



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

WERSÂNGELA CUNHA DUAVÍ

**“AGROTÓXICOS URBANOS”: OCORRÊNCIA, PARTIÇÃO
AMBIENTAL E ECOTOXICOLOGIA - RIO CEARÁ, FORTALEZA-CE,
BRASIL.**

FORTALEZA

2015

WERSÂNGELA CUNHA DUAVÍ

“AGROTÓXICOS URBANOS”: OCORRÊNCIA, PARTIÇÃO AMBIENTAL E
ECOTOXICOLOGIA - RIO CEARÁ, FORTALEZA-CE, BRASIL.

Dissertação submetida à Coordenação do Programa de Pós-graduação em Ciências Marinhas Tropicais do Instituto de Ciências do Mar (LABOMAR) da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Ciências Marinhas Tropicais.

Orientador: Prof. Dr. Rivelino M. Cavalcante

FORTALEZA

2015

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

D869a Duaví, Wersângela Cunha.

“Agrotóxicos Urbanos”: ocorrência, partição ambiental e ecotoxicologia - Rio Ceará, Fortaleza-CE, Brasil. / Wersângela Cunha Duaví. – 2015.
83 f.: 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, 2015.

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

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

1. Produtos químicos. 2. Agrotóxicos. 3. Contaminantes orgânicos. 4. Aspecto ambiental .
I. Título.

CDD 363.7384

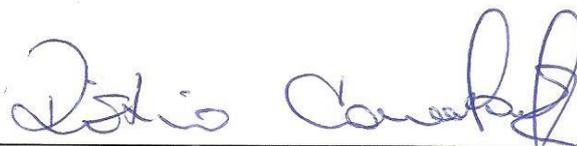
WERSÂNGELA CUNHA DUAVÍ

**“AGROTÓXICOS URBANOS”: OCORRÊNCIA,
PARTIÇÃO AMBIENTAL E ECOTOXICOLOGIA
RIO CEARÁ, FORTALEZA-CE, BRASIL.**

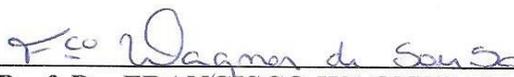
Dissertação submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciências Marinhas Tropicais, do Instituto de Ciências do Mar, da Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do grau de MESTRE em Ciências Marinhas Tropicais, área de concentração em Utilização e Manejo de Ecossistemas Marinhos e Estuarinos.

Aprovada em, 29 de junho de 2015.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. RIVELINO MARTINS CAVALCANTE
UFC (Orientador – Presidente)



Prof. Dr. FRANCISCO WAGNER DE SOUSA
UFC (Examinador Interno)



Prof. Dr. FRANCISCO MAURÍCIO DE SÁ BARRETO
IFCE (Examinador Externo à Instituição)

*À Deus.
Aos meus pais, William e Sônia.*

AGRADECIMENTOS

À Deus, mestre absoluto, que renovou minha fé nos momentos de fraqueza.

Aos meus amados pais, William e Sônia, aos meus queridos irmãos, Samara, Sávio e Wladia, e vó, Luíza. Ao meu cunhado, Elvio, e meus sobrinhos, Ivna e Pedro, pelo apoio durante toda esta jornada. À todos eles todo meu amor.

Ao meu orientador, Rivelino Cavalcante, quem me deu a primeira oportunidade na vida acadêmica. Minha gratidão por TODOS os ensinamentos repassados.

Aos meus colegas do Laboratório de Análise de Contaminantes Orgânicos (LACOr), André, Camille, Davi, Felipe, Gabrielle, Íthala, Marcielly, Pollyana, Tanara, Tamiris, pelo companheirismo e por toda ajuda desde a coleta de amostras até as análises laboratoriais essenciais na realização do presente trabalho, e em especial, à Allyne, a outra *pesticide girl*, que esteve presente em todas as etapas.

À professora Dra. Lidriana Pinheiro e Cibele Lemos do Laboratório de Oceanografia Geológica pelas análises granulométricas.

Ao professor Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento e aos alunos do Laboratório de Análises de Traços (LAT) da UFC pelo apoio técnico, em especial ao Vitor Paulo, pela sua paciência, ensinamentos e prontidão em ajudar sempre.

À professora Dra. Letícia Lotufo e Allan Santos do Laboratório de Ecotoxicologia Marinha da UFC pela realização dos testes ecotoxicológicos, em particular, à Évila Damasceno, pela paciência em contar todos os misidáceos.

À Ana Cassales do Laboratório de Tecnologia da Biomassa da Embrapa pelas análises de carbono orgânico total.

Aos meus amigos de profissão, Bárbara Paiva, Felipe Facó, Gaia Tavares, pequena Leela, Évila Damasceno, Heitor Gentil, Cecília Perdigão, Liana Pacheco e Rayza Araruna, verdadeiros irmãos que a distância não separou.

Ao meu amigo e confidente Carlos Bentemiller pelo amor, paciência e companheirismo.

Aos membros da banca examinadora pelas importantes contribuições.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro e concessão de bolsa de mestrado.

