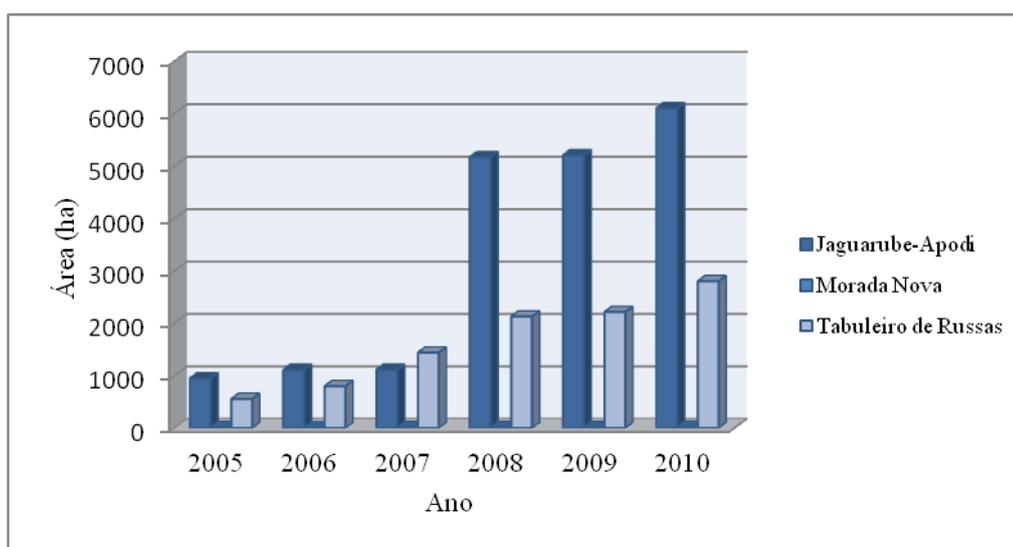
No Ceará, a adoção do modelo de modernização agrícola (ou seja, uso de maquinários, agrotóxicos e fertilizantes), embora possibilite o crescimento econômico, a redução da miséria e da fome pelo aumento da produção e pela garantia de emprego e renda para os cearenses, vem trazendo implicações ambientais na qualidade das águas subterrâneas e superficiais, do solo, no comprometimento da biodiversidade e na contaminação das populações humanas (MARINHO, 2010).

A presença de agrotóxicos nos mananciais pode trazer dificuldades para o tratamento da água em virtude da eventual necessidade de tecnologias mais complexas do que aquelas normalmente usadas para a potabilização (NETO; SARCINELLI, 2009). As características de persistência e de bioacumulação trazem um grande risco para a região em estudo, uma vez que, a região estuarina é uma área de forte produtividade biológica, zona de alimentação para numerosas formas juvenis de peixes e para outras espécies migratórias e ponto de passagem obrigatório entre o meio marinho e o fluvial. A presença desses compostos nesse meio traz prejuízos a fauna (por meio da cadeia alimentar) e a flora (FERNANDES, 2001), pois são potencialmente nocivas, podendo ser cancerígenas, mutagênicas, teratogênicas e mimetizadoras de hormônios. Dessa forma, há uma crescente

preocupação associada à sua presença no meio ambiente, haja vista os possíveis impactos na qualidade das águas (superficiais e subterrâneas), do solo e sedimento.

Historicamente, os projetos de irrigações mais promissores do Ceará são os perímetros irrigados instalados na região da bacia hidrográfica do rio Jaguaribe (Jaguaribe-Apodi, Morada Nova e Tabuleiro de Russas), devido principalmente à disponibilidade de água e solo favorável, em especial os da Chapada do Apodi (AMARAL, 2007). Nos últimos anos ocorreu um aumento significativo na área cultivada somente no setor do agronegócio (Figura 1), composta por produtores e empresas multinacionais do setor da fruticultura, para a exportação e mercado nacional. Levando-se em conta que o modelo de produção agrícola brasileiro baseia-se na utilização de defensivos agrícolas para compensar problemas do processo produtivo (AMARAL, 2007), o aumento na área cultivada foi acompanhado pelo aumento do uso de agrotóxicos na região.

Figura 1 – Crescimento da área agricultável na região bacia hidrográfica do rio Jaguaribe

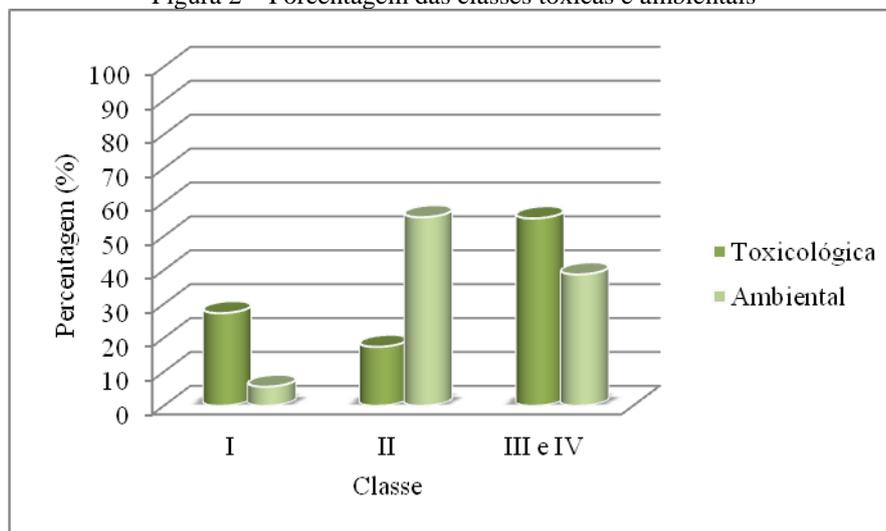


Fonte: DNOCS, 2012.

Devido à falta de estudos, aliado a escassas políticas de monitoramento, o impacto e as consequências do uso de agrotóxicos sem controle nas regiões dos perímetros irrigados, somente estavam sendo observada devido a estudos oriundos de projetos ligados a saúde do trabalhador, entretanto dados da condição ambiental ou dos recursos naturais (solo e água) são ainda ausentes (DIAS *et al.*, 2009; RIGOTTO; AUGUSTO, 2007; RIGOTTO, 2009).

O cenário a respeito da situação dos agrotóxicos nessa região começou a se mostrar a partir do primeiro inventário de agrotóxicos do estado do Ceará (GAMA; OLIVEIRA; CAVALCANTE, 2013). Segundo o estudo, as regiões do litoral de Aracati e do Baixo Jaguaribe, onde estão localizados os três principais perímetros de irrigação, se destacam pela grande quantidade e diversidade de agrotóxicos utilizados na região, sendo inclusive superior a algumas grandes áreas agrícolas brasileiras do Sul e Sudeste. O estudo revelou o uso de mais de 200 produtos agrícolas e, aproximadamente, 150 princípios ativos na região estudada. O perfil toxicológico e ambiental dos agrotóxicos utilizados na região de estudo mostrou que de 48 a 60 % dos agrotóxicos são das classes 1 e 2 (produto altamente perigoso e muito perigoso ao meio ambiente, respectivamente) (Figura 2). Outro dado relevante é que entre 60 e 70 % dos produtos agrícolas comercializados na região pode ser utilizado também na cultura do milho e feijão, o que demonstra uma estratégia comercial, uma vez que se trata das culturas predominantes no estado. Os dados do inventário de agrotóxicos cearense, bem como o perfil toxicológico e ambiental, foram aceitos para publicação (GAMA; OLIVEIRA; CAVALCANTE, 2013) e estão sendo utilizados por outros pesquisadores no tema e poder público como base, uma vez que o inventário de agrotóxicos é uma ferramenta primária e norteadora de tomadas de decisões e pesquisas futuras.

Figura 2 – Porcentagem das classes tóxicas e ambientais

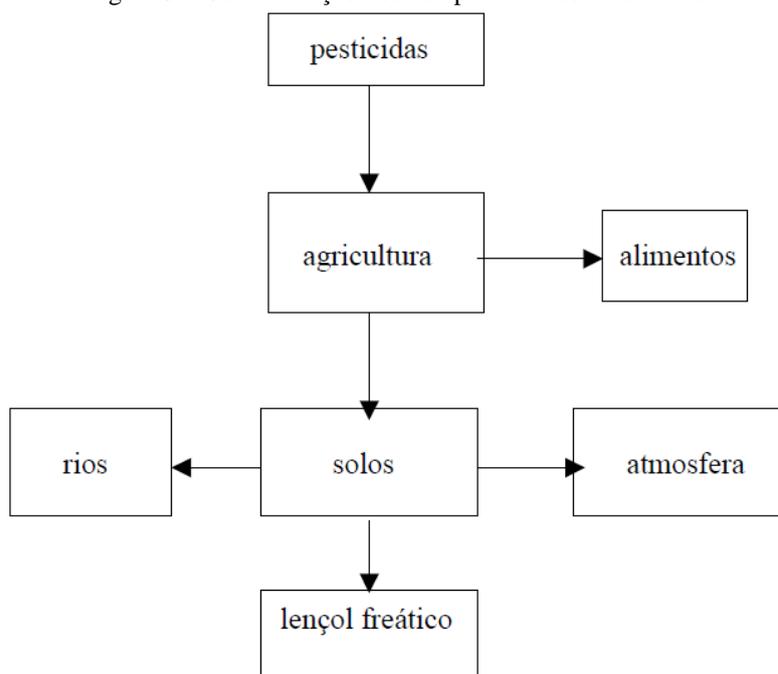


Fonte: GAMA; OLIVEIRA; CAVALCANTE, 2013

3.2. Dinâmica dos agrotóxicos no meio ambiente

A contaminação por agrotóxicos ocorre tanto pontualmente como nas áreas adjacentes, podendo atingir até mesmo locais mais distantes do ponto de aplicação. Dependendo de suas características, os agrotóxicos podem transitar em diferentes compartimentos ambientais, tais como: atmosfera, solos, águas superficiais e subterrâneas (CABRERA; COSTA; PRIMEL, 2008) (Figura 3).

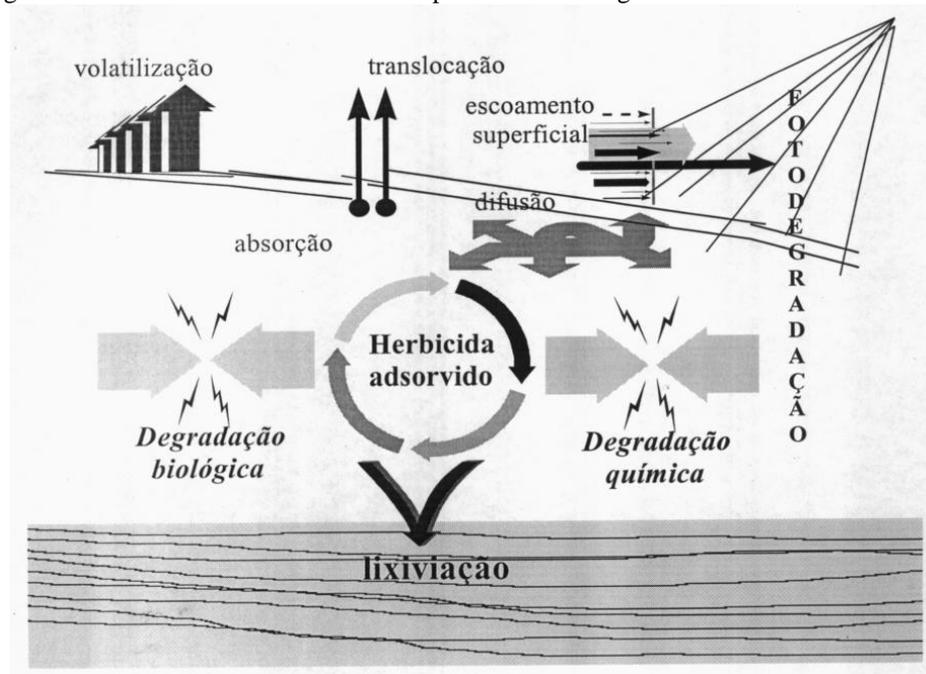
Figura 3 – Contaminação dos compartimentos ambientais



Fonte: FERNANDES, 2001

Segundo Spadotto (2006), o destino dos agrotóxicos no ambiente é governado por processos de retenção (sorção, absorção e dessorção), de transformação (degradação química e biológica) e de transporte (deriva, volatilização, lixiviação e carreamento superficial), e por interações entre esses processos (Figura 4).

Figura 4 – Fenômenos envolvidos no comportamento dos agrotóxicos no meio ambiente



Fonte: JAVARONI; LANDGRAF; REZENDE, 1999

O uso de agrotóxicos segue tendências sazonais de consumo, sendo empregados muitas vezes durante o período chuvoso, condicionando a uma maior probabilidade de carreamento para os corpos hídricos (ARMAS *et al.*, 2007). Contudo, o uso de moléculas de agrotóxicos em períodos de seca não determina a ausência de risco de poluição, uma vez que, de acordo com as características dos solos e com as propriedades dos agrotóxicos, um transporte subsuperficial, via fluxo de base, poderá ocorrer, exigindo uma caracterização temporal da ocorrência de moléculas nos corpos hídricos.

Segundo Sanches e colaboradores (2003), os agrotóxicos, quando aplicados no solo, podem ser degradados por vias químicas, fotólise ou ação de microrganismos. No entanto, as moléculas com alta persistência podem permanecer no ambiente sem sofrer qualquer alteração. Essas moléculas podem ser adsorvidas nas partículas do solo, sofrer lixiviação e atingir os lençóis subterrâneos ou, ainda, ser transportadas para as águas superficiais. Nos ambientes aquáticos, os pesticidas podem sofrer adsorção ou dessorção das partículas de sedimentos. No ar, as moléculas na forma de gás ou de vapor podem ser transportadas por muitos quilômetros, atingindo áreas muito distantes da região de aplicação (ver Figura 4).

A interação entre solo e agrotóxicos frequentemente tem dificultado a avaliação do comportamento de determinados pesticidas no ambiente. Estes compostos apresentam

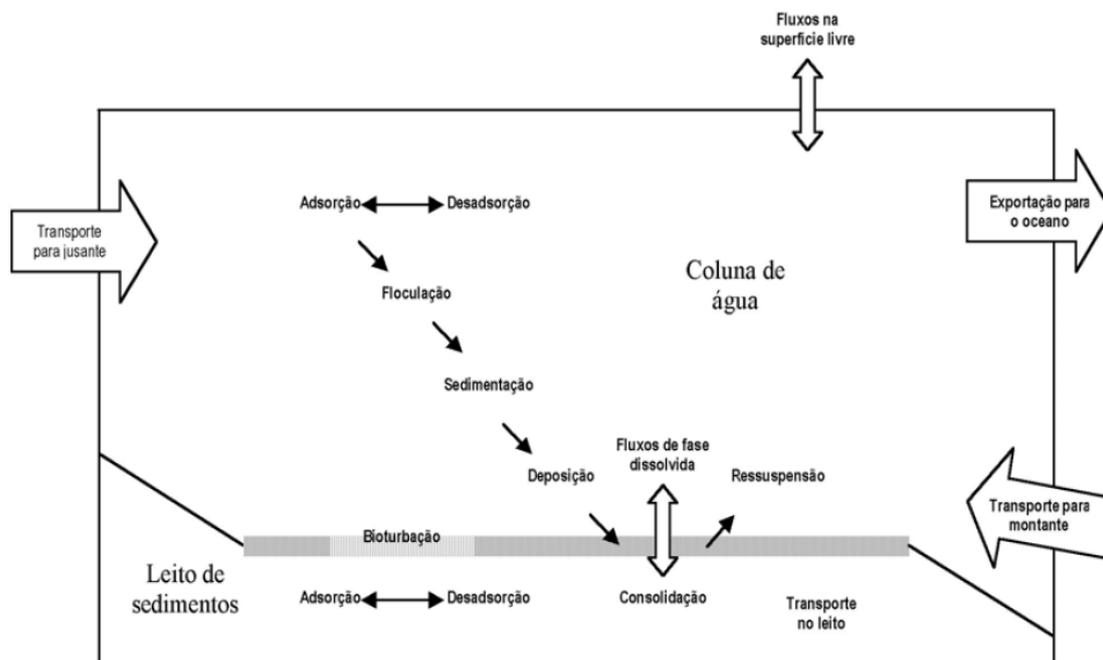
propriedades de meia-vida no solo ($t_{1/2 \text{ solo}}$), coeficiente de adsorção à matéria orgânica (K_{oc}) e solubilidade (S), que interagem com as propriedades dos solos tais como teor de matéria orgânica, potencial de erosão e propriedades hidráulicas (GOSS, 1992). Em solos orgânicos, raramente ocorre perda de pesticida por “escoamento superficial” e lixiviação; pesticidas com K_{oc} acima de 3000 mL g^{-1} são fortemente adsorvidos pela matéria orgânica (GOSS, 1992).

Alguns tipos de agrotóxicos, ao permanecerem no ambiente ou atingirem o meio aquático, oferecem riscos para espécies animais por sua toxicidade e possibilita a bioacumulação ao longo da cadeia alimentar (MILHOME *et al.*, 2009).

Os estuários são zonas de intensa dinâmica, onde ocorrem constantemente mudanças em resposta aos ventos, às marés e ao escoamento fluvial (CUNHA, 2010). Dessa forma, a compreensão do transporte e destino de poluentes nestes sistemas requer um conhecimento dos processos físicos, químicos e biológicos que aqui ocorrem, além das propriedades dos próprios contaminantes. Um poluente, ao entrar no estuário, é controlado pela hidrodinâmica (principal força motriz no transporte de substâncias química, biológicas e geológicas) resultante do encontro do rio com o oceano, sob a influência das marés, distribuindo-se por duas fases, dissolvida e particulada, de acordo com as condições ambientais (FERNANDES, 2001).

Segundo Fernandes (2001), a fase particulada está associada às partículas em suspensão, podendo por isso se depositar no fundo, tendo aí o seu destino final, ou então são ressuspendidas, voltando a ser mobilizadas para a coluna de água. A fase dissolvida circula no estuário, dependendo do equilíbrio com a fase particulada, e pode receber contribuições importantes das águas intersticiais contaminadas pela concentração de poluentes no leito de sedimentos, sendo por fim exportada para o oceano (Figura 5).

Figura 5 – Fenômenos envolvidos no transporte de poluentes nos estuários



Fonte: FERNANDES, 2001.