*"Compreender que há outros pontos de vista é
o início da sabedoria."*

Thomas Campbell

RESUMO

Os saneantes domissanitários, também conhecidos como “agrotóxicos urbanos” (AgU), são produtos químicos destinados à higienização, desinfecção ou desinfestação em ambientes urbanos: domiciliares, coletivos ou públicos. São usados no ambiente urbano no intuito de controlar endemias e prejuízos econômicos causados por pragas urbanas. Esses produtos são formulados à base de princípios ativos considerados agrotóxicos, agentes químicos reconhecidamente prejudiciais para a saúde humana e para o ambiente, apesar disso, a legislação que os contempla é distinta. Esses AgU podem alcançar e contaminar áreas de elevada importância econômica, social e ambiental, como os estuários e manguezais, levando a degradação dos recursos naturais desses ambientes. Este trabalho teve como objetivo avaliar a ocorrência, distribuição espacial, fatores de transporte e possíveis fontes de AgU, provenientes do controle de pragas urbanas, em sedimento e água ao longo do rio Ceará, localizado na região metropolitana de Fortaleza, Ceará, Brasil, região esta com limitados recursos hídricos, devido a influência do clima semiárido. A caracterização sedimentológica compreendeu a determinação da granulometria dos teores de carbono orgânico, matéria orgânica e substâncias húmicas. As propriedades hidroquímicas do rio Ceará foram coletadas *in situ* por meio da sonda multiparamétrica. Os AgU foram extraídos da água e do sedimento por extração sólido-líquido e líquido-líquido, respectivamente. Os AgU foram detectados e quantificados por meio de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa. Para avaliar o risco toxicológico do malationa, foram executados bioensaios de toxicidade aguda em misídaceos. Os pontos localizados no estuário e na zona fluvial apresentaram predominância de areia e areia lamosa, respectivamente. Os sedimentos do rio Ceará tiveram baixos níveis de matéria orgânica, variando de 1,90 a 3,62 %, e grau de humificação de 0,08 a 1,77. A caracterização hidroquímica mostrou diferenças entre as duas zonas estudadas, com maior contribuição de correntes de maré na zona estuarina. Os AgU estudados (bifentrina, ciflutrina, cipermetrina, deltametrina, imiprotrina, malationa e permetrina) foram detectados em todas as amostras de água e sedimento, exceto a bifentrina que teve valores abaixo do nível de detecção na água. Os AgU cipermetrina, permetrina e deltametrina apresentaram as maiores concentrações em ambas matrizes, com variação de 37,39 a 367,60; 44,49 a 226,45 e 60,99 a 170,56 ng L⁻¹ em água e de 270,99 a 623,99; 27,00 a 307,00 e 0,27 a 443,48 ng g⁻¹ sedimento, respectivamente. O *Mysidopsis juniae* teve elevada sensibilidade ao AgU malationa em termos de toxicidade aguda, com concentrações letais próximas às concentrações máximas permitidas pelo CONAMA. O estudo da partição mostrou que todos os AgU apresentam o equilíbrio deslocado para a fase sedimentar, tendendo a serem mais concentrados em sedimento do que em água. A relação dos K_d com os parâmetros abióticos mostrou que as condições ambientais podem afetar mais o destino e transporte dos AgU do que as suas propriedades físico-químicas. O estudo estatístico mostrou dependência dos parâmetros abióticos na distribuição espacial de AgU. A fração orgânica do sedimento foi determinante da distribuição dos AgU da classe dos piretroides, o que indica que o processo de sorção é majoritário no destino final dos compostos no ambiente aquático. Espera-se que este trabalho ofereça suporte para elaboração de políticas de monitoramento desses contaminantes nos ambientes aquáticos.

Palavras-chave: Sorção. Contaminantes Orgânicos Hidrofóbicos. Toxicidade Aguda. Dengue.

ABSTRACT

The household cleaning products, also known as "urban pesticides", are chemical products for cleaning, disinfection and disinfestation in urban environments. They are used in order to control endemic diseases and economic losses caused by urban pests. These products are formulated based on active ingredients considered pesticides, known as harmful chemicals to human health and to the environment, however the legislation contemplates it distinctively. These AgU can reach and contaminate areas of high economic, social and environmental importance, such as estuaries and mangroves, leading to degradation of natural resources in these environments. This study aimed to evaluate the occurrence, spatial distribution, transport factors and possible sources of AgU, arising from the urban pest control, in the sediment and the water throughout the Ceará River, located in the metropolitan area of Fortaleza, Ceará, Brazil, which has limited water resources, due to the influence of the semiarid climate. The sedimentological characterization included the determination of particle size, organic carbon content, matter organic and humic substances. The hydrochemical properties of the Ceará River were collected in situ by multi-parameter probe. The AgU were extracted from water by liquid-liquid extraction and from sediment by solid-liquid extraction. The AgU were detected and quantified by gas chromatography-mass spectrometry. In order to evaluate the toxicological risk of malathion, acute toxicity bioassays were performed using mysids. The points located in the estuary and river area had predominance of sand and muddy sand, respectively. The sediments of the Ceará river had low levels of organic matter, ranging from 1.90 to 3.62%, and of humification degree, ranging from 0.08 to 1.77. Hydrochemistry characterization showed differences between the two areas studied, with greater contribution of tidal currents in the estuarine zone. The AgU studied (bifenthrin, cyfluthrin, cypermethrin, deltamethrin, imiprothrin, permethrin and malathion) were detected in all water and sediment samples, except bifenthrin which had values below the detection level in water. The AgU cypermethrin, permethrin and deltamethrin showed the highest concentrations in both matrices, ranging from 37.39 to 367.60; 44.49 to 226.45 ng L⁻¹ and 60.99 to 170.56 ng L⁻¹ in water and 270.99 to 623.99; 27.00 to 307.00 ng g⁻¹ and 0.27 to 443.48 ng g⁻¹ in sediment, respectively. The *Mysidopsis juniae* had high sensitivity to malathion in the acute toxicity bioassays, with lethal concentrations close to the maximum concentrations allowed by CONAMA. The partition study showed that all AgU have their balance shifted to the sediment phase, tending to be more concentrated in the sediment than in water. The relation of the K_d with the abiotic parameters showed that environmental conditions can affect more fate and transport of AgU than their physical and chemical properties. Statistical analysis showed dependence on abiotic parameters in the spatial distribution of AgU. The AgU pyrethroids class distribution were determined by the organic fraction of the sediment which indicates that the process of sorption is the final destination of majority of the compounds in the aquatic environment. This work aimed to support future monitoring policies of these contaminants in aquatic environments.

Keywords: Sorption. Hydrophobic Organic Contaminants. Acute toxicity. Dengue.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Principais aplicações e caminhos do transporte de AgU para águas superficiais ...	20
Figura 2 – Comportamento e destino ambiental dos AgU	24
Figura 3 – Mapa da área de estudo	31
Figura 4 – Filtração das amostras de água (a) e liofilização das amostras de sedimento (b) ...	32
Figura 5 – Procedimento de pipetagem	33
Figura 6 – Esquema do procedimento da determinação do teor de carbono orgânico.....	34
Figura 7 – Coleta de dados hidroquímicos em pontos distintos do rio Ceará	36
Figura 8 – Analisador de COT da Embrapa	36
Figura 9 – Etapas da extração sólido-líquido	38
Figura 10 – Extração líquido-líquido.....	39
Figura 11 – Coluna de <i>clean-up</i> antes (a) e depois (b) da eluição do extrato.	40
Figura 12 – Fluxograma do bioensaio com juvenis de <i>M. juniae</i>	46
Figura 13 – Propriedades físico-químicas da água por ponto amostral.....	49
Figura 14 – Sobreposição dos cromatogramas do branco e do padrão da curva (500 µg L ⁻¹). 51	
Figura 15 – Consumo de malationa grau técnico 96 % em campanhas sanitárias nos anos 2009 a 2012	57
Figura 16 – Equipamento nebulizador acoplado a veículos (a) e nebulizador costal (b).....	58
Figura 17 – Frequência absoluta de princípios ativos em produtos comercializados na Região Metropolitana de Fortaleza (n=30)	60
Figura 18 – Coeficiente de distribuição da cipermetrina, malationa e imiprotrina em função da salinidade	64
Figura 19 – Coeficiente de distribuição da bifentrina e permetrina em função da salinidade .	65
Figura 20 – Médias das CL ₅₀ para o malationa	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais dados e propriedades físico-químicas dos AgU estudados.....	22
Tabela 2 – Classificação dos agrotóxicos de acordo com os efeitos à saúde humana	27
Tabela 3 – Localização dos pontos amostrais e tipo de ambiente aquático	31
Tabela 4 – TR e m/z dos AgU, padrão interno e padrão <i>surrogate</i>	41
Tabela 5 – Características do sedimento estuarino e fluvial do rio Ceará.....	47
Tabela 6 – Parâmetros para determinação da linearidade, LD, LQ e precisão do método.....	52
Tabela 7 – Concentração de AgU em água e em sedimento do rio Ceará	53
Tabela 8 – Níveis (ng L ⁻¹) em água dos principais piretroides usados em áreas urbanas.....	54
Tabela 9 – Níveis (ng g ⁻¹) em sedimento dos principais piretroides usados em áreas urbanas	56
Tabela 10 – Coeficientes de partição dos AgU estudados.....	62
Tabela 11 – Correlação não linear dos dados (p<0,10) para a dependência dos AgU no rio Ceará.....	67

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABCVP	Associação Brasileira de Controle de Vetores e Pragas
AF	Ácidos fúlvicos
AgU	Agrotóxicos urbanos
AH	Ácidos húmicos
AH/AF	Grau de Humificação
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CE	Condutividade Elétrica
CG-EM	Cromatógrafo gasoso acoplado a espectrômetro de massa
CIAT	Centro de Informação e Assistência Toxicológica
CL ₅₀	Concentração Letal
CO	Carbono Orgânico
COH	Contaminante Orgânico Hidrofóbico
COT	Carbono Orgânico Total
CV	Coefficiente de Variação
DCM	Diclorometano
DL ₅₀	Dose Letal
DRP	Desvio Padrão Relativo
ELL	Extração Líquido-Líquido
Embrapa	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
ESL	Extração sólido-líquido
FM	Fórmula Molecular
f_{oc}	fração de carbono orgânico
HPA	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
K _d	Constante de distribuição ou partição
K _H	Constante de Henry
K _{oc}	Constante de partição de carbono orgânico, coeficiente de partição solo/água ou de adsorção
K _{ow}	Coefficiente de partição octanol/água
LD	Limite de Detecção