Da mesma forma, os fenômenos hidrodinâmicos condicionam a qualidade das águas, porque os estuários não são somente um local de mistura de águas doces e salgadas, mas também um sítio de estocagem temporária de materiais em suspensão e de elementos, às vezes poluentes, que estão associados (FERNANDES, 2001).

Esta forte produtividade biológica faz que os estuários sejam uma zona de alimentação para numerosas formas juvenis de peixes. Para outras espécies migratórias, esses locais são um ponto de passagem obrigatório entre o meio marinho e o fluvial. A mistura das águas em alguns estuários promove processos de floculação, permitindo a deposição de frações arenosas finas que constituem o sedimento lamoso. Esse sedimento é colonizado por diversas formas animais e por plantas de porte arbóreo e/ou arbustivo que formam a comunidade vegetal dos manguezais. Poluentes de proveniência agrícola, tais como agrotóxicos, nos estuários, estão associados ao material em suspensão e a fração da matéria orgânica dissolvida (CUNHA, 2010; FERNANDES, 2001).

3.3. O impacto nos ambientes aquáticos

Os agrotóxicos são contaminantes em potencial, uma vez que sua principal função é de eliminar alguma forma de vida, não sendo seletiva, atingindo também espécies não alvas, além de contaminar a atmosfera, água, solo, e serem persistentes no ambiente. Dessa forma, essas substâncias não afetam somente a biota aquática, mas a terrestre e, conseqüentemente, o ser humano (BERTI *et al.*, 2009). Berti e colaboradores (2009) ainda salientam que uso intensivo de agrotóxicos pode promover o adoecimento e extinção de espécies animais e vegetais, assim como o aumento de populações de pragas resistentes. Por isso, a importância de leis que estabeleçam níveis máximos de princípios ativos presentes nos compartimentos ambientais. Atualmente a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 357 e a Portaria 518, se restringem somente a alguns agrotóxicos para a água usada nas atividades humanas.

Moreira e colaboradores (2012) verificaram a contaminação de águas superficiais e de chuva por agrotóxicos nos municípios de Lucas do Rio Verde e Campo Verde, do estado do Mato Grosso, situado entre os maiores produtores de soja, milho e algodão do estado e do país. Resultados das análises mostraram a presença de resíduos de diferentes agrotóxicos nas amostras de águas superficiais e de chuva coletadas nos dois municípios. O trabalho ainda avaliou amostras ecotoxicológicas de sapos das espécies *Rhinella schneideri* e *Leptodactylus labyrinthicus*. As concentrações de agrotóxicos detectados nas amostras de água pluvial variaram de 0,01 a 47,21 $\mu\text{g L}^{-1}$. As amostras de água de chuva coletadas foram detectados e quantificados resíduos de DEA (1,2 a 4,45 $\mu\text{g L}^{-1}$), atrazina (0,21 a 75,43 $\mu\text{g L}^{-1}$), metil paration (0,71 $\mu\text{g L}^{-1}$), malationa (4,37 e 7,08 $\mu\text{g L}^{-1}$), metolacoloro (0,11 a 4,49 $\mu\text{g L}^{-1}$), endosulfan alfa e beta (0,5 a 29,64 $\mu\text{g L}^{-1}$), flutriafol (0,27 a 1,51 $\mu\text{g L}^{-1}$) e endosulfan S (2,0 a 7,59 $\mu\text{g L}^{-1}$).

Armas e colaboradores (2007) realizaram um diagnóstico espaço-temporal da ocorrência de herbicidas nas águas superficiais e sedimentos do rio Corumbataí e principais afluentes. Os herbicidas analisados em amostras de água foram as triazinas (ametrina, atrazina e simazina), hexazinona, glifosato e clomazona. No sedimento, a sua composição arenosa não propiciou o acúmulo de herbicidas na forma adsorvida. Foram observados níveis quantificáveis de ametrina, atrazina e simazina variando entre 0,7 a 2,9 $\mu\text{g L}^{-1}$, 0,6 a 2,7 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 0,3 a 0,6 $\mu\text{g L}^{-1}$ em água, respectivamente. No sedimento, foram

detectados apenas a ametrina e o glifosato, porém abaixo do limite de quantificação (LQ). O glifosato foi o agrotóxico mais frequentemente detectado, porém estava abaixo do LQ.

Marques (2005) avaliou o impacto da atividade agrícola para qualidade dos recursos hídricos na bacia hidrográfica do rio Ribeira do Iguape, localizada na região sudeste do estado de São Paulo. Os agrotóxicos analisados pertencem à classe dos carbomatos (aldicarbe, carbofurano, carbaril) e das triazinas (atrazina e simazina) e da nitroanilina (trifluralina). Verificou que a sazonalidade influencia na presença de resíduos de agrotóxicos e que 24 % do total de 152 amostras analisadas apresentavam esses resíduos. O valor encontrado para o aldicarbe foi de $2,15 \mu\text{g L}^{-1}$; o carbofurano apresentou valores variando de 0,08 a $1,62 \mu\text{g L}^{-1}$ e o carbaril de $0,92 \mu\text{g L}^{-1}$. Para os herbicidas triazínicos foram encontrados valores de 0,06 a $0,41 \mu\text{g L}^{-1}$ para a simazina e para a atrazina 0,01 a $0,26 \mu\text{g L}^{-1}$. Para a trifluralina, valores de 0,15 a $2,06 \mu\text{g L}^{-1}$.

No estado do Ceará, apesar do grande uso de agrotóxicos, poucos estudos são verificados a respeito da problemática dos agrotóxicos. Barreto (2006) realizou uma pesquisa no município de Tianguá-CE quanto à contaminação da água subterrânea por pesticidas a partir do monitoramento de uma bateria de poços. Foram analisados os agrotóxicos atrazina, simazina e metil paration. As determinações desses pesticidas indicaram que, do total de 153 amostras analisadas, foi constatada a presença desses compostos em 126 amostras (82 %) durante a etapa investigatória. Em uma segunda etapa do trabalho, do total de 36 amostras analisadas para cada composto, verificou-se que atrazina, simazina e metil paration foram detectados em, respectivamente, 17 amostras (47 %), 21 amostras (55 %) e 14 amostras (39 %). Para a atrazina os valores variam de 1,39 a $9,95 \mu\text{g L}^{-1}$, para a simazina de 0,60 a $9,22 \mu\text{g L}^{-1}$ e para o metil paration 0,60 a $9,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Esses resultados estão em desacordo com os valores máximos permitidos definidos pela legislação, ou seja, $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$ para atrazina e simazina e $0,04 \mu\text{g L}^{-1}$ para metil paration.

Atualmente na bacia do rio Jaguaribe ocorre uma grande ausência de dados a respeito da problemática dos agrotóxicos, bem como seus impactos na zona estuarina. Oliveira (2012) verificou a presença de 7 agrotóxicos da classe dos organoclorados, os quais foram banidos na década de 1990. Apesar dos níveis baixos e da evidência do lançamento ser bastante antigo, verifica-se que o uso no passado seja na agricultura ou como mecanismo de combate a pragas urbanas ou florestais, causaram impactos na região estuarina da maior bacia hidrográfica do Ceará.

3.4. Agrotóxicos em estudo

Os agrotóxicos são classificados seguindo os critérios: classe química e organismo alvo. Em relação à estrutura química, eles podem pertencer à classe dos organoclorados, organofosforados, carbamatos, piretroides, organonitrogenados, triazinas, etc. De acordo com o organismo alvo, os pesticidas são classificados em inseticida, fungicida, herbicida, acaricida, entre outros (RIBEIRO *et al.*, 2008).

Os herbicidas ocupam posição de destaque não só entre os agrotóxicos com maior volume de comércio, mas também estão entre os agrotóxicos com maior volume de importação (MARQUES, 2005). Segundo relatório da ANVISA (2008), os herbicidas representaram 45 % do total de agrotóxicos comercializados. Os fungicidas respondem por 14 % do mercado nacional, os inseticidas 12 % e, as demais categorias de agrotóxicos, 29 %.

Os compostos podem receber também classificação toxicológica (Tabela 1) e classificação ambiental (Tabela 2).

Tabela 1 – Classificação toxicológica dos agrotóxicos.

Grupo	Classe toxicológica	Cor do rótulo
Extremamente tóxico	I	Vermelho
Altamente tóxico	II	Vermelho
Medianamente tóxico	III	Azul
Pouco tóxico	IV	Verde

Fonte: WHO, 1990.

Tabela 2 – Classificação dos agrotóxicos em função do risco ao meio ambiente.

Periculosidade	Classe Ambiental
Produto altamente perigoso	I
Produto muito perigoso	II
Produto perigoso	III
Produto Pouco perigoso	IV

Fonte: IBAMA, 1996.

O tebutiuram é um herbicida pertencente ao grupo químico das ureias, com classe toxicológica II (altamente tóxico) e ambiental III (produto perigoso ao meio ambiente) (ANVISA, 2008). Esse insumo é um dos herbicidas mais intensamente utilizados na cultura da cana-de-açúcar (GOMES *et al.*, 2006), na pré-emergência e nos campos de pastagens na pré e pós-emergência (ANVISA, 2008). O uso desse produto tem despertado

preocupação em relação ao risco ambiental, principalmente no tocante à contaminação dos lençóis freáticos.

O alacloro pertence ao grupo químico das acetanilidas, com classe toxicológica III (medianamente tóxico) e ambiental II (produto muito perigoso ao meio ambiente) com aplicação em pré-emergência das plantas infestantes nas culturas de algodão, amendoim, café, cana-de-açúcar, girassol, milho, soja (ANVISA, 2008).

A atrazina e a simazina pertencem à classe das triazinas e às classes toxicológica e ambiental III (medianamente tóxico) e III (produto perigoso), respectivamente, sendo utilizadas em aplicações de pré e pós-emergência nas culturas. São utilizados, principalmente, em culturas de milho, cana-de-açúcar e sorgo (ANVISA, 2008). As triazinas ainda são, no mundo todo, os herbicidas mais presentes nas águas superficiais e subterrâneas, vindo a representar 80,7 % dos contaminantes encontrados em mais de 100 mil amostras de água superficial e subterrânea analisadas na Alemanha Ocidental, sendo a atrazina a responsável por 59,7 % dos casos (ARMAS *et al.*, 2007).

O fluridona é herbicida sistêmico, do grupo químico da piridinona e classificação toxicológica III (medianamente tóxico) e classe ambiental III (perigoso ao meio ambiente), é empregada em ambientes aquáticos, para o controle de macrófitas aquáticas das espécies *Egeriadensa* e *Egeria najas* em reservatórios de hidrelétricas. Esse composto possui Concentração Máxima Permitida (CMP) em corpos hídricos de 25 $\mu\text{g L}^{-1}$ (ANVISA, 2008).

Segundo a Ficha de Informação de Segurança de Produtos Químicos (FISPQ, 2012), o etalfluralina é um herbicida seletivo, de ação não sistêmica de pré-emergência. Pertence ao grupo químico das dinitroanilina. Esse produto é classificado toxicologicamente pelo Ministério da Saúde e pelo IBAMA como classe II, ou seja, altamente tóxico e muito perigoso.

O herbicida trifluralina também pertence ao grupo químico dinitroanilina, de classe toxicológica III (medianamente tóxicos). Esse herbicida é empregado na aplicação em pré-emergência das plantas infestantes nas culturas de algodão, alho, amendoim, arroz, berinjela, cana-de-açúcar, cebola, cenoura, citros, couve, couve-flor, eucalipto, feijão,

feijão-vagem, girassol, gladiolo, mamona, mandioca, milho, pimentão, pinus, quiabo, repolho, seringueira, rosa, soja e tomate.

O metolaclo é um herbicida do grupo cloroacetanilida e sua aplicação ocorre em pré-emergência das plantas infestantes nas culturas de cana-de-açúcar, milho e soja. Segundo a ANVISA (2008), esse composto possui classe toxicológica III.

O bromacila pertence ao grupo da uracila com classificação toxicológica III (medianamente tóxico). Sua aplicação é autorizada em pré e pós-emergência das plantas infestantes nas culturas de abacaxi e citros (ANVISA, 2008).

O herbicida seletivo norflurazona do grupo químico piridazinona encontra-se na relação de ingredientes ativos de agrotóxicos, domissanitários e preservantes de madeira que, atualmente, **não possuem autorização** de uso no Brasil segundo dados da ANVISA (2008).

A Tabela 3 apresenta um resumo das principais características físico-químicas dos agrotóxicos analisados.

Tabela 3 – Características físico-químicas dos agrotóxicos em estudo.

Compostos	Fórmula Molecular	K_{oc}^1 (mL g ⁻¹)	Log Kow ²	Solubilidade em água ³ (mg L ⁻¹)	Pressão de Vapor ⁴ (Pa)	Constante de Henry ⁴ (Pa m ³ mol ⁻¹)
Tebutiurum	C ₉ H ₁₆ N ₄ OS	80	1,79	2500	0,27	2,47 X 10 ⁻⁵
Etalfluralina	C ₁₃ H ₁₄ F ₃ N ₃ O ₄	6364	5,11	0,01	12	1,80 X 10 ¹
Trifluralina	C ₁₃ H ₁₆ F ₃ N ₃ O ₄	15800	5,27	0,221	9,5	1,02 X 10 ¹
Simazina	C ₇ H ₁₂ ClN ₅	130	2,3	5	0,00081	5,60 X 10 ⁻⁵
Atrazina	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	100	2,7	35	0,039	1,50 X 10 ⁻⁴
Metobromurom	C ₉ H ₁₁ BrN ₂ O ₂	197	2,48	328	0,22	1,1 X 10 ⁻⁴
Alacloro	C ₁₄ H ₂₀ ClNO ₂	335	3,09	240	2,9	3,20 X 10 ⁻³
Bromacila	C ₉ H ₁₃ BrN ₂ O ₂	32	1,88	815	4,10 X 10 ⁻²	1,50 X 10 ⁻⁵
Norflurazona	C ₁₂ H ₉ ClF ₃ N ₃ O	700	2,45	34	3,86 X 10 ⁻³	3,50 X 10 ⁻⁵
Fluridona	C ₁₉ H ₁₄ F ₃ NO	1000	1,87	12,3	0,013	3,57 X 10 ⁻⁴

Fonte: Pesticides Properties DataBase.

^{1,2}em pH 7 a 20°C; ³ 20°C; ⁴ 25° C

¹Constante de adsorção à matéria orgânica

²Constante de partição octanol/água

4. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

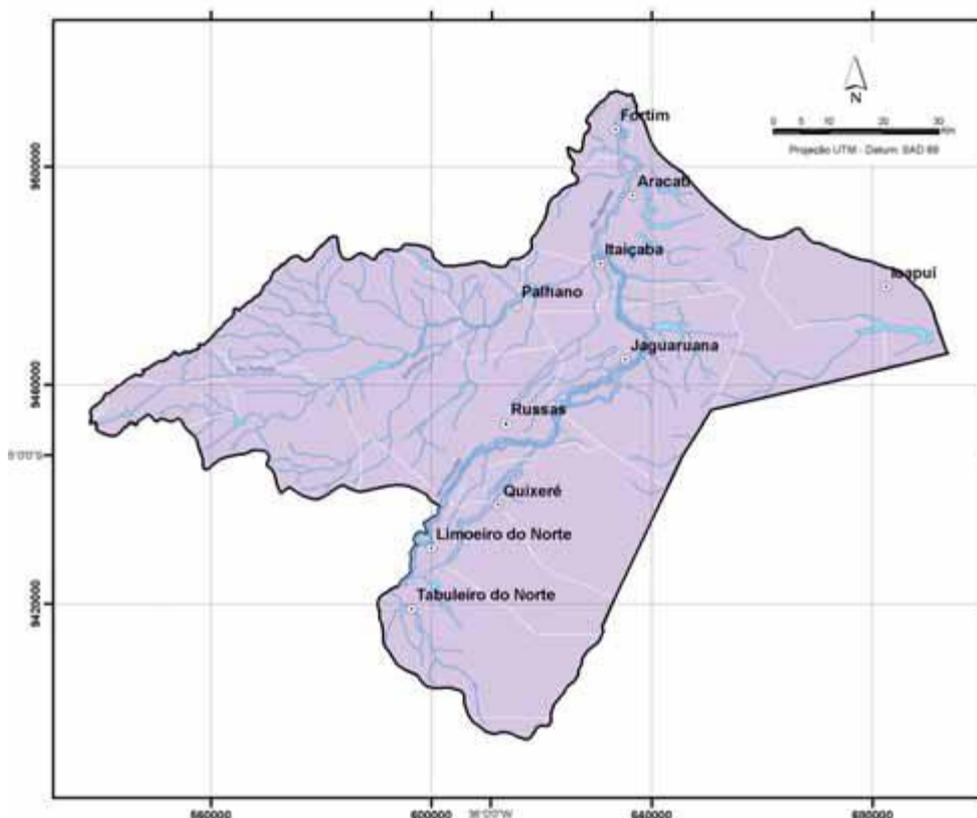
4.1. Localização e acesso

A bacia hidrográfica do rio Jaguaribe está subdividida em 05 (cinco) sub-bacias, que são: sub-bacia hidrográfica do Alto Jaguaribe, sub-bacia hidrográfica do Médio Jaguaribe, sub-bacia hidrográfica do Baixo Jaguaribe, sub-bacia hidrográfica do rio Salgado e sub-bacia hidrográfica do rio Banabuiú.

A sub-bacia hidrográfica do Baixo Jaguaribe, região da pesquisa, está localizada na porção oriental do estado do Ceará limitando-se com o estado do Rio Grande do Norte a leste, com o Oceano Atlântico ao norte, com as bacias metropolitanas à oeste e ao sul e sudoeste com as sub-bacias do Médio Jaguaribe e Banabuiú, respectivamente (INESP, 2009).

Nessa sub-bacia encontram-se os municípios de Limoeiro do Norte, Quixeré, Russas, Jaguaruana, Palhano, Itaiçaba, Aracati, Fortim e Icapuí (Figura 6).

Figura 6 – Municípios da sub-bacia do baixo Jaguaribe (Pacto das águas).



Fonte: INESP, 2009

4.2. Clima

Na região em estudo, predominam os climas semiárido quente e subúmido, com temperaturas anuais médias em torno dos 26 °C a 28 °C. A média pluviométrica anual da Sub-bacia é de 838,0 mm, com mínimas de 707 mm no município de Palhano e máximas de 1.435 mm no município de Fortim (INESP, 2009).