LQ	Limite de Quantificação
m/r	Razão massa/carga
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MO	Matéria Orgânica
ND	Não detectado
OD	Oxigênio Dissolvido
OMS	Organização Mundial da Saúde
P°	Índice de polaridade
PM	Peso Molecular
PPA	Potencial de Periculosidade Ambiental
PV	Pressão de vapor
r	Coefficiente de correlação linear
R ²	Coefficiente de determinação ou de Pearson
S	Solubilidade em água
s	Desvio padrão
SF	Substâncias húmicas
SFA	Sulfato Ferroso Amoniacal
SINITOX	Sistema Nacional de Informações Tóxico-farmacológicas
t _{1/2 solo}	Tempo de meia-vida no solo
TR	Tempo de Retenção
ε°	Constante eluotrópica

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	17
2.1. OBJETIVO GERAL	17
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1. AGROTÓXICOS URBANOS (AGU)	18
3.2. PRINCIPAIS FONTES DE AGU PARA OS AMBIENTES AQUÁTICOS URBANOS	19
3.3. DISTRIBUIÇÃO DE AGU NO MEIO AMBIENTE	21
3.4. LEGISLAÇÃO: DOMISSANITÁRIOS (AGU) X AGROTÓXICOS	25
3.5. TOXICIDADE E EXPOSIÇÃO POR AGU	26
4. MATERIAL E MÉTODOS	29
4.1. ÁREA DE ESTUDO	29
4.2. AMOSTRAGEM	30
4.3. TRATAMENTO DAS AMOSTRAS	31
4.4. PADRÕES, REAGENTES E SOLUÇÕES	32
4.5. CARACTERIZAÇÃO SEDIMENTOLÓGICA	33
4.5.1. <i>Análise granulométrica</i>	33
4.5.2. <i>Matéria orgânica e carbono orgânico</i>	34
4.5.3. <i>Ácidos húmicos e fúlvicos</i>	35
4.6. CARACTERIZAÇÃO HIDROQUÍMICA	35
4.7. AGU ESTUDADOS	37
4.8. DETERMINAÇÃO DE AGU EM ÁGUA E SEDIMENTO	37
4.8.1. <i>Técnicas de extração</i>	37
4.8.1.1. <i>Sólido-líquido</i>	37
4.8.1.2. <i>Líquido-líquido</i>	38
4.8.2. <i>Procedimento de clean-up</i>	39
4.8.3. <i>Identificação e quantificação dos AgU</i>	40
4.8.4. <i>Controle de qualidade</i>	41
4.9. PARTICIÇÃO	44
4.10. TRATAMENTO ESTATÍSTICO	45
4.11. TESTES ECOTOXICOLÓGICOS	45
5. RESULTADO E DISCUSSÃO	47
5.1. CARACTERIZAÇÃO AMBIENTAL	47
5.1.1. <i>Caracterização sedimentológica e hidroquímica</i>	47
5.2. ANÁLISE CROMATOGRÁFICA	50
5.2.1. <i>Controle de qualidade: Validação do método cromatográfico</i>	50

5.2.2. <i>Determinação dos níveis e possíveis fontes de AgU em águas e sedimentos superficiais</i>	52
5.3. PARTICIÃO	61
5.4. FATORES DEPENDENTES NA DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DOS AGU	67
5.5. AVALIAÇÃO DO RISCO TOXICOLÓGICO	69
6. CONCLUSÃO	72
7. PROPOSIÇÕES E SUGESTÕES.....	73

1. INTRODUÇÃO

Colocação do problema

Os saneantes domissanitários são produtos químicos destinados à higienização, desinfecção ou desinfestação em ambientes urbanos: domiciliares, coletivos ou públicos. Compreendem: detergentes, desinfetantes, raticidas e inseticidas. Esses desinfestantes são usados no ambiente urbano com o intuito de controlar endemias e prejuízos econômicos causados por pragas urbanas (espécies de animais sinantrópicos) (BRASIL, 1976).

As aplicações dos domissanitários nas áreas urbanas são diversas: campanhas de saúde públicas, por empresas do setor de dedetização, produtos veterinários, venenos de venda livre, campina química, jardinagem amadora. Esses produtos são formulados à base de princípios ativos considerados agrotóxicos, agentes químicos reconhecidamente prejudiciais para a saúde humana e para o ambiente, apesar disso, a legislação que os contempla é distinta (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE SAÚDE COLETIVA, 2012). A falta de um aparato legal permite que esses “Agrotóxicos Urbanos” (AgU) sejam utilizados indiscriminadamente tanto pelos consumidores quanto por empresas dedetizadoras, havendo um crescimento desse mercado.

Segundo a Associação Brasileira de Controle de Vetores e Pragas (ABCVP), o setor de empresas dedetizadoras movimenta em média no Brasil mais de R\$ 1 bilhão por ano e tem estimativa de crescimento de 10 % anuais nos próximos anos. Ao todo são 3.589 empresas em todo o País sendo que cerca de 50 % na informalidade (MORAES, 2012). A facilidade de abertura de empresas e baixo capital inicial são atrativos para investimentos nesse segmento. A informalidade é um grave problema nesse setor, pois provavelmente elas não garantem a segurança da população humana e do meio ambiente durante a aplicação dos AgU.

Outro setor em crescente expansão é o comércio de venenos de venda livre (inseticidas domésticos). Segundo o anuário da Associação Brasileira das Indústrias de Produtos de Limpeza e Afins (2013), foram vendidos mais de 114 milhões de unidades de inseticidas dos tipos líquido, aerossol, elétrico, gás fumigante, espiral e armadilha em 2012, tendo destaque o crescimento em volume entre os anos de 2011 e 2012 os das categorias gás fumigante (60,8 %) e armadilha (14,9 %).

Há também nesse setor a venda de produtos informais que não seguem normas sanitárias ou ambientais e não têm controle de qualidade. O uso de produtos clandestinos é

uma importante causa dos casos de intoxicação em criança e idosos (principais grupos de risco), além de contaminar o ambiente (LONDRES, 2011). Além disso, o desconhecimento sobre as soluções caseiras e a misturas de produtos, mesmo os formais, oferecem grande risco à saúde pública e ao meio ambiente, pois podem gerar produtos mais tóxicos.

No Brasil, para o controle de pragas, opta-se preferencialmente pelo uso de produtos químicos (p.ex.: agrotóxicos), seja na agricultura, nas campanhas sanitárias, em domicílios e em produtos veterinários (CÂMARA NETO, 2000; LONDRES, 2011; RIBEIRO *et al.*, 2008). Apesar do consenso de que a agricultura é uma das principais fontes de contaminação por agrotóxicos nos corpos hídricos (DING *et al.*, 2010; GONÇALVES; SILVA; ALPENDURADA, 2007; NOGUEIRA *et al.*, 2012), os AgU lançados nas regiões urbanas despontam como fonte potencial de contaminação ambiental, uma vez que houve um grande aumento em seu consumo em virtude das campanhas de saúde pública de combate a dengue, doença de Chagas, febre amarela, esquistossomose, malária. Estes AgU podem alcançar e contaminar áreas de elevada importância econômica, social e ambiental, como os estuários e manguezais, levando a degradação dos recursos naturais desses ambientes (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE SAÚDE COLETIVA, 2012). Isso porque estimativas indicam que menos de 0,1 % dessas substâncias efetivamente aplicadas alcançam as pragas, ou seja, 99,9 % têm potencial para se deslocar para outros compartimentos ambientais (YOUNOS; WEIGMANN, 1988), podendo resultar em efeitos adversos à saúde humana e ao ambiente (ARIAS-ESTÉVEZ *et al.*, 2008; NOGUEIRA *et al.*, 2012; RIBEIRO *et al.*, 2008).

O problema de identificar essa fonte como causadora de contaminação vem da carência de programas, estudos e trabalhos que relatem a presença e comportamento desses contaminantes no meio ambiente, em especial nas zonas estuarinas, ambientes de transição e pouco estudados.

Hipóteses

Esta pesquisa parte das seguintes hipóteses:

-Acredita-se que a qualidade da água e do sedimento de importantes corpos d'água urbanos esteja comprometida devido a contaminação por AgU usados em domicílios (inseticidas domésticos), campanhas de saúde pública e por empresas dedetizadoras;

-Caso confirme a primeira hipótese, uma segunda hipótese surge no sentido de que o problema da contaminação poderá ser minimizado se forem respeitadas e monitoradas zonas de maior acúmulo desses contaminantes.

Justificativa

O rio Ceará é um importante exemplo de rio urbanizado do nordeste brasileiro, uma vez que sua região flúvio-estuarina, bem como de manguezais, está completamente inserida na região metropolitana da cidade de Fortaleza, capital do Estado do Ceará. Sua importância como ambiente aquático urbano baseia-se na pesca, no lazer e no turismo para a população local.

Em decorrência da falta de dados a respeito da presença desses contaminantes em zonas estuarinas, acredita-se que os resultados gerados nesse trabalho possam auxiliar as políticas públicas ambientais no estabelecimento de valores máximos permitidos para os AgU em água e sedimento, a fim de monitorar e avaliar os impactos ambientais promovidos por esses compostos.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Avaliar a ocorrência, distribuição espacial, fatores de transporte e possíveis fontes de AgU, provenientes do controle de pragas urbanas, em sedimento e água ao longo do rio Ceará, inclusive no estuário, localizado na região metropolitana de Fortaleza, Ceará, Brasil, que possui limitados recursos hídricos, devido a influência do clima semiárido.