4.3. Hidrografia

O rio Jaguaribe é o principal rio desta sub-bacia. Drena uma área de 7.021 km² dividida em treze municípios (Tabela 4), e situa-se no trecho entre a localidade de Peixe Gordo, onde este rio cruza a rodovia BR 116, até a sua foz, percorrendo um curso total de 137 km, com um desnível de 40 m. Sua área equivale a 4 % do território cearense. Apresenta extensa planície aluvial, resultante do alargamento do vale a jusante, com declividade média de 0,029 % tendo como principal afluente pela margem esquerda o rio Palhano (COGERH, 2010).

Tabela 4 – Municípios drenados pelo rio Jaguaribe no baixo curso

Município	% Drenada
Alto Santo	0,31
Aracati	91,03
Fortim	34,39
Ibicuitinga	40,32
Limoeiro do Norte	70,77
Morada Nova	19,38
Palhano	59,53
Russas	96,01
Tabuleiro do Norte	77,82

Fonte: COGERH, 2010.

4.4. Geologia

Na sub-bacia do Baixo Jaguaribe observa-se um predomínio de rochas sedimentares (74,30 %) que engloba as seguintes unidades litoestratigráficas: grupo Apodi, representado pelas formações Jandaira (calcários) e Açu (folhelhos e arenitos finos a médios)

sedimentos clásticos do grupo barreiras (formação faceiras: conglomerados basais e indivisos: arenitos argilosos), dunas/paleodunas e aluviões. As rochas cristalinas (25,70 %), ocupando a porção oeste da bacia, estão inseridas no contexto geológico da província Borborema, com unidades litológicas representadas pelo grupo Orós, que é composto por micaxistos diversos e o complexo Jaguaretama, constituído de ortognaisses migmatizados, granitos e tonalitos (INESP, 2009).

4.5. Solo

Os solos predominantes são argissolos vermelho-amarelos eutróficos, argila de atividade baixa, textura arenosa/média, derivados de sedimentos terciário-quadernários, planossolos solódicos, com argila de atividade alta, textura arenosa/ média e neossolos litólicos eutróficos textura arenosa e média, relacionados ao complexo nordestino (INESP, 2009).

4.6. Vegetação

Os tipos predominantes de vegetação são o “Complexo Vegetacional da Zona Litorânea”, ao norte, e a caatinga arbustiva densa, a oeste, além da mata ciliar margeando o leito do rio Jaguaribe, em boa parte degradada. A vegetação predominante é savana estépica (caatinga), quase toda ela secundária e substituída em grande parte por extensas plantações de caju. Parte da atividade econômica também está voltada para a pecuária extensiva e para a agricultura tradicional com o cultivo de produtos para a subsistência (INESP, 2009).

A região estuarina do rio Jaguaribe é dominada por florestas de manguezal, dos quais 215 km² estão localizados no entorno da gamboa do Cumbe. O manguezal do estuário do rio Jaguaribe, vem ao longo dos anos, sofrendo os efeitos da exploração (uso e ocupação desordenados do solo, carcinicultura e salineiras). Esses ambientes têm alta vulnerabilidade à ocupação e são fortemente instáveis quando submetidos à degradação (SOARES *et al.*, 2007).

4.7. Aspectos socioeconômicos

Desde o início da colonização, a região do Baixo Jaguaribe assumiu papel importante na economia no Ceará. Isso se deveu ao fato da região se constituir num vale úmido, podendo ser considerada uma área de exceção em meio ao semiárido cearense. A área é propícia à instalação e desenvolvimento de núcleos populacionais e também tem fácil acesso aos sertões, devido à sua rede hídrica, principalmente antes das construções de barragens ao longo do seu curso.

A economia da região viveu alguns ciclos importantes: pecuária, algodão, carnaúba (extrativismo). Outra atividade desenvolvida concomitantemente a esses ciclos foi à agricultura de subsistência (CEARÁ, 2005).

Nesse sentido, segundo Marinho (2010), com a instalação do Perímetro Irrigado Jaguaribe-Apodi, houve uma reestruturação socioespacial agrícola e da irrigação moderna com vistas à implantação da agricultura empresarial na região do baixo Jaguaribe, voltada para fruticultura exportadora, tornando a região um pólo agroindustrial.

Com o advento da agricultura irrigada e sua concomitante expansão, o aumento nas áreas de uso de agrotóxicos na região foi elevado, levando, conseqüentemente, a um aumento na contaminação dos solos e da bacia hídrica da região.

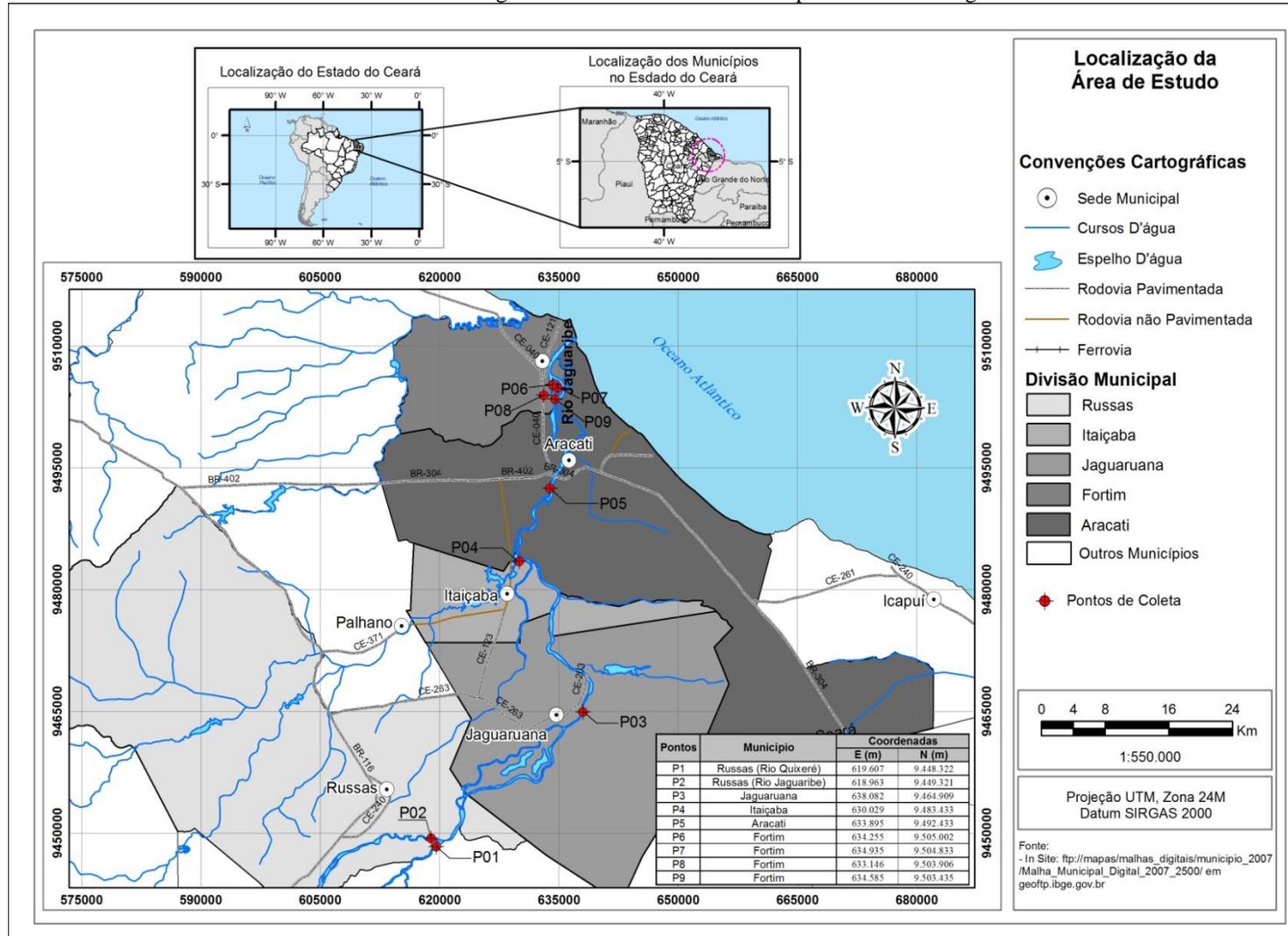
5. MATERIAL E MÉTODOS

5.1. Amostragem e pré-tratamento

A coleta foi realizada no mês de outubro de 2012 em uma única etapa. Isto devido à longa distância, ao difícil acesso e aos elevados custos necessários para a realização da saída de campo.

Foram selecionados 09 (nove) pontos localizados ao longo do rio Jaguaribe. Os três primeiros pontos foram localizados na parte fluvial do rio Jaguaribe e os demais na região estuarina (Figura 7). O material utilizado na coleta das amostras foi de alumínio, inerte aos analitos de interesse. O material sedimentar foi conservado a baixas temperaturas até a chegada ao laboratório, onde foram congeladas, até a etapa de extração.

Figura 7 – Área de estudo com os pontos de amostragem



Fonte: o autor.

A amostra foi sub-dividida em duas partes. O pré-tratamento consistiu na liofilização, secagem a partir do processo de sublimação, e na secagem em estufa à 65 °C. As amostras foram passadas em peneira de 2 mm para retirada de interferentes (folhagem, animais bentônicos, entre outros). O material liofilizado foi utilizado nas análises de matéria orgânica, ácidos húmicos e fúlvicos e na extração dos analitos de interesse, enquanto o material seco em estufa foi usado nas análises granulométricas.

5.2. Padrões e reagentes

Os padrões dos agrotóxicos utilizados neste estudo foram obtidos da AccuStandard®. Foi utilizado o mix *Nitrogen-Containing Pesticides Mix #1*. Os compostos de análise e sua pureza estão presentes na Tabela 5. Os padrões *surrogates* (acenafteno deuterado, criseno deuterado e perileno deuterado) e o padrão interno (azobenzeno), foram adquiridos da Sigma-Aldrich (USA), apresentando grau de pureza entre 99,5 % a 99,9 %.

Tabela 5 – Compostos em estudo e suas purezas

Herbicidas	CAS	Pureza (%)
Tebutirom	34014-18-1	100,00
Etalfluralina	55283-68-6	100,00
Alacloro	15972-60-8	99,40
Bromacila	314-40-9	97,70
Norflurazona	27314-13-2	98,70
Fluridona	59756-60-4	99,80
Atrazina	1912-24-9	100,00
Simazina	122-34-9	99,60
Trifluralina	1582-09-8	98,50
Metolaclo	51218-45-2	96,20

Fonte: Certificado de análises – AccuStandard (2010)

Durante a extração, *clean-up* e preparo das soluções padrões foram utilizados os solventes: hexano, acetona, acetato de etila e diclorometano. Todos estes solventes pertencentes a marca TEDIA grau HPLC. Ainda para realização do *clean-up* foram utilizados cobre em pó (Cu) e alumina da Merck (USA), enquanto o sulfato de sódio anidro (Na₂SO₄) e a sílica gel (70 a 230 mesh) da Vetec.

Nas análises de determinação das substâncias húmicas, carbono orgânico e matéria orgânica foram utilizados os seguintes reagentes: ácido sulfúrico, ácido ortofosfórico, sulfato ferroso amoniacal, ferroína e difenilamina pertencentes a Vetec, e o dicromato de potássio, da Dinâmica.

5.3. Condições cromatográficas

As amostras foram injetadas no cromatógrafo gasoso (CG-EM), modelo QP2010-Shimadzu, interfaciado com detector de massa acoplado a uma coluna DB-5 J&W Scientific (30 m × 0,25 mmd.i × 0,25 µm de filme). Foi injetado 2 µL no modo *Splitless*, utilizando hélio como gás de arraste, a um fluxo de 4,6 mL min⁻¹. A temperatura do injetor foi de 260 °C. A temperatura da fonte de ionização por elétrons e da interface da fonte de íons, foi em ambas de 300 °C. O CG/MS correu no modo SIM/SCAN e cada composto teve pelo menos três fragmentos de íons monitorados (Tabela 6).

Tabela 6 – Íons monitorados durante a confirmação dos agrotóxicos estudados

Agrotóxicos	Íon principal	Íons secundários
Alacloro	160	188; 237
Atrazina	200	202; 215
Bromacila	205	41; 69
Etalfluralina	55	276; 316
Fluridona	328	42
Metolacoloro	162	238; 146
Norflurazona	303	145; 102
Simazina	44	201; 186
Tebutiurum	156	171; 74
Trifluralina	306	264; 335

Fonte: GCMS Real Time Analysis e GCMS Postrun Analysis.

5.4. Validação da metodologia cromatográfica

As técnicas de separação, tais como cromatografia gasosa (GC), cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e eletroforese capilar (CE), vêm se destacando na química analítica pela capacidade de realizarem análises qualitativas e quantitativas em

amostras ambientais, farmacêuticas, biológicas e em alimentos. Assim, faz-se necessário a validação da metodologia uma vez que a medida analítica é muito importante, e precisa garantir resultados consistentes (RIBANI *et al.*, 2004).

A validação é a confirmação pelo exame e fornecimento de provas objetivas para que os requisitos específicos para um determinado uso pretendido sejam satisfeitos. A validação de um método é um processo que estabelece as características de desempenho e limitações do método (INMETRO, 2003).

Segundo Brito e colaboradores (2003), a validação é essencial para definir se métodos desenvolvidos estão completamente adequados aos objetivos a que se destinam, a fim de se obter resultados confiáveis que possam ser satisfatoriamente interpretados. Assim, a validação do método proposto consistiu da avaliação dos parâmetros tais como: seletividade, linearidade, fidelidade (repetibilidade), limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ).

5.4.1. Seletividade

A seletividade de um método instrumental de separação 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 (RIBANI *et al.*, 2004).

A seletividade é o primeiro passo no desenvolvimento e validação de um método instrumental de separação e deve ser reavaliada continuamente durante a validação e subsequente uso do método. Segundo Ribani e colaboradores (2004), se a seletividade não for assegurada, a linearidade, a exatidão e a precisão estarão seriamente comprometidas.

A avaliação da seletividade é realizada comparando a matriz isenta da substância de interesse e a matriz adicionada com esta substância (padrão), sendo que, nesse caso, nenhum interferente deve eluir no tempo de retenção (TR) da substância de interesse, que deve estar bem separada dos demais compostos presentes na amostra (CAVALCANTE *et al.*, 2007; LANÇAS, 2004; RIBANI *et al.*, 2004).

De acordo com Lanças (2004), a seletividade é um parâmetro de grande importância na análise de amostras complexas, como resíduos de pesticidas.

5.4.2. Curva de calibração e linearidade

A linearidade de um método pode ser observada pelo gráfico dos resultados dos ensaios em função da concentração do analito ou então calculados a partir da equação da regressão linear, determinada pelo método dos mínimos quadrados (INMETRO, 2003). Neste trabalho, a linearidade foi observada pela equação de regressão linear obtida pelos seguintes pontos da curva de calibração: 10; 20; 50; 100; 250; 500 e 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$. Segundo Andrade (2012), a linearidade de um método expressa a faixa na qual o sinal analítico (variável y), é linearmente proporcional à sua concentração (variável x), e a equação matemática que escreve esta dependência é conhecida como curva de calibração. As equações foram geradas utilizando o *Software Microsoft Excel*[®].

5.4.3. Limite de detecção e quantificação

O LD é a menor quantidade ou concentração do analito em exame na amostra na amostra que pode ser diferenciada, ou seja, detectada de forma confiável, do zero ou do ruído de fundo (ANVISA, 2003; INMETRO, 2003). De uma maneira mais direta, o LD refere-se a menor quantidade de uma substância presente em uma amostra que possa ser detectado, porém sem quantificá-lo (VALENTINI; SOMMER; MATIOLI, 2007).

O LD pode ser calculado de três maneiras diferentes: método visual, método relação sinal-ruído, método baseado em parâmetros da curva analítica (RIBANI *et al.*, 2004). Sendo, neste trabalho utilizado o método baseado em parâmetros da curva analítica. Neste método o LD pode ser expresso pela equação 1:

$$LD = 3,3 \times DP / S \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

DP - estimativa do desvio padrão da resposta dos brancos.

S - coeficiente angular da equação da reta.

Já o LQ é definido, segundo INMETRO (2003), com a menor concentração do analito que pode ser determinada com um nível aceitável de precisão e veracidade (INMETRO, 2003). Sendo expresso principalmente, para ensaios quantitativos, produto de degradação, o LQ é expresso como concentração do analito na amostra.

O LQ pode ser expresso a partir da equação 2:

$$LQ = 10 \times DP / S \qquad \text{Equação 2}$$

Onde:

DP - estimativa do desvio padrão da resposta dos brancos.

S - coeficiente angular da equação da reta.

Para calcular os parâmetros da curva e a estimativa do desvio padrão relativo destes parâmetros foi utilizado o *Software Microsoft Excel*[®].

5.4.4. Fidelidade

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 por meio da repetibilidade (LANÇAS, 2004).

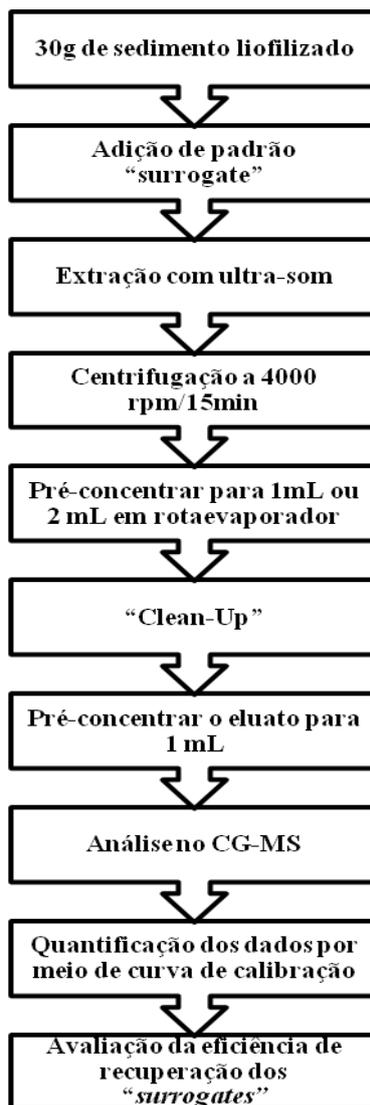
Em análise cromatográfica é importante conhecer a repetibilidade de pelo menos dois parâmetros: o TR (usada para confirmar a identidade do composto – análise qualitativa) e a área do pico (parâmetro utilizado na quantificação dos compostos de interesse – análise quantitativa) (LANÇAS, 2004).