2.2. Objetivos Específicos

- Caracterização sedimentológica e hidroquímica do rio Ceará (tanto da porção fluvial quanto da porção estuarina), através da determinação da granulometria e dos teores de carbono orgânico, matéria orgânica e substâncias húmicas no sedimento, bem como profundidade, oxigênio dissolvido, pH, temperatura, condutividade, turbidez e salinidade da água;
- Desenvolvimento do método cromatográfico para a determinação de AgU;
- Determinação dos níveis de AgU (bifentrina, ciflutrina, cipermetrina, deltametrina, imiprotrina, permetrina e malationa) em sedimento e água do rio Ceará, aplicando o método desenvolvido;
- Avaliação da partição dos AgU;
- Determinação da dependência dos parâmetros abióticos na distribuição espacial de AgU, por meio de análises estatísticas;
- Avaliação da toxicidade da malationa por meio de ensaio ecotoxicológico em laboratório com misidáceos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Agrotóxicos urbanos (AgU)

Os AgU, conhecidos tecnicamente por “produtos saneantes domissanitários”, são usados para o controle de pragas urbanas. São definidos pela lei 6.360/76 como substâncias ou preparações destinadas à desinfecção ou desinfestação de ambientes urbanos domiciliares, coletivos, públicos ou privados, em lugares de uso comum e no tratamento da água, para controle de insetos, roedores e de outras pragas incômodas ou nocivas à saúde. São regulamentados pela RDC nº 34/2010 e constituem esses produtos os "inseticidas", "reguladores de crescimento", "rodenticidas", "moluscicidas", "repelentes", “venenos domésticos”, dentre outros (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE SAÚDE COLETIVA, 2012; CONSELHO REGIONAL DE QUÍMICA - IV REGIÃO, 2012).

Os AgU são compostos com os mesmos princípios ativos dos agrotóxicos. Apesar disso, são fiscalizados e legislados distintamente, pois diferem quanto à formulação e à quantidade de grupos disponíveis (LONDRES, 2011). Com relação à aplicação de ambos, vale salientar que o uso dos agrotóxicos é restrito a um determinado período que depende do tipo de cultura e da praga, já os AgU, devido a sua venda livre e sua menor eficácia, são usados continuamente para atingir o efeito desejado. O efeito destas pequenas doses diárias é pouco conhecido e estudado, porém acredita-se que pode acarretar numa contaminação crônica aos recursos aquáticos.

A principal classe química de AgU é representada atualmente pelo grupo dos piretroides. Ainda existem no mercado, porém em menor quantidade, produtos dos grupos organofosforados e carbamatos, que estão sendo banidos gradualmente devido ao efeito residual no ambiente e à toxicidade (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE SAÚDE COLETIVA, 2012). Para este estudo, foram selecionados os piretroides bifentrina, ciflutrina, cipermetrina deltametrina, Imiprotrina e permetrina e o organofosforado malationa.

Os piretroides são derivados sintéticos das piretrinas, que são produzidas a partir das flores das espécies de crisântemo (*Chrysanthemum cinerariaefolium*) (FEO *et al.*, 2012; SANTOS; AREAS; REYES, 2007). Na sua maioria, são compostos persistentes no ambiente, com alta hidrofobicidade e baixa solubilidade em água, o que propiciam sua ligação às partículas sólidas do solo e sedimento. São altamente tóxicos a organismos aquáticos (crustáceos e peixes) e insetos, com a maioria das concentrações letais medianas (CL₅₀) inferiores a 1 ppb (TDC ENVIRONMENTAL, 2003). Além disso, estudos recentes sugerem

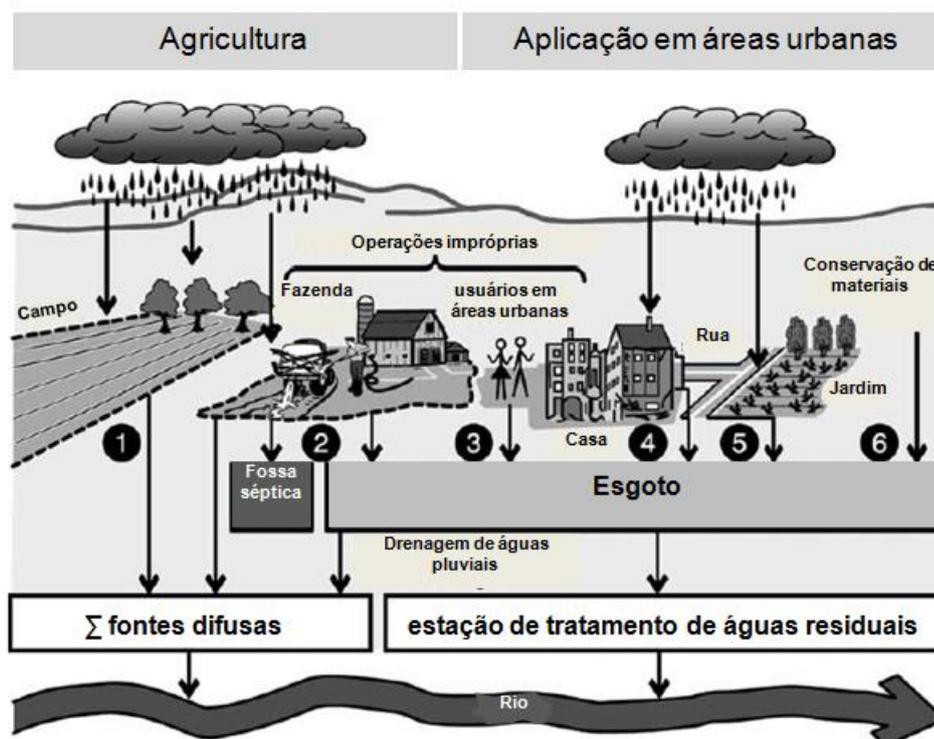
potencial carcinogênico, neurotóxico, imunossupressor e reprodutivo de piretroides em mamíferos (ALONSO *et al.*, 2012; FEO *et al.*, 2012). Os piretroides atuam no sistema nervoso central, interferindo no funcionamento da bomba de sódio e potássio (ENCOP-CONTROLE PRAGAS, 2015).

Os organofosforados, como a malationa, apresentam elevada toxicidade a mamíferos, são lipossolúveis, biodegradáveis, ou seja, têm baixa persistência no ambiente, sendo a hidrólise sob condições de alcalinidade o principal meio de degradação. Os organofosforados atuam na inibição da colinesterase, a qual interfere na transmissão dos impulsos nervosos (FUNDAÇÃO NACIONAL DE SAÚDE, 2001; SUPERINTENDÊNCIA DE CONTROLE DE ENDEMIAS, 2000). Substituíram os organoclorados, sendo, em seguida, alguns produtos desse grupo banidos e substituídos por piretroides (AMWEG *et al.*, 2006).

3.2. Principais fontes de AgU para os ambientes aquáticos urbanos

Quando os AgU são aplicados nos domicílios, peridomicílios e em locais públicos de áreas urbanas, seus resíduos são transportados por bueiros ou cursos de água oriundos de escoamento de águas pluviais ou escoamento urbano, (GUO; KELLEY; GOH, 2007; DIAMOND; HODGE, 2007) e podem atingir os ambientes aquáticos urbanos por meio de fontes difusas. Segundo estudos realizados na Califórnia (EUA), as possíveis fontes não-pontuais que alcançam corpos d'água urbanos dessa região são provenientes do controle de peste estrutural (empresa especializada), saúde pública (controle de vetores); produtos de venda livre; jardinagem e paisagismo (manutenção da paisagem) e deposição atmosférica de aplicações agrícolas (AMWEG; WESTON; UREDA, 2005; AMWEG *et al.*, 2006; KUIVILA *et al.*, 2012; WESTON *et al.*, 2005; WESTON; HOLMES; LYDY, 2009; WESTON; LYDY, 2010) (Figura 1).

Figura 1 – Principais aplicações e caminhos do transporte de AgU para águas superficiais



1 – Aplicação em culturas; 2 e 3 – Operações impróprias em fazendas e em áreas urbanas (p.ex.: enchimento de pulverizadores, eliminação de material de embalagem, limpeza de equipamentos): resíduos drenados para o esgoto, fossa séptica ou águas superficiais; 4 – Aplicação em material de construção: lixiviados durante eventos de chuvas; 5 – Aplicação em jardinagem e em paisagismo: *run off* durante eventos de chuvas e 6 – Aplicação em materiais para conservação (p.ex.: tintas anti-incrustantes). Fonte: adaptado de GERECKE *et al.*, 2002

Outros autores também examinaram a presença dos AgU mais comumente usados em áreas urbanas do Texas, EUA e Pearl River Delta, China (HINTZEN; LYDY; BELDEN, 2009; LI *et al.*, 2011). Os princípios ativos mais pesquisados foram os da classe dos piretroides, alguns dos organofosforados como o clorpirifós, e outros compostos hidrofóbicos como fipronil e indoxacarbe. Foram identificados até mesmo AgU já banidos para uso urbano, provavelmente devido à persistência nos ambientes aquáticos ou ao uso de estoques remanescentes. Apesar do intenso uso desses “agrotóxicos não agrícolas”, ainda são poucos os estudos sobre seus impactos em corpos hídricos, inclusive no Estado do Ceará, Brasil.

Os caminhos que os contaminantes percorrem nas áreas urbanas podem diferir entre países desenvolvidos e em desenvolvimento. Na capital do Ceará, devido ao crescimento urbano rápido e desordenado da cidade de Fortaleza, não houve planejamento urbano adequado, que investiu pouco em obras de drenagem, tampouco em suficiente número de parques e áreas verdes, que deveriam ter se somados a fim de melhorar o escoamento das águas. A maior parte das moradias não conta com saneamento básico e coleta de lixo. São

utilizadas ainda fossas rudimentares, que são ligadas clandestinamente às galerias e canais de águas pluviais, transportando para os corpos receptores os efluentes domésticos. Para solucionar o problema da falta de sistema de coleta de lixo efetivo, as populações ribeirinhas despejam lixo no rio, sobrecarregam as galerias e canais. Estes resíduos contribuem para a poluição dos mananciais e comprometimento da balneabilidade das praias (SEMAM, 2013). Essas ações impedem que as águas pluviais e os esgotos passem por algum tipo de tratamento, o que favorece a chegada de diversos contaminantes aos corpos hídricos da região.

3.3. Distribuição de AgU no meio ambiente

Assim como a maioria dos agrotóxicos, os AgU são substâncias xenobióticas, sintetizadas pelo homem, produzidas com diferentes propriedades para alcançar sua eficiência máxima no extermínio da praga. Dessa forma, a dificuldade de prever a distribuição e, conseqüente, destino final de resíduos de AgU no ambiente deve-se à diversidade de formulações e produtos existentes no mercado (SPADOTTO *et al.*, 2004).