A precisão é estimada por meio do desvio padrão relativa (RSD), também conhecida como coeficiente de variação (CV). A fidelidade do TR e da área do pico do PI foi realizada em triplicata e foram estimadas durante o período de análise em três ocasiões.

5.5. Determinação de agrotóxicos em sedimento

Para a etapa de determinação dos agrotóxicos presentes no sedimento, foi utilizado o protocolo modificado e validado por Cavalcante e colaboradores (2008). Uma massa em torno de 30 g foi utilizada para a etapa de extração e *clean-up* seguida de quantificação por CG-EM (Figura 8).

Figura 8 – Fluxograma do procedimento de análise de agrotóxicos em sedimento



Fonte: adaptado de CAVALCANTE *et al.* (2012).

5.5.1. Técnica de extração

Todo o procedimento de pré-tratamento das amostras, extração, *clean-up* foram executados segundo o protocolo desenvolvido por Cavalcante e colaboradores (2008), com algumas modificações. Para a escolha do sistema de solventes de extração, foi

usado o procedimento de seleção por faixa crescente de constante eluotrópica (CAVALCANTE *et al.*, 2012). Esse procedimento leva em consideração as propriedades físico-químicas dos agrotóxicos estudados, garantindo uma grande eficiência na extração dos agrotóxicos presentes em matrizes complexas como o sedimento. A extração foi realizada utilizando 30 g de sedimento liofilizado, por meio de extração sólido-líquido com o auxílio de sonicação. O sistema de extração consistiu nos solventes: 30 mL de hexano, 30 mL de hexano/diclorometano (1:1, v/v), 30 mL diclorometano, 30 mL de diclorometano /acetato de etila (1:1, v/v), 30 mL de acetato de etila, 30 mL de acetato de etila/acetona (1:1, v/v) e 30 mL de acetona.

Em seguida, o extrato foi centrifugado a 5000 rpm por 15 min. O sobrenadante era recolhido em balão de fundo redondo de 250 mL e pré-concentração para o volume de aproximadamente 1 mL.

5.5.2. Procedimento de clean-up

O *clean-up* foi realizado por meio da extração líquido-sólido, usando coluna preparativa aberta. A coluna foi construída a partir de *slurry* em hexano de 8 g de sílica gel, seguida de 4 g de alumina. Em seguida foi colocado 0,5 cm de cobre em pó seguido de 3 cm de sulfato de sódio anidro. Após o preparo da coluna, a mesma foi lavada com 10 mL de hexano, tornando-a pronta para a adição do extrato, obtido na etapa de extração.

Após a adição dos extratos oriundos da etapa de extração na coluna, ocorria a eluição das substâncias de interesse. As eluições foram realizadas utilizando 20 mL de hexano, 30 mL de hexano/diclorometano (1:1, v/v) e 30 mL de hexano/acetato de etila (1:1, v/v) (totalizando 80 mL para cada amostra). Todo o solvente usado na eluição foi pré-concentrado para um volume de 1 mL até a etapa de identificação e quantificação por CG-EM.

5.5.3. Identificação e quantificação dos analitos de interesse

Os agrotóxicos estudados, padrão interno (azobenzeno) e os padrões *surrogates* (acenafteno deuterado; criseno deuterado; perileno deuterado) foram identificados por

meio dos seus espectros de massa obtida a partir de injeção no modo SCAN. A partir dessa etapa foi construída a rampa de trabalho no cromatógrafo, a qual separasse esses compostos de forma mais eficiente. A partir dessa etapa foi construídas curvas de calibrações dos agrotóxicos estudados, utilizando padrão interna.

5.6. Controle de qualidade e recuperação dos padrões *surrogates*

Todos os dados foram gerados por meio de um rigoroso processo de qualidade. Foram feitos brancos da coluna e dos solventes demonstrando que o sistema estava livre de contaminação. Foram utilizados padrões *surrogates* deuterados para corrigir as perdas dos analitos e a contaminação durante a extração das amostras e da análise instrumental. Todos os resultados foram obtidos em triplicata, exceto as determinações de agrotóxicos. Quando o coeficiente de variância era maior que 10 %, outra determinação era realizada até a triplicata dos dados chegassem abaixo desse limite.

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 (RIBANI *et al.*, 2004).

A recuperação é uma medida da eficiência na análise que envolve um grande número de passo (extração, *clean-up*, pré-concentração entre outros) (LANÇAS, 2004). Assim, para avaliar a recuperação dos compostos em análises de matrizes ambientais foram utilizados os seguintes padrões *surrogates*: Acenafteno deuterado (ACE-D); Criseno deuterado (CRI-D) e Perileno deuterado (PER-D).

Padrão *surrogate*, também conhecido como composto substituto, 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).

5.7. Caracterização Sedimentar

A análise do sedimento foi realizada com o objetivo de caracterizar as frações inorgânicas e orgânicas, como também, para a realização da avaliação da forma de transporte e deposição dos agrotóxicos em estudo. Essa caracterização consistiu na análise de granulométrica, nas determinações de matéria orgânica, ácidos húmicos (AH) e ácidos fúlvicos (AF).

5.7.1. Análise granulométrica

A maior parte dos sedimentos é heterogênea em relação a sua constituição granulométrica, sendo assim, necessária a combinação de métodos para a análise do material grosseiro (fração arenosa) e do fino (fração argilosa). A separação da fração arenosa da fração argilosa é feita por meio da lavagem do sedimento em peneira 0,062 mm. O material grosseiro geralmente é peneirado e os finos podem passar por diversos processos baseado na lei de Stokes (SUGUIO, 1973).

A determinação da granulometria foi realizada no Laboratório Geologia Marinha do LABOMAR/UFC. Para a determinação foram utilizados 100 g de sedimento. Essa separação foi realizada por meio de quarteamento, de modo a garantir uma separação bem representativa do material analisado. Em seguida, foi realizado o peneiramento úmido e o peneiramento seco para separação das frações granulométricas.

O peneiramento úmido é responsável pela separação do teor de finos, ou seja, as frações silte-argila (diâmetro < 0,062 mm). Essa separação ocorre na lavagem da amostra (100 g) sob filete de água contínua em peneira de malha 0,062 mm. O material grosseiro foi levado à estufa.

A fração lamosa que passa através da malha foi recolhida em um recipiente e estocada para decantação do sedimento. O excesso de água foi retirado através de um sifão, tendo o cuidado de não perturbar o sedimento depositado no fundo, para não haver perdas do material. Em seguida o sedimento foi transferido para uma proveta de 1.000 mL com o auxílio de uma pisseta (Figura 9). Adicionou-se aproximadamente 0,67 g de oxalato de sódio e o volume foi completado com água. Com o auxílio de um bastão

foi feita a homogeneização do material. A pipetagem foi realizada nos tempos e no nível conforme Tabela 7. Em cada pipetagem foi retirado um volume de 20 mL da solução e foram separados em béqueres com peso conhecido.

Figura 9 – Proveta com material fino para pipetagem



Fonte: o autor

Tabela 7 – Tempos da pipetagem

Tempos	Nível (cm abaixo da cota 1000 mL da proveta)
0:00'58"	20
0:03'52"	20
0:07'44"	10
0:31'00"	10
2:03'00"	10

Fonte: SUGUIO (1973).

Após todas as coletas, foram levados à estufa para perda da água. Após a secagem total do sedimento foi realizado a segunda pesagem do béquer cheio (béquer + sedimento). O peso do sedimento foi calculado por meio da diferença do peso do béquer vazio e o peso do béquer cheio.

O peneiramento seco foi realizado com a fração retida no peneiramento úmido. Após a separada a fração arenosa, a mesma foi levada à estufa a 60 °C para a perda da umidade. Em seguida essa fração foi passada em uma sequência de peneiras. O conjunto de peneiras foi levado para o agitador (*Rot up*) por 10 min (Figura 10), em seguida a

fração contida em cada peneira, foi retirada e pesada e os valores foram preenchidos na ficha de análise granulométrica.

Figura 10 – Peneiramento seco realizado no *rot up*



Fonte: o autor

Depois de concluídas essas etapas, os dados passaram por um tratamento estatístico por meio do programa ANASED 5.0i licenciado para o Laboratório de Geologia Marinha e Aplicada da UFC, no qual foram determinados os teores de fração arenosa e fina.

5.7.2. *Determinação do teor de Matéria Orgânica (MO) e Carbono Orgânico (CO)*

A determinação dos teores de MO e de CO foram realizadas segundo Camargo e colaboradores (2009). Foi colocado 1 g do sedimento liofilizado em erlenmeyer de 500 mL, e adicionada, 10 mL da solução de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) 0,5 M, seguido de 20 mL de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4). A amostra com a solução e o ácido foi agitada por um minuto com uma leve rotação manual do frasco e esperou-se 30 min (período de descanso).

Em seguida foram adicionados 200 mL de água destilada, 10 mL de ácido ortofosfórico (H_3PO_4) concentrado e 1 mL de difenilamina 1 %. E por último foi

titulado com solução de sulfato ferroso amoniacal (SFA) 0,25 M, até a viragem de azul para verde. Os cálculos foram realizados pelas Equações 3,4 e 5.

$$f = \frac{\text{meq } K_2Cr_2O_7}{\text{meq SFA}} = \frac{10 \times 1}{V_1 \times 0,5} \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

V_1 - volume de SFA gasto na titulação branco (mL).

$$\% C = \frac{[10 - (V_2 \times f \times 0,5)]}{p} \quad \text{Equação 4}$$

Onde:

V_2 - volume de SFA gasto na titulação da amostra (mL);

p - peso da amostra (g).

$$\% MO = \% C \times 1,725 \quad \text{Equação 5}$$

5.7.3. Determinação de substâncias húmicas e substâncias fúlvicas

A extração e o fracionamento destas substâncias foram determinadas pelo procedimento descrito por Benites, Madari e Machado (2003), protocolo utilizado pela Embrapa,. Pesaram-se aproximadamente 30 mg de carbono orgânico total em tubo de centrífuga com tampa e adicionou-se 20 mL de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 M; agitou-se manualmente e deixou em repouso por 24 h. Centrifugou-se 5.000 g por 30 min e recolheu-se o sobrenadante em copo de plástico descartável de 50 mL e reservou-se; em seguida adicionou-se 20 mL de NaOH 0,1 M a cada amostra e agitou-se manualmente até o desprendimento e ressuspensão do precipitado, deixando em repouso por uma hora e centrifugou-se novamente, sob as mesmas condições anteriores, sendo sobrenadante recolhido junto ao anterior.

O pH do extrato alcalino foi ajustado para pH 1,0 pela adição de gotas de solução de H_2SO_4 20 % e foi deixando decantar por 18 h (Figura 11). Filtra-se então o precipitado em filtro de membrana de 0,45 μm sob vácuo, recolhe-se o filtrado aferindo em um balão de 50 mL com água destilada (fração AF).

Figura 11 – Ajuste de pH



Fonte: o autor

Para a coleta da fração AH, adiciona-se NaOH 0,1 M sobre o precipitado até a lavagem total do filtro aferindo com água destilada em um balão de 50 mL.

Uma alíquota de 5 mL da solução de AF de cada amostra foi transferida para tubos de digestão, adicionou-se 1mL de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,042 M e 5 mL de H_2SO_4 . O mesmo procedimento foi realizado em quatro tubos contendo 5 mL de água destilada (brancos).

Os tubos com as amostras e dois dos quatros brancos foram levados para bloco digestor pré-aquecido a 150 °C e por 30 min, dentro de capela (Figura 12). Transferiu-se quantitativamente o conteúdo dos tubos de digestão para frascos erlenmeyer de 125 mL (amostras + dois brancos aquecidos + dois brancos sem aquecimento) e adicionou-se 3 gotas de indicador ferroin e procedeu-se com a titulação com SFA 0,0125 M sob agitação.

Figura 12 – Digestão da amostra em bloco digestor



Fonte: o autor

Para a análise dos AH repetiu-se o mesmo procedimento. A análise das substâncias fúlvicas e húmicas foi realizada em triplicata. Os cálculos foram feitos a partir da Equação 6 e 7 indicada pela EMBRAPA (2003).

$$X = (V_{\text{baq}} - V_{\text{am}}) N_{\text{sfacorr}} \times 150/\text{am} \quad \text{Equação 6}$$

Onde:

m - peso da amostra (g);

a - alíquota (mL);

X - mg de C na forma de ácido húmico ou fúlvico por grama de solo;

V_{baq} - Volume de SFA consumido na titulação do branco aquecido (mL);

V_{am} - Volume de SFA consumido na titulação da amostra (mL);

N_{sfacorr} - Normalidade do SFA corrigida pela equação 7:

$$N_{\text{sfacorr}} = V_{\text{dic}} \times N_{\text{dic}} / V_{\text{sfasaq}} \quad \text{Equação 7}$$

Onde:

V_{dic} - volume de dicromato

N_{dic} - normalidade do dicromato

V_{sfasaq} - volume de SFA consumido na titulação do branco sem aquecimento

A divisão dessas frações tem como base a solubilidade desses compostos; frações AF – cor amarelo-parda e solúvel em qualquer valor de pH da solução; fração AH – cor castanho-escura e solúvel em meio alcalino e insolúvel em meio ácido diluído; fração humina – insolúvel e que permanece ligada a matriz mineral do solo (STEVENSON, 1994).

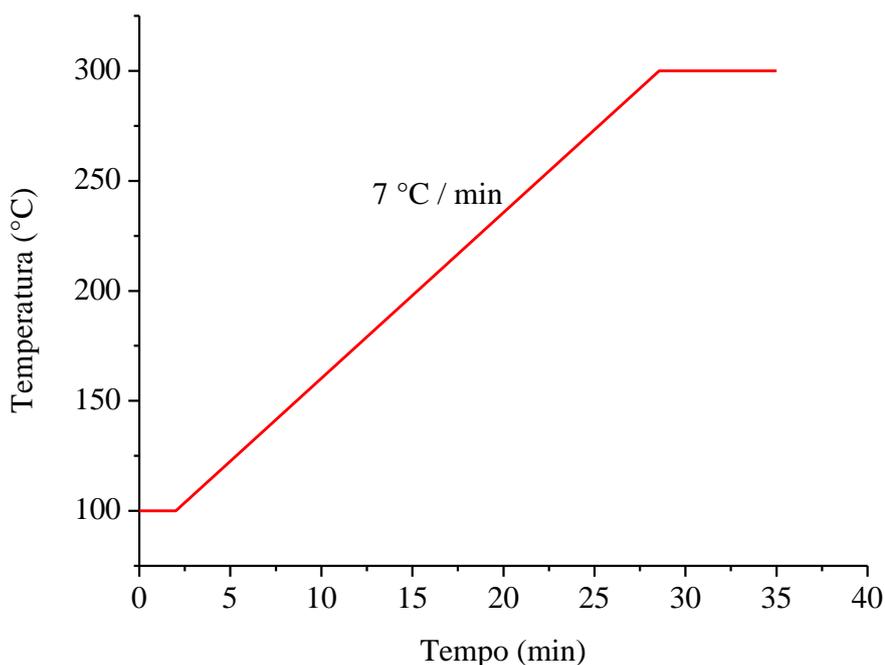
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Validação da metodologia

6.1.1. Programa de temperatura e resolução dos picos cromatográficos

O programa de temperatura é muito importante, uma vez que, deve ser eficiente na separação e resolução dos compostos de interesse, em menor tempo possível. Assim, as condições cromatográficas selecionadas para a separação foram: temperatura inicial de 100 °C mantida por 1 min, elevando a temperatura até 300 °C a uma taxa de 7 °C min⁻¹, onde permaneceu estável a 300 °C por 5 min. A corrida cromatográfica foi de 35 min. (Figura 13).

Figura 13 – Programa de temperatura para separação dos analitos de interesse



Fonte: o autor

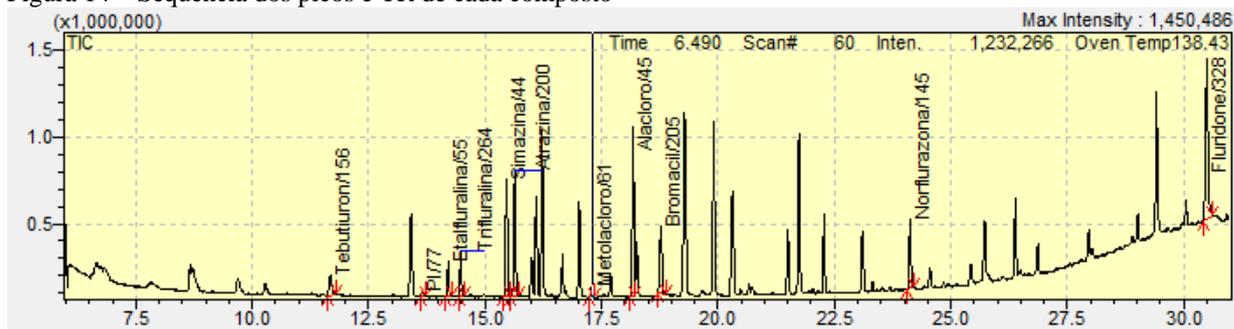
6.1.2. Identificação dos agrotóxicos e confirmação dos tempos de retenção (TR)

Os analitos de interesse foram injetados em cromatógrafo gasoso acoplado a um detector de espectrometria de massa modelo (QP2010) marca Shimadzu. A

identificação dos compostos foi realizada pela ordem de eluição, tempos de retenção e pelo íon molecular principal de cada composto. A confirmação dos mesmos foi realizada por meio da biblioteca NIST05, NIST05s, NIST27 e NIST147 presentes nos programas *GCMS Real Time Analysis* e *GCMS Postrun Analysis*.

O cromatograma de 1000 ppb presente na Figura 14 identifica a sequência e os tempos encontrados para os analitos estudados.

Figura 14 – Sequência dos picos e TR de cada composto

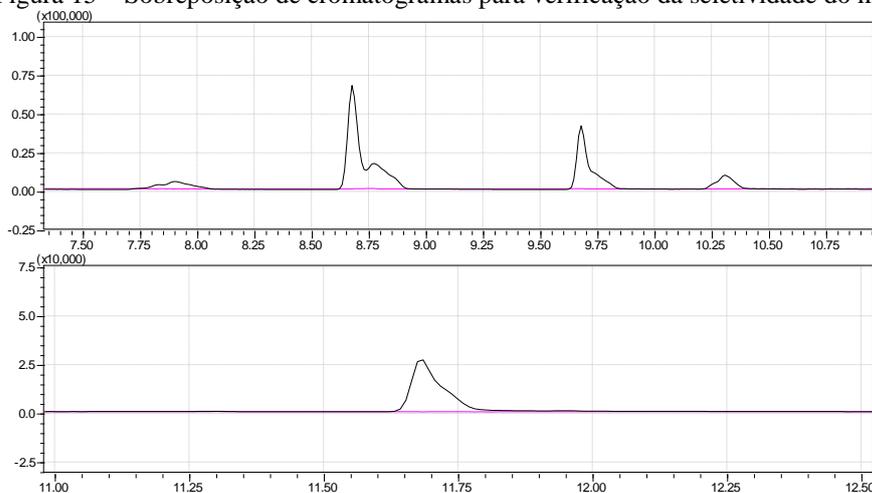


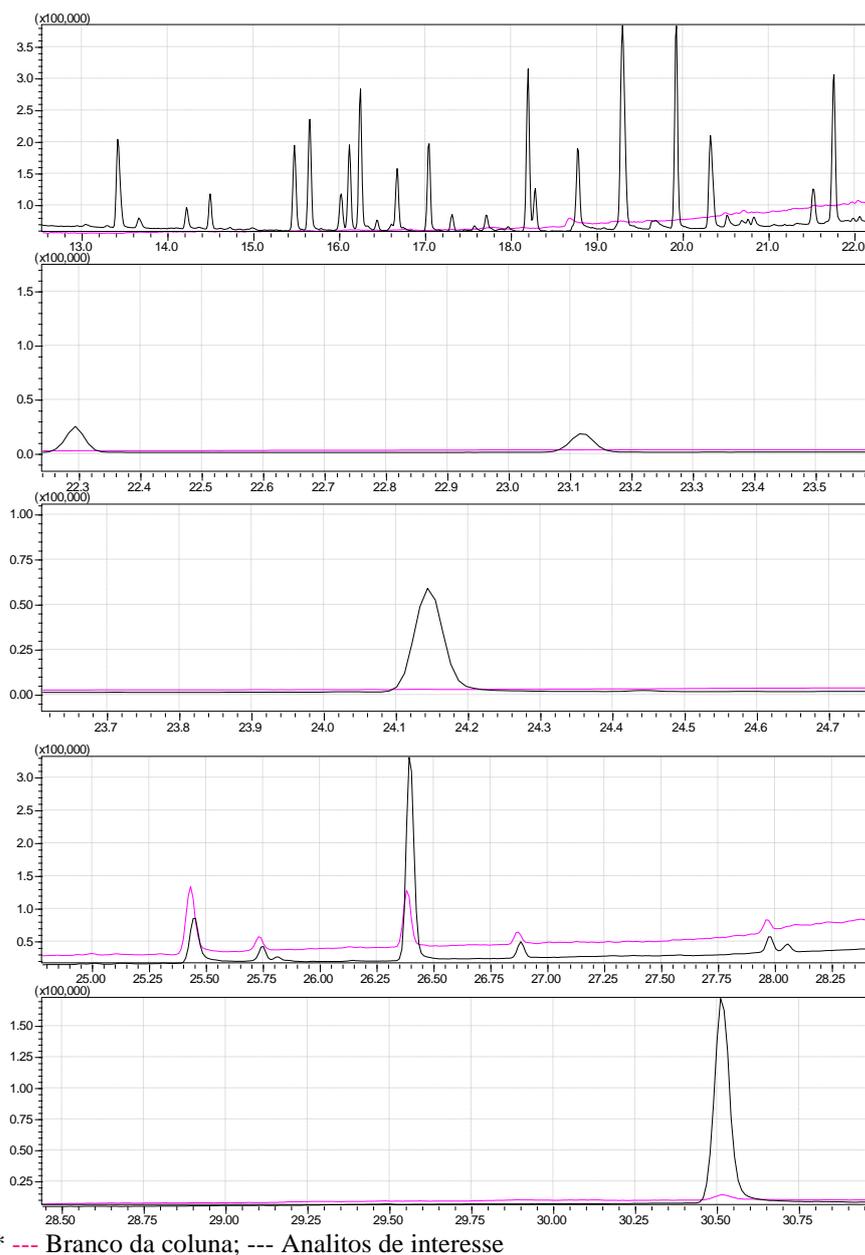
Fonte: GCMS Real Time Analysis e GCMS Postrun Analysis.

6.1.3. Seletividade, Linearidade, Limite de detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ) e Fidelidade do trabalho.

O método se apresentou seletivo, uma vez que não houve sobreposição de picos (entre o ponto de 1000 ppb da curva de calibração e o branco). A Figura 15 apresenta essa sobreposição.

Figura 15 – Sobreposição de cromatogramas para verificação da seletividade do método





Fonte: *GCMS Real Time Analysis* e *GCMS Postrun Analysis*.

Os TRs dos picos dos analitos de interesse estão presentes na Tabela 8. Após verificação pôde-se concluir que não há interferentes nos mesmos TRs dos compostos em estudo.

Para tanto outras figuras de mérito foram analisadas e a compilação dos dados está presente na Tabela 8.

Tabela 8 – Linearidade dos dados

Analitos	Linearidade			TR (min)	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
	Equação de regressão	Curva de Calibração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<i>r</i>			
Terbutiuron	$y = 0,004x + 0,0396$	10 - 1000	0,993	11,69	3,54	10,71
Etalfluralin	$y = 0,0032x - 0,0131$	10 - 1000	0,995	14,22	4,35	13,18
Trifluralin	$y = 0,0054x + 0,0014$	10 - 1000	0,995	14,49	1,04	3,16
Simazina	$y = 0,0142x + 0,0832$	10 - 1000	0,996	15,48	1,01	3,05
Atrazina	$y = 0,0136x + 0,1565$	10 - 1000	0,995	15,65	2,59	7,84
Metolacoloro	$y = 0,013x + 0,1565$	10 - 1000	0,992	17,30	1,83	5,54
Alachlor	$y = 0,0234x + 0,3356$	10 - 1000	0,993	18,20	4,64	14,06
Bromacil	$y = 0,0144x - 0,2695$	10 - 1000	0,996	18,79	3,71	11,24
Norflurazona	$y = 0,007x - 0,0075$	10 - 1000	0,996	24,15	4,42	13,38
Fluridone	$y = 0,0237x + 0,0072$	10 - 1000	0,997	30,52	2,57	7,78

Fonte: o autor

r - Coeficiente de Correlação

A linearidade foi superior a 0,99 estando com valores recomendados pela ANVISA (2003) e o INMETRO (2003) que recomendam um valor de coeficientes de correlação (*r*) igual a 0,99 e 0,90, respectivamente (Tabela 8). Neste trabalho, o LD variou de 2,57 a 4,64 $\mu\text{g L}^{-1}$ e o LQ de 7,78 a 14,06 $\mu\text{g L}^{-1}$ conforme dados apresentados na Tabela 8.

Para a estimativa da fidelidade do método analítico, é importante o estudo de duas variáveis: o CV do TR e CV da altura do pico, uma vez que segundo Lanças (2004) o TR é importante, pois auxilia muitas vezes na identificação dos compostos, sendo considerado uma avaliação qualitativa. Ainda para Lanças (2004) a quantificação dos compostos é realizada utilizando a área do pico (análise quantitativa dos dados). A Tabela 9 apresenta os resultados CV do TR e da área do pico.

Tabela 9 – Fidelidade dos resultados para o PI

	TR			Altura do pico		
Injeção 1	13,681	13,703	13,692	2754138	3965208	10446060
Injeção 2	13,686	13,692	13,692	2665240	4762328	12489150
Injeção 3	13,692	13,703	13,703	2947329	4682251	12275314
Média	13,69	13,70	13,70	2788902,33	4469929,00	11736841,33
Desvio Padrão	0,01	0,01	0,01	144221,95	438931,14	1122950,93
Coefficiente de Variação (%)	0,04	0,05	0,05	5,17	9,82	9,57

Fonte: GCMS Real Time Analysis e GCMS Postrun Analysis.

Segundo Lanças (2004), não há valores máximos de desvios aceitáveis, porém, para TR valores de repetibilidade de até 1 % são considerados aceitáveis, corroborando com os resultados encontrados no trabalho. Com relação à altura do pico, Cavalcante e colaboradores (2009) considera aceitáveis variações de até 10 %. Para a estimativa da fidelidade do método analítico, o CV no TR (qualitativa) não ultrapassou 0,5 % e o CV na altura do pico (quantitativa) não ultrapassou 10 %.

6.1.4. Recuperação do padrão surrogate

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). Para Ribani e colaboradores (2004), os limites inferiores e superiores para recuperação, sugerida pela literatura e aceita internacionalmente, compreendem o intervalo entre 70 a 120 %. Para Denoux e Wang (1998), este intervalo é bem aceito entre 40 a 120 %, enquanto que USEPA (1990) admite valores entre 30 a 115 %. Para Cavalcante e colaboradores (2012), o uso de padrão *surrogate* é indispensável, uma vez que auxilia na verificação da eficiência de extração.

6.2. Distribuições de agrotóxicos em sedimento do rio Jaguaribe

6.2.1. Concentração de agrotóxicos em sedimento

Foi realizado o estudo de dez princípios ativos diferentes. Destes, foram identificados e quantificados 6 compostos na área em estudo. Os herbicidas atrazina, metolacoloro, simazina e trifluralina não foram detectados em nenhum dos locais de amostragem.

A presença das triazinas (atrazina e simazina) geralmente é detectada em águas superficiais e subterrâneas (BARRETO, 2006), não sendo frequentemente encontradas em sedimentos, isso porque esse composto possui uma solubilidade aquosa relativamente alta (30 - 33 mg L⁻¹ a 20 °C) e apenas uma capacidade moderada para adsorver em solos, sendo perdida facilmente para a matriz aquosa (HAYNES;

MULLER; CARTER, 2000). Além disso, esses compostos não foram detectados em sedimentos que apresentavam granulometria arenosa (ARMAS *et al.*,2007).

Sun e colaboradores (2010) encontraram valores de K_{oc} da atrazina de 2 a 3 ordens de grandeza menor do que do fenantreno para sedimento. Isto sugere que o sedimento é um sorvente menos eficaz para a retenção da atrazina do que para o fenantreno. Dessa forma, a atrazina aplicada em sedimentos ou solos pode ser mais susceptível ao processo de lixiviação e contaminar águas superficiais e subterrâneas.

A ausência desses compostos ainda podem se justificar pelas propriedades físico-químicas aplicadas pelo método de Goss, que avalia a forma de transporte dos contaminantes aos mananciais. Segundo o modelo de Goss, os compostos não detectados (atrazina, metolacoloro, simazina e trifluralina) apresentaram alto potencial de transporte dissolvidos na água, ou seja, esses compostos tendem a permanecerem na fração aquosa e não ser associado ao sedimento (Tabela 10 de classificação de Goss). Além disso, os herbicidas atrazina, metolacoloro e simazina ($\log k_{ow}$ de 2,7; 3,4 e 2,3, respectivamente) apresentam $\log k_{ow} < 4$, característica que tornam os compostos mais propícios a serem encontrados na água e não no sedimento.

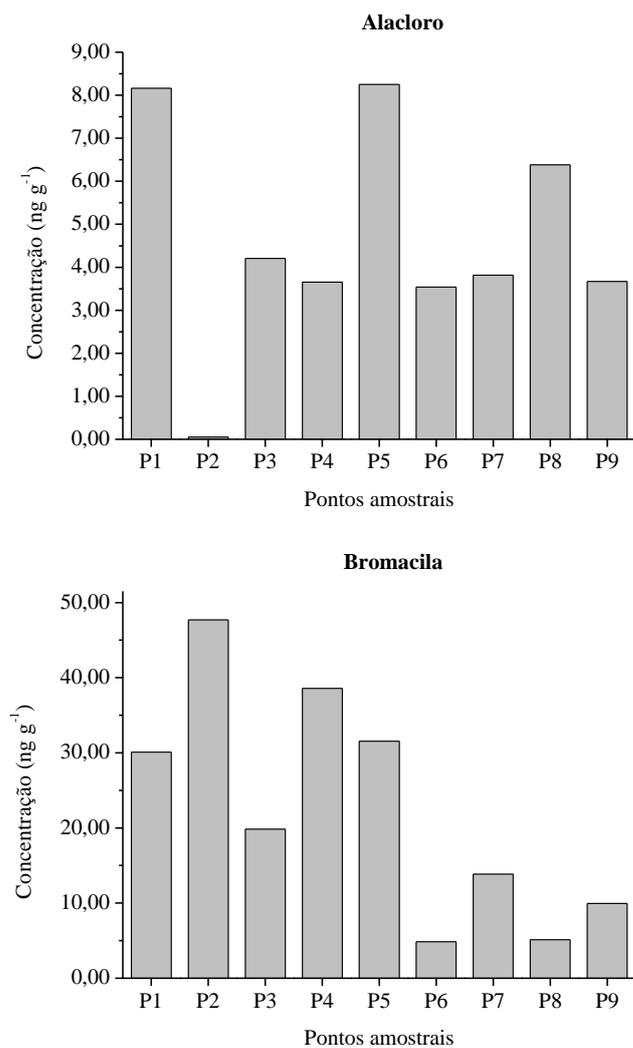
Tabela 10 – Análise preliminar de contaminação das águas superficiais pelos critérios de Goss

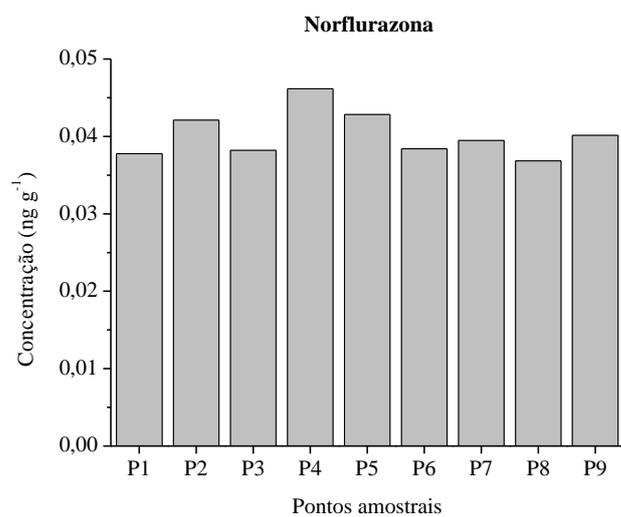
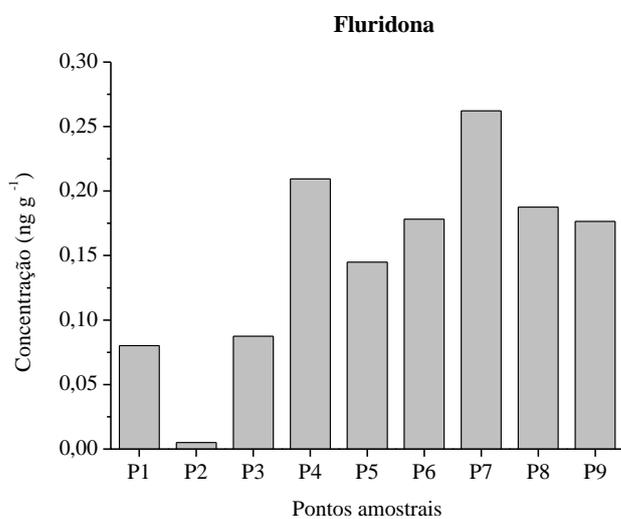
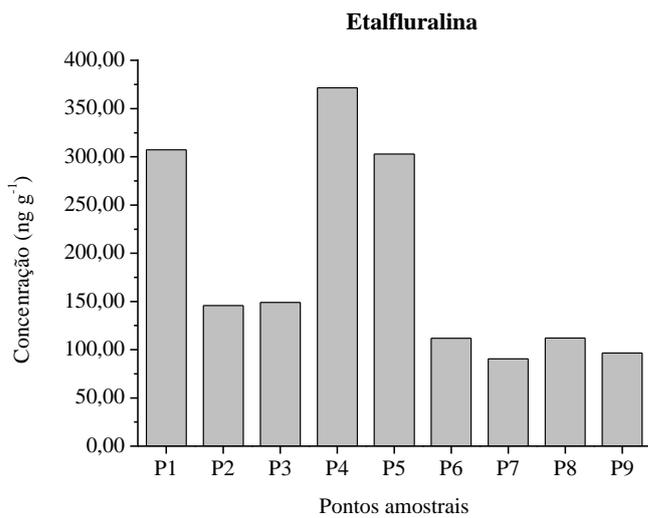
Compostos	Fórmula Molecular	Propriedades físico-químicas			Goss	
		Solubilidade em água a 20 °C (mg L ⁻¹)	K_{oc}	$T_{1/2}$ solo	Associado ao sedimento	Dissolvido em água
Alacloro	C ₁₄ H ₂₀ ClNO ₂	240	335	14	Médio	Médio
Atrazina	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	35	100	75	Médio	Alto
Bromacila	C ₉ H ₁₃ BrN ₂ O ₂	815	32	60	Médio	Médio
Etalfluralina	C ₁₃ H ₁₄ F ₃ N ₃ O ₄	0,01	6364	45	Médio	Baixo
Fluridona	C ₁₉ H ₁₄ F ₃ NO	12,3	1000	21	Médio	Alto
Metolacoloro	C ₁₅ H ₂₂ ClNO ₂	530	120	90	Médio	Alto
Norflurazona	C ₁₂ H ₉ ClF ₃ N ₃ O	34	700	90	Médio	Alto
Simazina	C ₇ H ₁₂ ClN ₅	5	130	60	Médio	Alto
Terbutiurom	C ₉ H ₁₆ N ₄ OS	2500	80	400	Médio	Alto
Trifluralina	C ₁₃ H ₁₆ F ₃ N ₃ O ₄	0,221	15800	181	Médio	Baixo

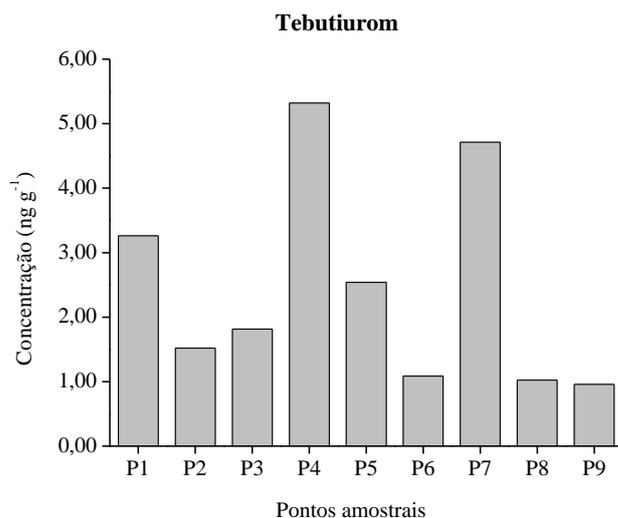
Fonte: Goss (1992)

Os agrotóxicos alacloro, bromacila, etalfluralina, fluridona, norflurazona e tebutiuram foram detectados e quantificados e suas concentrações estão descritos na Figura 16.

Figura 16 – Concentração dos agrotóxicos em estudo.







Fonte: o autor

O agrotóxico alacloro não foi encontrado em apenas um dos pontos amostrais (ponto P2). Os pontos P1(zona fluvial) e P5 (zona estuarina) apresentaram as maiores concentrações deste composto. Seus níveis variaram de 0,05 a 8,25 ng g⁻¹ e o somatório de 41,73 ng g⁻¹. Este composto apresenta propriedades físico-químicas, esse composto possui moderada solubilidade em água (240 mg L⁻¹), K_{oc} (335 cm³ g⁻¹) e baixo t_{1/2} solo (14 – 35 dias).

Segundo Zhu e Li (2002), o bromacila é facilmente lixiviado para as águas subterrâneas, pois apresentam moderada solubilidade em água (815 mg L⁻¹), relativamente persistente (60 dias) e moderadamente absorvido pelo solo (32 cm³ g⁻¹), contudo essas características isoladas permitem que o agrotóxico seja mais facilmente presente em água, porém quando se trata de matrizes ambientais, outros fatores também podem governar a presença ou ausência em determinados compartimentos ambientais. Podendo estar presente em águas (superficiais e subterrâneas), solos e sedimentos. Nesse estudo, foi detectada e quantificada em sedimento a presença desse composto em todos os pontos amostrados. As maiores concentrações foram apresentadas nos pontos P1 a P5, onde a maioria é zona fluvial (P1 a P2) e ou outros dois pontos localizados a jusante da barragem (P4 e P5). Apesar de a zona estuarina ser considerada um sumidouro de contaminantes, nela foram encontradas as menores concentrações desse composto (P6 a P9). O somatório de sua concentração foi 201,53 ng g⁻¹ com variações de 5,13 a 47,69 ng g⁻¹.

Ainda para os herbicidas alacloro e bromacila que foram aplicados um modelo de “*screening*” para águas superficiais, o método de Goss e esse método avaliaram preliminarmente a forma de transporte dos agrotóxicos até o corpo hídrico e classificaram esses compostos como possuindo médio potencial para as duas formas de transporte (associado ao sedimento e dissolvido em água), sendo então possível a detecção deles nos dois ambientes, já que quando estes compostos chegam aos mananciais associados ao material particulado em suspensão tendem a ter como destino final os sedimentos. Ainda para Fernandes (2001), as zonas estuarinas, também foco desse estudo, são regidas por forças hidrodinâmicas que aumentam a decomposição desse material particulado em suspensão.

O etalfluralina foi o herbicida encontrado com maior concentração em todos os locais. Apresentou um somatório de 1687,47 ng g⁻¹. As propriedades físico-químicas desse composto auxiliaram nesse resultado, pois este composto apresenta baixíssima solubilidade em água (0,01 mg L⁻¹), alta K_{oc} (6364 cm³/g) e log_{k_{ow}} > 4 (alta hidrofobicidade). O modelo de Goss confirma essa hidrofobicidade, pois, segundo o modelo, o composto etalfluralina apresenta baixo potencial de estar associado à água, sendo mais facilmente detectado no sedimento. Sua concentração variou de 90,41 a 371,54 ng g⁻¹. O maior valor de concentração medido foi encontrado na região de Itaiçaba (Figura 7).

O herbicida fluridona foi detectado em todos os pontos amostrais, exceto no ponto P2. Esse composto apresentou baixas concentrações por todos os pontos com \sum 1,33 ng g⁻¹ e com variação de 0,08 a 0,21 ng g⁻¹. Foi na região estuário interno (P6 a P9 – Fortim) onde o composto apresentou as maiores concentrações. Este composto possui propriedades físico-químicas que o torna susceptível a ser detectado em sedimento, tais como: baixa solubilidade em água (12,3 mg L⁻¹) e alto valor de K_{oc} (1000 cm³ g⁻¹),

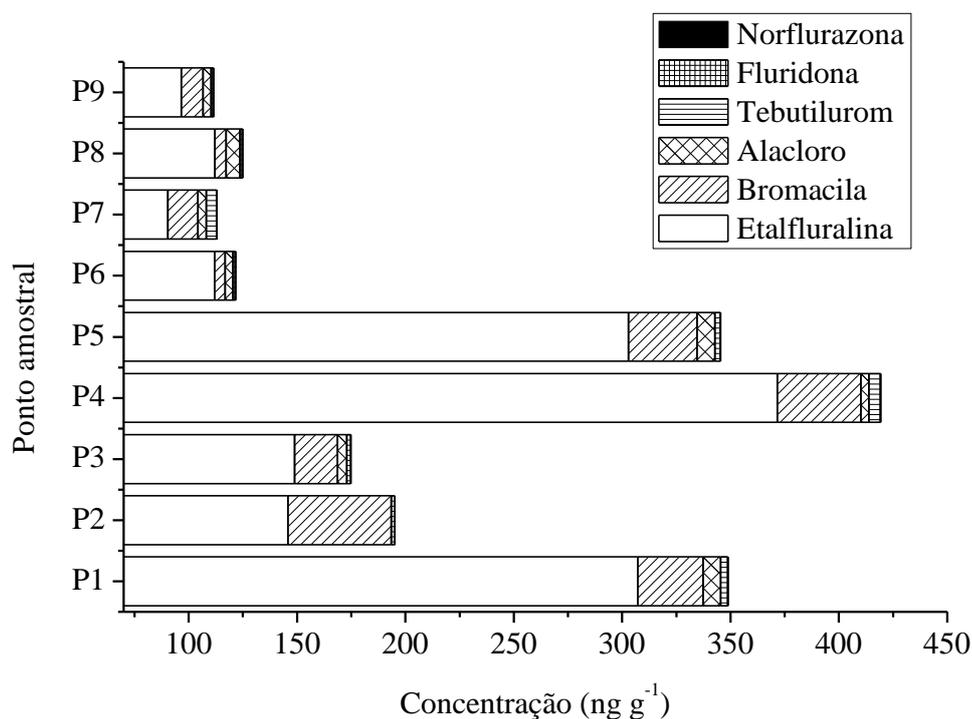
O norflurazona, dentre os agrotóxicos analisados, foi o que apresentou menor concentração, com \sum e variações de 0,36 ng g⁻¹ e 0,04 a 0,05 ng g⁻¹, respectivamente. Esse herbicida possui baixa solubilidade (34 mg L⁻¹) e médio K_{oc} (700 cm³ g⁻¹), essas características são favoráveis ao aparecimento deste composto em sedimento, porém suas baixas concentrações podem ser explicadas pela restrição do uso desse composto na agricultura, uma vez que seu uso é proibido pela ANVISA (2010).

O tebutiurrom apresenta alta solubilidade em água (2.500 mg L^{-1}) e baixo K_{oc} ($80 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), contudo, foi encontrado em todos os pontos de amostragem. Esse fato pode ter ocorrido devido à governância de outros parâmetros na dinâmica do composto no sedimento. Apresentou suas maiores concentrações nos pontos localizados na zona fluvial (P1 a P3) e na zona estuarina (P4 e P5). A concentração desse composto variou $0,96$ a $6,88 \text{ ng g}^{-1}$.

Ressalta-se que pela primeira vez estão sendo investigados os níveis de herbicidas em sedimentos na região flúvio-estuarinas do rio Jaguaribe. Nessa região, somente foram realizados trabalhos com os agrotóxicos da classe dos organoclorados (OLIVEIRA, 2012).

O somatório das concentrações dos agrotóxicos variou de $111,44$ a $419,37 \text{ ng g}^{-1}$.¹ Conforme Figura 17, os locais P4 e P5 obtiveram as maiores concentrações.

Figura 17 – Somatório da concentração de agrotóxicos por ponto amostral.



Fonte: o autor

Segundo Xue, Xu, Jin (2005), os dados dos resíduos em sedimento dos agrotóxicos metolaclo, trifluralina, alaclo são escassos e que esse fato pode ser atribuído à sua menor persistência. Trifluralina e metolaclo foram os agrotóxicos mais frequentemente encontrados na água e sedimentos do reservatório Guanting, o que reflete sua ampla utilização na região. As concentrações do trifluralina variaram de 120 a 1.010 pg g^{-1} , alaclo, de não detectado a 219 pg g^{-1} e o metolaclo, de 65,6 a 297 pg g^{-1} .

Laabs e colaboradores (2002) verificaram a presença de 45 agrotóxicos em águas superficiais, água da chuva e em sedimento. Dentre os agrotóxicos investigados estavam o alaclo, atrazina, metolaclo, simazina e o trifluralina. Estes herbicidas, também foram objeto de estudo nesta pesquisa. Somente a simazina foi encontrada com concentração média de 0,5 $\mu\text{g kg}^{-1}$ em sedimento.

6.3. Caracterização sedimentar

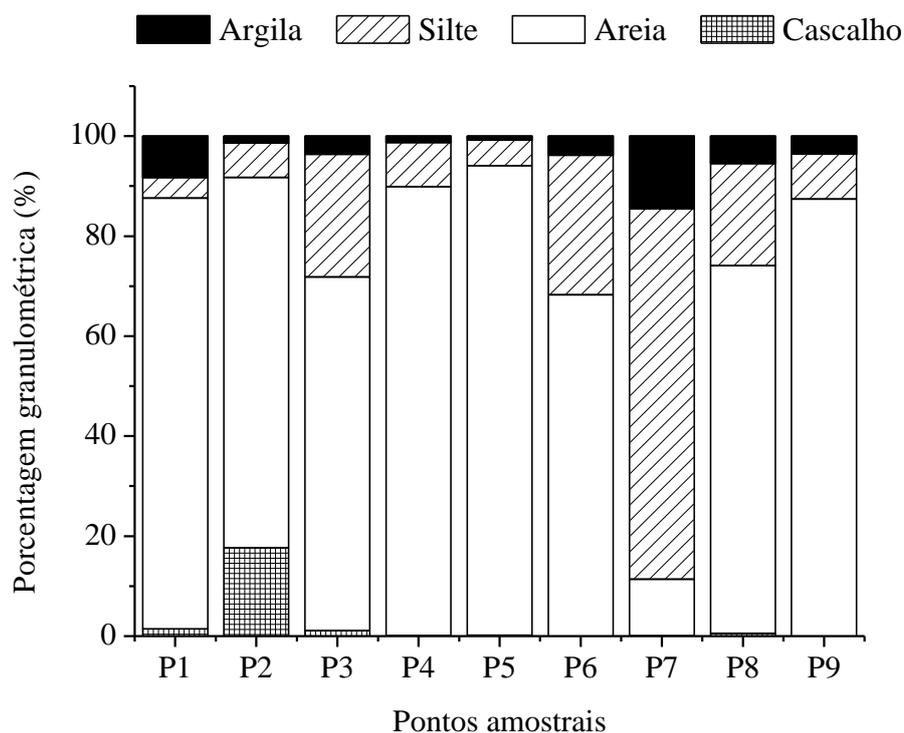
6.3.1. Análise granulométrica

A caracterização granulométrica do sedimento é importante, uma vez que para Martins (2008) e Mater e colaboradores (2004), a areia pode ser considerada como um mineral de comportamento químico inerte ou que adsorve quantidades insignificantes de matéria orgânica (MO) o que dificulta o acúmulo de compostos orgânicos persistentes, e a fração silte-argila tende a apresentar associação com o material orgânico e inorgânico.

Ainda segundo Mater e colaboradores (2004), os que possuem material mais fino em sua composição (silte e argila) apresentam maior superfície de contato, permitindo um maior acúmulo de MO, o qual pode ter relação, dependendo da concentração, com fontes antrópicas.

A caracterização granulométrica foi realizada nos 09 (nove) pontos de amostragem, somente na camada superficial do sedimento e os resultados obtidos estão presentes em gráfico na Figura 18.

Figura 18 – Porcentagem granulométrica dos sedimentos analisados.

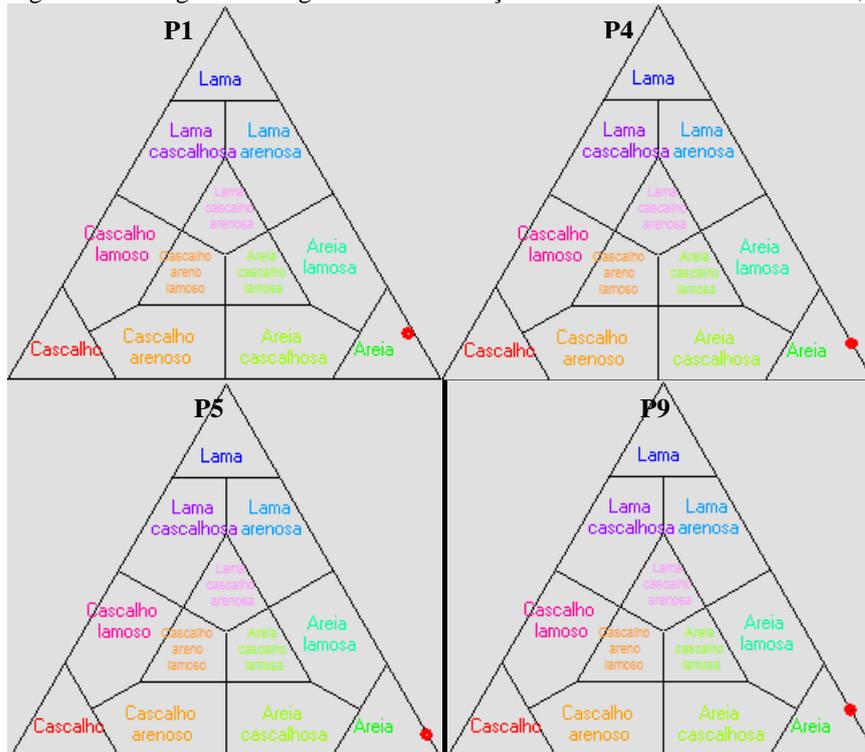


Fonte: o autor

Segundo os resultados, o rio Jaguaribe apresentou na porção fluvial (pontos P1, P2 e P3) uma predominância de frações arenosas com aproximadamente 86 %, 74 % e 70 %, respectivamente. Os pontos localizados na porção estuarina (P4 a P9) apresentaram comportamento semelhante à zona fluvial com uma predominância de material arenoso, com exceção do ponto P7, que apresentou maior concentração de material lamoso (74,18 % de silte e 14,47 % de argila) quando comparado com os outros locais de amostragem. O ponto P5 apresentou a maior porcentagem de areia (93,94 %).

A classificação das amostras foi realizada segundo Shepard (1954) a partir do diagrama triangular de classificação de sedimentos. Assim, as amostras P1, P4, P5 e P9 foram classificadas como areia (Figura 18).

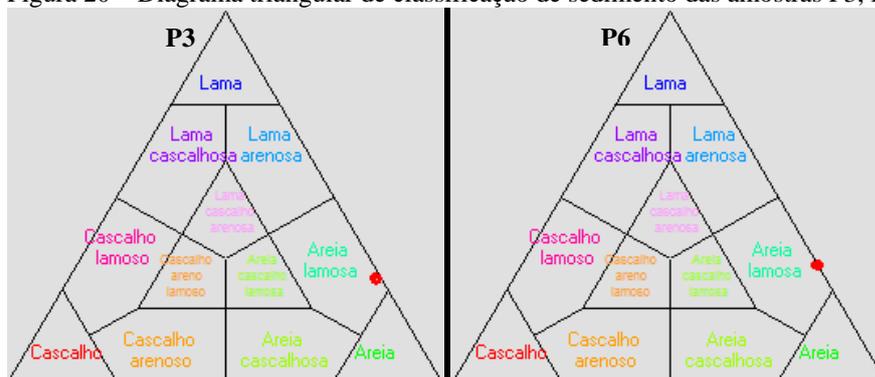
Figura 19 – Diagrama triangular de classificação de sedimento das amostras P1, P4, P5 e P9.

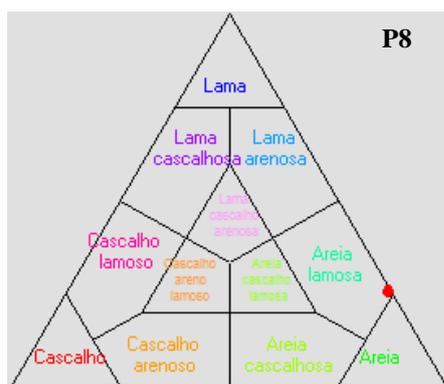


Fonte: o autor

Seguindo a classificação, os pontos P3, P6 e P8 foram classificados como areia lamosa, conforme a Figura 20.

Figura 20 – Diagrama triangular de classificação de sedimento das amostras P3, P6, e P8.

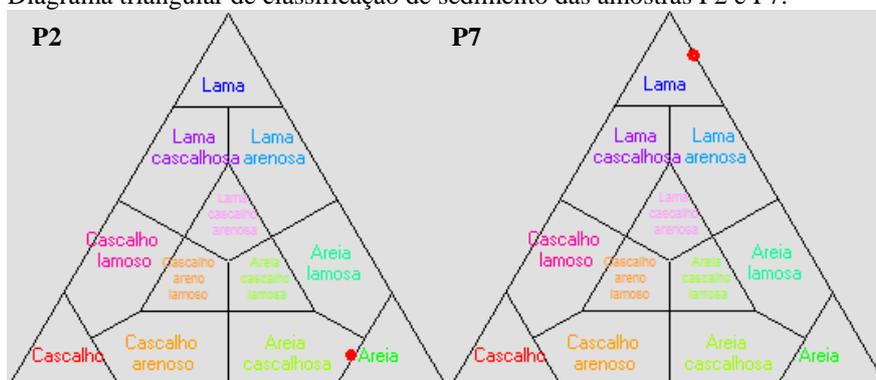




Fonte: o autor

Por fim, as amostras P2 e P7 foram classificadas como areia cascalhosa e lama, respectivamente (Figura 21).

Figura 21 – Diagrama triangular de classificação de sedimento das amostras P2 e P7.



Fonte: o autor

Os dados encontrados neste trabalho corroboram com os resultados encontrados por Andrade (2012) e Godoy (2011) para a mesma área desta pesquisa, encontrando predomínio de material arenoso nos sedimentos analisados.

Godoy (2011) ainda identificou diversos tipos de sedimento no mesmo testemunho, havendo camadas com grande quantidade de silte e argila e camadas formadas basicamente de grãos mais grossos. Essas alterações nos padrões de deposição mostram também que existem alterações na dinâmica do estuário, em que períodos de grande energia são seguidos por períodos de baixa capacidade de transporte de sedimento.

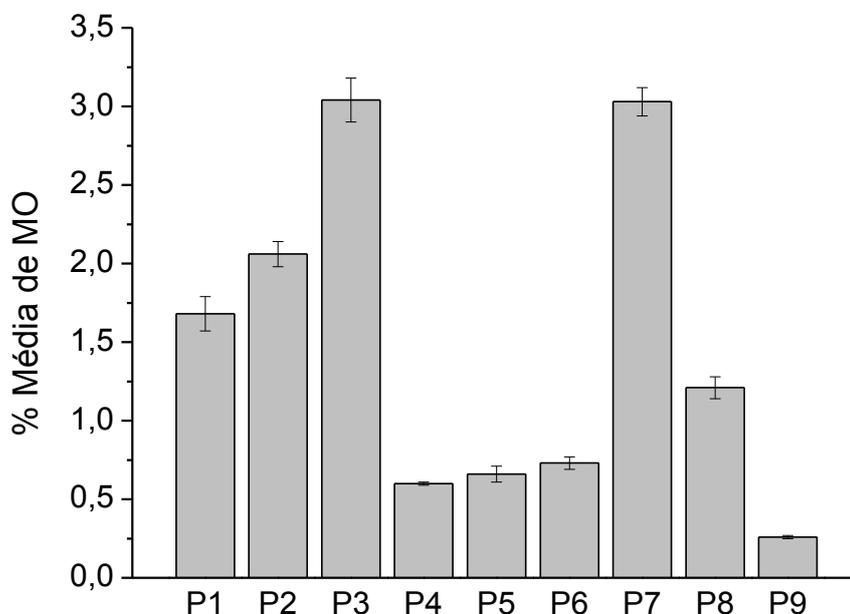
Já para Cunha (2010), que realizou a avaliação granulométrica em testemunhos de sedimentos do lago Coari na região de Amazônia, suas amostras apresentaram uma

predominância de material fino (silte) para ambos os testemunhos com pequenas contribuições de areia e argila. No testemunho sedimentar, houve uma entrada maior de areia no topo, outra menos significativa no meio e na base do mesmo, sugerindo que a entrada de material mais arenoso nessas fatias do testemunho esteja associada à própria lixiviação do solo, pelo aumento na hidrodinâmica na época das cheias carreando mais material para ser depositado nesta região e também pela interferência antrópica na região.

6.3.2. Determinação do teor de matéria orgânica e das substâncias húmicas e substâncias fúlvicas existentes nela

A análise de MO foi realizada conforme sub-item 5.3. Os resultados obtidos com a análise do sedimento da região em estudo foram expressos em porcentagem e encontram-se na Figura 23.

Figura 22 – Valores de MO encontradas nas amostras em estudo.



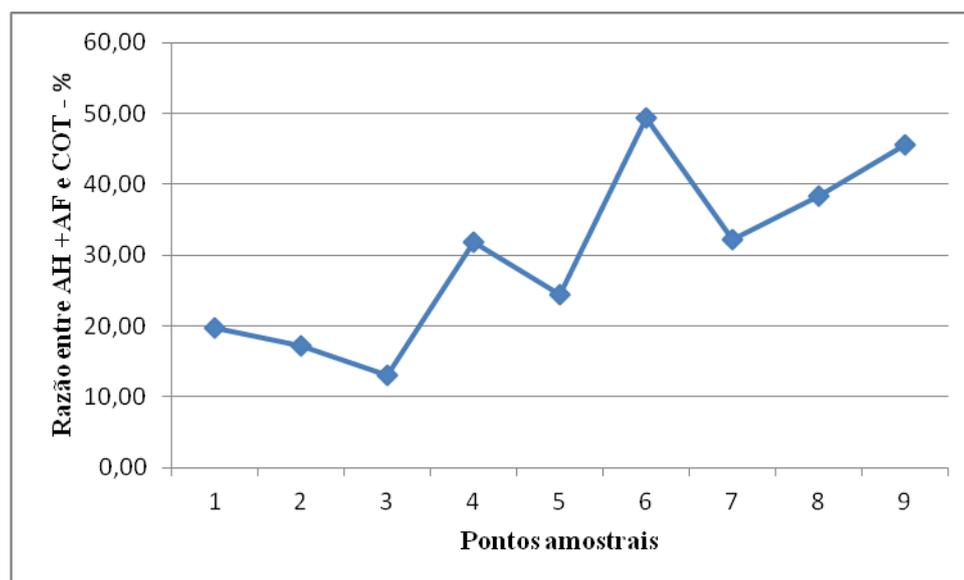
Fonte: o autor

Conforme Tedesco e colaboradores (1995), as quantidades de MO são classificadas em: baixas (valor $\leq 2,5\%$); médio (valores $2,6 \geq 5,0\%$); alto ($> 6,0\%$). Por essa classificação, a maioria das amostras de sedimento analisada apresentou baixo teor de MO, com exceção das amostras dos pontos P3 e P7 que apresentaram teor médio de MO. Os valores encontrados nesta pesquisa corroboram com Godoy (2010) que encontrou valores entre 0,3 e 6% de MO nos testemunhos analisados, na mesma área da pesquisa.

Muitos estudos têm revelado que a MO é a responsável pela retenção de agrotóxicos em solos e sedimentos (GARCIA *et al.*, 2012; SEVERINO; SILVA, 2012; URZEDO *et al.*, 2006). Para Kah e Brown (2006), a adsorção de químicos orgânicos (produtos fitossanitários não iônicos) nos solos é feita principalmente pela MO, mesmo quando a estrutura e propriedades dos constituintes orgânicos da MO não sejam ainda claramente entendidas. A MO dos solos, de águas e sedimentos, é constituída basicamente por substâncias húmicas (SH), que são formadas pela degradação química e enzimática de restos de plantas e animais e pela ação sintética dos microorganismos.

Assim, se faz necessário o estudo dessas frações do sedimento. A relação das concentrações dos AF e AH com o COT encontradas na Figura 23.

Figura 23 – Porcentagem de AH e AF presentes no COT do sedimento estudado.



Fonte: o autor

Segundo Zhang e colaboradores (2011), cerca de 80% do COT é composto pelas frações de humina, AH e AF, sendo as frações de humina as maiores proporções do COT. Essas substâncias são quimicamente complexas, heterogêneas, polidispersas, coloidais, poliméricas, formam micelas em solução e, enfim, isoladamente ou em associação com argilo-minerais, são altamente reativas, podendo complexar compostos orgânicos e não-iônicos (THENG, 2006).

A razão entre as frações de AH+AF e COT apresentou variações de 13,4 a 49,32 %. Esse resultado encontra-se dentro dos valores esperados já que Smalling e Aelion (2006), em estudo da transformação biológica e química da atrazina em ambientes costeiros, detectaram razões semelhantes (22, 25 a 46,46 %) aos valores encontrados nessa pesquisa.

A relação dos AH com o carbono orgânico (AH/COT) variou de 2,1 a 14,31 %. Alguns autores, estudando a influência dessa relação (AH/COT) com a sorção de compostos hidrofóbicos, encontraram valores semelhantes. Sun e colaboradores (2010) realizaram o estudo da sorção da atrazina e do fenantreno nas frações da matéria orgânica do solo e sedimento. Nesse estudo, eles verificaram que a AH/COT variava de 6,0 a 18 %. Para Zhang, Hi e Shi (2009), que realizaram estudo comparativo da sorção do benzo(α)fenantreno em diferentes frações de HU e AH em sedimento, essa (AH/COT) variou de 7,4 a 28,7 % e (HU/COT) variou de 41,9 a 74,6%, confirmando que a humina representa a maior parte do COT (ZHANG et al.,2011).

6.4. Avaliação da distribuição espacial de herbicidas em sedimento do rio Jaguaribe-CE

O futuro dos agrotóxicos lançados no meio ambiente é incerto, uma vez que dependerá não somente das características físico-químicas dos compostos, mas também da quantidade lançada, das características do solo e do ambiente (LUTNICKA, 1999). A mobilidade desses contaminantes em rios e estuários pode ocorrer pela associação com partículas naturais, ou ainda, pela dissolução em água (PAN; YOU, 2010). O primeiro tipo de associação é majoritário e mais relevante no transporte e destino dos compostos orgânicos hidrofóbicos (COHs), como por exemplo, os agrotóxicos, no ambiente aquático, sendo denominada sorção. Os processos de sorção incluem a adsorção,

absorção e dessorção e são diretamente influenciadas pela estrutura e composição da matéria orgânica presente em partículas naturais como: solos, sedimentos e material em suspensão. Dentre as características da MO responsáveis por governar a distribuição dos COHs nos corpos hídricos estão: teor da MO, carbono negro, substâncias húmicas e fúlvicas (SUN *et al.*, 2012) e a fração mineral (CHEFETZ; BILKIS; POLUBESOVA, 2004; MURPHY, *et al.*, 1994; PRATA; LAVORENTI, 2000). Por isso, esses parâmetros têm importante contribuição no processo de sorção e, conseqüentemente, na mobilidade de herbicidas (SUN *et al.*, 2012). Aliado a isso, o deslocamento desses COHs está sujeito à influência da hidroquímica e hidrodinâmica local, sendo mais evidente em zonas de transição, como os estuários (LIMA, 2011).

No ambiente de estudo, o rio Jaguaribe, a presença dos compostos analisados foi determinada por diferentes fatores. A Tabela 11 mostra a dependência dos agrotóxicos em relação às características do sedimento (granulometria e MO).

Tabela 11 – Dados do coeficiente de determinação não linear de Spearman's ($p < 0,10$)

		Variável Independente				
		Fração inorgânica			Fração Orgânica	
Variável dependente		Areia	Silte	Argila	AF	AH
Alacloro	R ² *	-	-	-	-	-
Bromacila	R ² *	0,609	0,398	0,694	0,802	-
Ethalfluralina	R ² *	-	0,441	0,725	-	-
Fluridona	R ² *	-	0,35	-	-	0,666
Norflurazona	R ² *	-	-	-	-	-
Terbutiurrom	R ² *	0,646	0,648	0,687	0,761	0,583

* R²: fator de correlação.

Fonte: Regressão simples utilizando SPSS 10 Software

Os resultados encontrados na relação estatística apontam para uma dependência das propriedades físico-químicas dos compostos, uma vez que, compostos com elevado valor de K_{oc}, como etalfluralina e a fluridona, apresentaram uma dependência com a fração fina do sedimento (silte e argila). Para o herbicida fluridona também foi verificado elevada correlação com a fração húmica da MO do sedimento analisado. Sun e colaboradores (2012) também verificaram uma dependência positiva desse composto com a MO.

Já os compostos bromacila e tebutiurom, cujos valores de K_{oc} e solubilidade são baixos e elevados, respectivamente, ou seja, apresentavam maior afinidade com a fase aquosa, tiveram relação significativa com todas as frações granulométricas do sedimento e com as frações húmicas e fúlvicas.

Os compostos alacloro e norflurazona não obtiveram dependência com nenhum componente do sedimento. Os resultados encontrados por Sun e colaboradores (2012) apontam uma dependência do composto norflurazona com a MO, contudo ele afirma que o estudo mostra que as estruturas condensadas da MO (fração de carbono não hidrolisável e carbono negro) tiveram uma maior contribuição na sorção da norflurazona do que pelas frações de AH. Indicando haver uma dependência desse herbicida com a fração do carbono negro existente na fração de MO.

Oliveira (2012) verificou que as concentrações de heptacloro, lindano e hexaclorobenzeno são dependentes da fração orgânica (AH e AF) e inorgânica (silte, argila e grosso) do sedimento do rio Jaguaribe. Diferentemente, verificou dependência exclusiva de endossulfan e especialmente DDE, DDT e DDD com a fração orgânica do sedimento (AH e AF), justificando os resultados, devido aos altos K_{ow} e K_{oc} entre todos os agrotóxicos organoclorados estudados.

Vieira e colaboradores (1999) realizaram estudo de adsorção com o herbicida 2,4 D em solo e verificaram que a adsorção é favorecida quando há presença MO no solo. Para Rocha e colaboradores (2013), estudando a sorção e dessorção dos compostos ametrina e diuron, verificaram que a capacidade sortiva desses compostos está relacionada aos teores de MO, ou seja, solos com os maiores teores de MO apresentaram alta capacidade sortiva e baixa capacidade dessortiva. Além disso, esses autores também verificaram que o pH influencia na capacidade sortiva desses compostos.

Para alguns autores, outras frações da MO tais com fração de carbono não hidrolisável e carbono negro (SUN *et al.*, 2012) e a fração mineral pode ter sido governante na sorção destes compostos, uma vez que poluentes também podem se ligar a fração mineral, mesmo quando há baixas concentrações de matéria orgânica (CHEFETZ; BILKIS; POLUBESOVA, 2004; MURPHY, *et al.*, 1994; PRATA; LAVORENTI, 2000).

Arantes e colaboradores (2006) e Celis e colaboradores (1998) constataram que a MO não é a única responsável pela sorção da atrazina em solos e que teor, o tipo e a relação da MO com os minerais dos solos assumem importância nessa sorção. Para Celis e colaboradores (1998) quando há associação de AH com óxidos de ferro, os ácidos húmicos ficam impedidos de fazer ligações com os sítios hidrofóbicos diminuindo a sorção com a atrazina e simazina.

Prata e Lavorenti (2000) verificaram uma dependência da sorção do glifosato com os óxidos de Fe e Al, ou seja, a sorção desse composto estava relacionada com a fração mineral, sendo a fração orgânica um fator secundário a sorção desse composto.

7. CONCLUSÃO

O estudo de avaliação da ocorrência e dinâmica ambiental de herbicidas no semiárido cearense, na bacia do rio Jaguaribe-CE, é um trabalho pioneiro que inicia uma nova perspectiva no desenvolvimento de ações voltadas para atividades de avaliação de impacto ambiental na região do semiárido cearense.

De uma maneira geral, o sedimento da região foi classificado como areia e areia lamosa (englobando as frações mais finas da areia). A fração orgânica do sedimento apresentou baixa quantidade de MO, ácidos húmicos e ácidos fúlvicos. Contudo, quanto mais fino o sedimento era caracterizado, maior era a quantidade de MO, AF e AH.

Apesar de uma predominância de material arenoso e com baixas concentrações de matéria orgânica e ácidos húmicos e fúlvicos, foi detectado a contaminação desse sedimento com seis agrotóxicos (alacoloro, bromacila, etalfluralina, fluridona, norflurazona e tebutiuron).

Foi observado que compostos com altos valores de K_{oc} apresentava maior tendência de ser encontrado nas frações finas do sedimento. Já os compostos que possuíam altos valores de solubilidade e baixos valores de K_{oc} tendiam ser encontrados tanto na fração orgânica (AH e AF), quanto na fração inorgânica (areia, silte e argila).

Os compostos alacoloro e norflurazona não apresentaram dependência com nenhuma fração do sedimento, indicando haver outros fatores governantes na ocorrência destes compostos no meio ambiente, sendo necessários estudos complementares para determinar o fator governante na ocorrência e distribuição destes compostos no sedimento.

A informação gerada nesse estudo certamente representa a primeira iniciativa para a avaliação da condição ambiental nessa região, que poderá ser aproveitada como suporte para ações visando à sustentabilidade, manutenção do equilíbrio e qualidade ambiental em uma região tão importante e sensível como o semiárido cearense.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Guia para Validação de Métodos Analíticos e Bioanalíticos**, RE nº 899, de 29/05/2003.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Monitoramento do Mercado de Agrotóxicos, Observatório na Indústria de Agrotóxicos**. Brasília. Março/2010. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/>. Acesso em: 10/08/2012.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA DO MINISTÉRIO DA SAÚDE. ANVISA. Agrotóxicos e Toxicologia. **Monografias**. 2008. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/toxologia/residuos/index.htm>. Acesso: 09/10/2012.

AMARAL, C.R. **Análise da viabilidade socioambiental da fruticultura irrigada do Baixo Jaguaribe, Ceará**. Dissertação de mestrado. Programa Regional de Pós-graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente- PRODEMA. Universidade Federal do Ceará, 2007.

ANDRADE, M. V. F. **Avaliação do Impacto de Atividades Antrópicas no Rio Jaguaribe – O Uso de Hidrocarbonetos Aromáticos como Marcadores de Fontes**. Dissertação de Mestrado. LABOMAR-UFC. Fortaleza, 2012.

ARANTES, S. A. C. M.; LIMA, J. M.; NÓBREGA, J. C. A.; GUILHERME, L. R. G.; JULIÃO, L. G. F.; JESUS, E. A. Sorção da atrazina em solos representativos da sub-bacia do rio das Mortes - MG. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v.16, p. 101 -110, 2006

ARMAS, E. D.; MONTEIRO, R. T. R.; ANTUNES, P. M.; dos SANTOS, M. A. P. F.; CAMARGO, P. B.; ABAKERLI, R. B. Diagnóstico Espaço-Temporal da Ocorrência de Herbicidas nas Águas Superficiais e Sedimentos do Rio Corumbataí e Principais Afluentes. **Química Nova**, V. 30, No. 5, p. 1119-1127, 2007.

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, F. M. S. **Contaminação da água subterrânea por pesticidas e nitrato no município de Tianguá, Ceará**, 2006. 166 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil /

Saneamento Ambiental) – Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental. Universidade Federal do Ceará. - UFC, Fortaleza, 2006.

BENITES, V. M.; MADARI, B.; MACHADO, P. L. O. A. **Extração e Fracionamento Quantitativo de Substâncias Húmicas do Solo: um Procedimento Simplificado de Baixo Custo**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2003. (Embrapa Solos. Comunicado Técnico, 16)

BERTI, A. P.; DÜSMAN, E.; SOARES, L. C.; GRASSI, L. E. A. Efeitos da Contaminação do Ambiente Aquático por Óleos E Agrotóxicos. **Revista: Saúde e Biologia**, v. 4, n. 1, p. 45-51, 2009.

BRASIL, **Decreto n.º 4.074 de 04 de janeiro de 2002**. Regulamenta a Lei nº 7.802/89 (lei federal dos agrotóxicos). Brasília, Diário Oficial da União de 08/01/2002

BRASIL, **Lei n.º 7.802, de 11 de julho de 1989**. “lei federal dos agrotóxicos”. Brasília, Diário Oficial da União de 12/07/1989.

BRASIL. **Portaria n.º 518 de 25 de março de 2004**. Aprova a Norma de Qualidade da Água para Consumo Humano, que dispõe sobre procedimentos e responsabilidades inerentes ao controle e à vigilância da qualidade da água para consumo humano, estabelece o padrão de potabilidade da água para consumo humano, e dá outras providências.

BRASIL. **Resolução n.º 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.

BRITO, N. M.; JUNIOR, O. P. A.; POLESE, L.; RIBEIRO, M. L. Validação de Métodos Analíticos: Estratégia e Discussão. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 13, 2003.

CABRERA. L.; COSTA, F. P.; PRIMEL, E. G. Estimativa de risco de contaminação das águas por pesticidas na região sul do Estado do RS. **Química Nova**, v. 31, n. 8, p. 1982-1986, 2008.

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 Agrônomo de Campinas. Campinas**, Instituto Agrônomo, 2009. 77 p. (Boletim técnico, 106, Edição revista e atualizada).

CANUTO, T. G.; GAMA, A. F.; BARRETO, F. M. S. **Estimativa do potencial de contaminação do metil-paration – modelos de “screening”- em águas superficiais e subterrâneas, no município de Tianguá, Ceará.** IV Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte e Nordeste de Educação Tecnológica. Belém – Pará, 2009.

CAVALCANTE, R. M.; M. FILHO, N. S.; VIANA, R. B.; OLIVEIRA, I. R. N.; NASCIMENTO, R. F.; SILVEIRA, E. R.; FREIRE, G. S. S. Utilização da extração em fase sólida (SPE) na determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em matrizes aquosas ambientais. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 560–564, 2007.

CAVALCANTE, R.M., LIMA, D.M., CORREIA, L.M., NASCIMENTO, R.F., SILVEIRA, E.R., FREIRE, G.S.S. Extraction techniques and clean-up procedure to PAHs determination in sediment from Ceará coast. **Química Nova**, v. 31, 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, n. 2, p. 328–35, 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)**, p. 212-218, 2012.

CEARÁ. **Secretaria dos Recursos Hídricos. Plano Estadual de Recursos Hídricos (PLANERH)**. Fortaleza: SRH, 2005.

CELIS, R.; CORNEJO, J.; HERMOSIN, M.C.; KOSKINEN, W.C. Sorption of atrazine and simazine by model associations of soil colloids. **Soil Science Society America Journal**, v.62, n.1, p.165-171, 1998.

CHEFETZ, B.; BILKIS, Y. I.; POLUBESOVA, T. Sorption-desorption behavior of triazine and phenylurea herbicides in Kishon river sediments. **Water research**, v. 38, n. 20, p. 4383–94, 2004.

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 Coreaú, no Estado do Ceará.** Fortaleza, 2010. Versão preliminar.

CUNHA, T. S. **Avaliação de Parâmetros Geoquímicos em Sedimentos do Lago Coari (Amazônia).** Tese de Doutorado. Pós-graduação em Engenharia Civil, da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2010.

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.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE OBRAS CONTRA A SECA – DNOCS.
Disponível em: <<http://www.dnocs.gov.br>>. Acesso em: 10 jan. 2012.

DIAS, E. C.; RIGOTTO, R. M.; AUGUSTO, L. G. S.; CANCIO, J. ; HOEFFEL, M. G. L. Saúde Ambiental e Saúde do Trabalhador na Atenção Primária à Saúde, no SUS: oportunidades e desafios. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 14, p. 2061-2070, 2009.

FERNANDES, L. D. F. **“Transportes de poluentes em estuários”.** **Dissertação final do Curso de licenciatura em Engenharia do Ambiente.** Universidade Técnica de Lisboa. 2001, 54p.

FICHA DE INFORMAÇÃO DE SEGURANÇA DE PRODUTOS QUÍMICOS – FISPQ. **Etalfluralina.** Disponível em:
http://www.nortox.com.br/imagens/produtos/gold_fispq.pdf. Acessado em: 09/10 /2012.

GAMA, A. F.; OLIVEIRA, A. H. B.; CAVALCANTE, R. M. Inventário de agrotóxicos e risco de contaminação química dos recursos hídricos no semiárido cearense. **Química Nova**, v. 36, n. 3, p. 462–467, 2013.

GARCIA, D. B.; ALVES, S. N. R.; CASON, J. B.; CHRISTOFFOLETI, P. J. Lixiviação de diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl em formulação comercial e isoladamente em dois solos contrastantes. **Revista Brasileira de Herbicidas**, v. 11, n. 2, p. 222, 2012.

GODOY, M. D. P. **Mudanças na Sedimentação no Estuário do Rio Jaguaribe (CE) Devido a Mudanças nos Usos do Solo**. Dissertação de mestrado. Mestrado Ciências Marinhas Tropicais do Instituto de Ciências do Mar da Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2011.

GOMES, M. A. F.; SPADOTTO, C. A.; PEREIRA, A. S.; MATALLO, M. B.; LUCHINI, L. C. Movimento do herbicida tebuthiuron em dois solos representativos das áreas de recarga do aquífero Guarani. **R. Bras. Eng. Agríc. Amb.**, v.10, n. 2, p. 479-483, 2006.

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

HAYNES, D.; MÜLLER, J.; CARTER, S. Pesticide and Herbicide Residues in Sediments and Seagrasses from the Great Barrier Reef World Heritage Area and Queensland Coast. **Marine Pollution Bulletin**, v. 41, n.7, p. 279-287, 2000.

INSTITUTO DE ESTUDOS E PESQUISAS PARA DESENVOLVIMENTO DO ESTADO DO CEARÁ (INESP). **Caderno Regional das Bacias Baixo Jaguaribe**. Fortaleza, v. 10, 2009.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). Brasil: **séries históricas de produção agrícola. 2012**. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/atlas_saneamento/default_zip.shtm>. Acessada em: 10/11/2012.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS (IBAMA). **Portaria normativa IBAMA nº 84, de 15 de outubro de 1996**.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL (INMETRO); **Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos**, DOQ-CGCRE-008, 2003.

JAVARONI, R. DE C. A.; LANDGRAF, M. D.; REZENDE, M. O. O. Comportamento dos herbicidas atrazina e alaclor aplicados em solo preparado para o cultivo de cana-de-açúcar. **Química Nova**, v. 22, n. 1, p. 58-64, 1999.

KAH, M.; BROWN, C.D. Adsorption of ionisable pesticides in soils. **Reviews of Environmental Contamination & Toxicology**, v. 188, n. 1, p. 149-217, 2006.

LAABS, V.; AMELUNG, W.; PINTO, A. A.; WANTZEN, M.; SILVA, C. J.; ZECH, W. Pesticides in surface water, sediment, and rainfall of the Northeastern Pantanal Basin, Brazil. **J. Environ. Qual.**, v. 31, p. 1636–1648, 2002.

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

LIMA, D. M. **Metodologia para quantificação e avaliação da partição de agrotóxicos no estuário do rio Jaguaribe-CE**. Dissertação (Mestrado em Ciências Marinhas Tropicais) –Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará-LABOMAR/UFC. Fortaleza, 2011.

LOPES, M.N. T.; NETTO, P. T.; LOURENCETTI, C.; MARCHI, M. R. R.; RIBEIRO, M. A. L. Validação e aplicação de método para análise de pesticidas em água para consumo humano de dourados (MS) por CLAE/UV e CG/DTE. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 21, p. 103-116, 2011.

LUTNICKA, H. Degradation of pyrethroids in an aquatic ecosystem model. **Water Research**, v. 33, n. 16, p. 3441–3446, 1999.

MARINHO, A. P. **Contextos e contornos de riscos da modernização agrícola em municípios do baixo Jaguaribe-Ce: espelho do desenvolvimento e seus reflexos na saúde, trabalho e ambiente**. Tese de Doutorado, Faculdade de Saúde Pública/USP, 2010.

MARQUES, M. N. **Avaliação do impacto de agrotóxicos em áreas de proteção ambiental, pertencentes à bacia do rio Ribeira de Iguape, São Paulo. Uma contribuição à análise crítica da legislação sobre o padrão de potabilidade**. Tese de doutorado. São Paulo, 2005.

MARTINS, R. F. Avaliação da Presença de Metais e de Biomarcadores Fecais em Sedimentos do Rio Barigüi na Região Metropolitana de Curitiba – PR. Dissertação de Mestrado. **Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental**. Curitiba, 2008.

MATER, L.; ALEZANDRE, M.R.; HANSEL, A.H.; MADUREIRA, L.A.S. Assessment of lipid components and phosphorus in mangrove sediments adjacent to a sewage outfall. **Marine Pollution Bulletin**, v. 40, n. 8, p. 680-687, 2004.

MILHOME, M. A. L.; SOUSA, D. O. B.; LIMA, F. A. F.; NASCIMENTO, R. F. Avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticidas aplicados na agricultura do Baixo Jaguaribe, CE. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v.14, n.3, p. 363-372, 2009.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO (MAPA). **Projeções do agronegócio de 2009/2010 a 2019/2020**. Brasília: MAPA/AGE/ACS, 2010.

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

MURPHY, E. M.; ZACHARA, J. M.; SMITH, S. C.; PHILLIPS, J. L. WLETSMA, T. W. Interaction of hydrophobic organic compounds with mineral-bound humic substances. **Environmental science & technology**, v. 28, n. 7, p. 1291-9, 1994.

MURPHY, P. P.; Bates, T. S.; Curl, H. C.; Feely, R. A.; Scott Burger, R. The transport and fate of particulate hydrocarbons in an urban fjord-like estuary. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 27, n. 5, p. 461-482, 1988.

NETO, M. L. F.; SARCINELLI, P. N. Agrotóxicos em água para consumo humano: uma abordagem de avaliação de risco e contribuição ao processo de atualização da legislação brasileira. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 14, n. 1, p. 69-78, 2009.

NODARI, R.O. Biossegurança, transgênicos e risco ambiental: os desafios da nova Lei de Biossegurança. In: Jose Rubens Morato Leite e Paulo Roney Avila Fagundez.(Org.). **Biossegurança e novas tecnologias na sociedade de risco: aspectos jurídicos, técnicos e sociais**. São Jose, SC: Conceito Editorial, v. I, p. 17-44, 2007.

OLIVEIRA, A. H. B. **Avaliação ambiental e forma de transporte de agrotóxicos organoclorados no rio Jaguaribe – CE**. Dissertação de mestrado. Pós-graduação em Ciências Marinhas Tropicais- LABOMAR – UFC. Fortaleza, 2012.

PAN, G.; YOU, C. Sediment-water distribution of perfluorooctane sulfonate (PFOS) in Yangtze River Estuary. **Environmental Pollution**, vol. 158, n. 5, p. 1363-1367, 2010

Pesticide Properties DataBase (PPDB). **University of Hertfordshire**. Disponível em: <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/en/index.htm>>, Acessado em: 03 jun. 2012.

PRATA, F.; LAVORENTI, A. Herbicides behavior in soil: influence of organic matter. **Revista Biociências**. Taubaté, v.6, n.2, p.17-22, 2000.

PROGRAMA DE ANÁLISE DE RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS EM ALIMENTOS (PARA) - ANVISA. **Divulgado resultado do monitoramento de agrotóxicos em alimentos**. Brasília, 05 de dezembro de 2010. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/>>, Acessado em: 01/12/2012.

RANGEL, T. P. Biogeoquímica da Matéria Orgânica nos Sedimentos dos Estuários do Rio das Ostras e Rio São João/RJ. **Universidade Federal Fluminense Instituto de Química**. Programa de Geoquímica Ambiental. Niterói, 2011.

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, 2004.

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.

RIGOTTO, R M. Exploring Fragility: Industrial Delocalization, Occupational and Environmental Risks, and Non-Governmental Organizations. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 6, p. 980-998, 2009.

RIGOTTO, R. M.; AUGUSTO, L. G. S. Saúde e Ambiente no Brasil: desenvolvimento, território e iniquidade social. **Cadernos de Saúde Pública (FIOCRUZ)**, v. 23, p. 475-485, 2007.

ROCHA, P. R. R.; FARIA, A. T.; SILVA, G. S.; QUEIROZ, M. E. L. R.; GUIMARÃES, F. C. N.; TIRONI, S. P.; GALON, L.; SILVA, A. A. Meia-vida do diuron em solos com diferentes atributos físicos e químicos. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.43, n.11, p.1961-1966, 2013

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

SEVERINO, M. R.; SILVA, P. M. Taxa de Degradação de Ametrina em Quatro Solos Brasileiros: Indicativo do Comportamento Ambiental. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 36, p. 1023-1030, 2012

SILVA, J. M.; ZINI, C. A.; CARAMÃO, E. B. Aplicação da cromatografia gasosa bidimensional abrangente com microdetector de captura de elétrons para determinação de agrotóxicos em sedimentos. **Química Nova**, v. 34, n. 6, p. 962-967, 2011a.

SILVA, J. M.; ZINI, C. A.; CARAMÃO, E. B.; CANIZARES, E. M. P. N.; LEAL, K. A. Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de agrotóxicos em sedimentos por cromatografia gasosa monodimensional e bidimensional abrangente com micro detector de captura de elétrons. **Química Nova**, v. 33, n. 3, p. 591-597, 2010.

SILVA; D. R. O.; DE AVILA, L. A.; AGOSTINETTO, D.; BUNDT, A. C.; PRIMEL, E. G.; CALDAS, S. S. Ocorrência de Agrotóxicos em Águas Subterrâneas de Áreas Adjacentes a Lavouras de Arroz Irrigado. **Química Nova**, v. 34, v. 5, p. 748-752, 2011b.

Sindicato Nacional das indústrias de defensivos agrícolas (SINDAG). **Vendas de defensivos agrícolas são recordes e vão a US\$ 8,5 bi em 2011**. Disponível em: www.sindag.com.br. Acessada em: 10/11/2012.

SMALLING, K. L.; AELION, C. M. Biological and chemical transformation of atrazina in coastal aquatic sediments. **Chemosphere**, v. 62, n. 2, p. 188–96, 2006.

SOARES, A. M. L.; CARVALHO, M. S. B. S.; BARRETO, R. N. C.; SOARES, M. L. Z. **Análise temporal do crescimento da carcinicultura marinha no estuário do rio Jaguaribe –Ceará**. In: XIII Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto. Florianópolis, SC. Anais p. 4267-4274. 2007.

SPADOTTO, C. A.; **Abordagem Interdisciplinar na Avaliação Ambiental de Agrotóxicos**. Embrapa Meio ambiente, Jaguariúna, SP, 2006. 9p.

STEVENSON, F. J.; **Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions**, 2nd ed., Wiley: New York, 1994.

SUGUIO, K. **Introdução à Sedimentologia**. São Paulo, 1973.

SUN, K.; GAO, B.; ZHANG, Z.; ZHANG, G.; ZHAO, Y.; XING, B. Sorption of atrazine and phenanthrene by organic matter fractions in soil and sediment. **Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)**, v. 158, n. 12, p. 3520–6, 2010.

SUN, K.; GAO, B.; RO, K. S.; NOVAK, J. M.; WANG, Z.; HERBERT, S.; XING, B. Assessment of herbicide sorption by biochars and organic matter associated with soil and sediment. **Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)**, v. 163, p. 167–73, 2012.

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

THENG, B.K.G., 2006. Clay-Humic Complexes and Interactions in Soil: Impact on Sorption and Availability of Introduced Organic Compounds. I.U.S.S., 18th World Congress Soil Sci., Philadelphia, 2006, Intern. Union Soil Sci.

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, 2005.

URZEDO, A. P. F. M.; RIGITANO, R. L. O.; LIMA, J. M., CASTRO, N. R. A. Sorção do Inseticida Tiametoxam em Amostras de Solo da Região de Lavras – MG. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 16, p. 71 - 80, 2006.

USEPA, United States Environmental Protection Agency. Method 550.1 – **Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in drinking water by liquid – solid extraction and CLAE with coupled ultraviolet and fluorescence detection, Cincinnati, Ohio, 1990.**

VALENTINI, S.R.; SOMMER, W.A; MATIOLI, G. Validação de métodos analíticos. **Arq Mudi.**, v. 11, n. 2, p. 26-31, 2007.

VIEIRA, E. M.; PRADO, A. G. S.; LANDGRAF, M. D.; REZENDE, M. O. O. Estudo da adsorção/dessorção do ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4d) em solo na ausência e presença de matéria orgânica. **Química Nova**, v. 22, n. 3, p. 305–308, 1999.

WHO (World Health Organization). **Public health impact of pesticides used in agriculture**. Geneva: World Health Organization, 1990

XUE, N.; XU, X.; JIN, Z. Screening 31 endocrine-disrupting pesticides in water and surface sediment samples from Beijing Guanting reservoir. **Chemosphere**, v. 61, n. 11, p. 1594–606, 2005.

ZHANG, J.; HE, M.; SHI, Y. Comparative sorption of benzo[alpha]phrene to different humic acids and humin in sediments. **Journal of hazardous materials**, v. 166, n. 2-3, p. 802–9, 2009.

ZHANG, Y.; DU, J.; ZHANG, F.; YU, Y.; ZHANG, J. Chemical characterization of humic substances isolated from mangrove swamp sediments: The Qinglan area of Hainan Island, China. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 93, n. 3, p. 220–227, 2011.

ZHU, Y.; LI, Q. X. Movement of bromacil and hexazinone in soils of Hawaiian pineapple fields. **Chemosphere**, v. 49, n. 6, p. 669–674, 2002.