A importância de estudar a degradação, mobilidade, transporte e destino dos AgU nos ambientes aquáticos é entender e estimar os perigos e riscos potenciais que eles podem ocasionar para o homem e o ambiente (SILVA; FAY, 2004). A possibilidade de transferência entre os diferentes compartimentos ambientais é determinada pela partição, que depende das propriedades físico-químicas, da frequência de uso, do modo de aplicação, das características bióticas e abióticas do ambiente e das condições climáticas (RIBAS; MATSUMURA, 2009).

A estimativa da partição dos AgU pode ser inferida pela análise conjunta das suas propriedades físico-químicas. Em geral, os AgU apresentam propriedades que influenciam fortemente sua natureza hidrofóbica, como baixa solubilidade em água e alta afinidade por matéria ou fase orgânica, sendo então considerados contaminantes orgânicos hidrofóbicos (COH) (LIMA, 2011). Dentre as principais propriedades que governam a partição dos AgU, destacam-se: coeficiente de partição de carbono orgânico, coeficiente de partição solo/água ou coeficiente de adsorção (K_{oc}), coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}), solubilidade em água (S), pressão de vapor (PV), constante de Henry (K_H) (SCHWARZENBACH; GSCHWEND; IMBODEN, 1993).

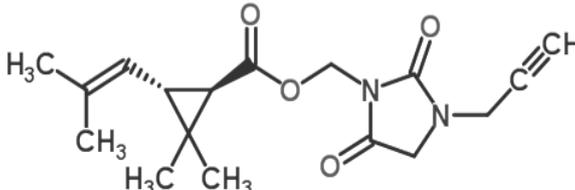
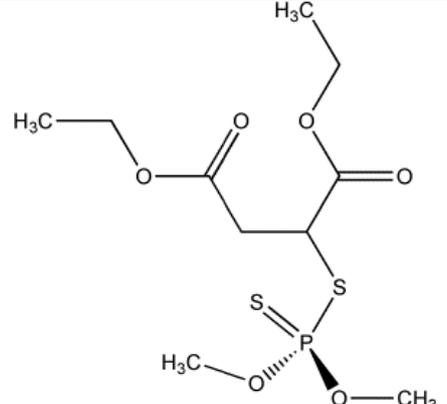
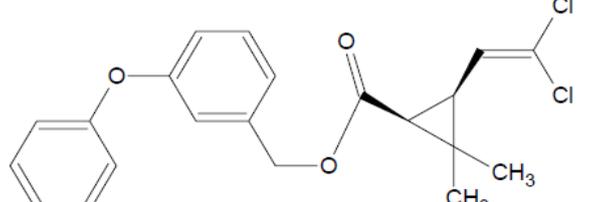
A K_{oc} é a razão entre a concentração da substância adsorvida ao carbono orgânico e a fase aquosa (LIMA, 2011). Quanto maior a K_{oc} , maior o potencial do composto em se ligar a substratos com altos conteúdos de carbono orgânico, como solo, sedimento e material particulado suspenso (ZHOU; ROWLAND; MANTOURA, 1995a). A K_{ow} é a razão entre as

concentrações dos compostos em octanol (solvente apolar) e água. Quanto maior a K_{ow} , maior a solubilidade da substância em octanol, maior sua lipossolubilidade e maior sua tendência de acumular nos tecidos dos organismos, em geral ricos em lipídios. Segundo Mechlińska e colaboradores (2009), a K_{ow} representa um bom parâmetro para avaliar a capacidade de bioacumulação dos compostos em ambientes aquáticos. A PV e a K_H regem o fluxo do contaminante entre a superfície (sedimentar ou aquosa) e a atmosfera, representam a capacidade de volatilização dos compostos e explicam o fato de alguns compostos serem encontrados em regiões remotas e longe da sua fonte inicial (DIAS *et al.*, 2013; NOGUEIRA *et al.*, 2012).

As propriedades físico-químicas dos AgU determinantes para o desenvolvimento deste trabalho foram selecionadas e identificadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Principais dados e propriedades físico-químicas dos AgU estudados.

Agrotóxicos urbanos	Estrutura química	Propriedades físico-químicas
<p>Bifentrina N° CAS: 82657-04-3 FM: C₂₃H₂₂ClF₃O₂</p>		<p>PM: 422,9 g mol⁻¹ S: 0,001mg L⁻¹ logK_{ow}: 6,6 logK_{oc}: 5,37 PV: 0,0178 mPa K_H: 7,74 X 10⁻⁵ Pa m³ mol⁻¹ t_{1/2} solo: 26 d</p>
<p>Ciflutrina N° CAS: 68359-37-5 FM: C₂₂H₁₈C₁₂FNO₃</p>		<p>PM: 434,29 g mol⁻¹ S: 0,0066 mg L⁻¹ logK_{ow}: 6,0 logK_{oc}: 5,09 PV: 0,0003 mPa K_H: 5,30 X 10⁻² Pa m³ mol⁻¹ t_{1/2} solo: 33</p>
<p>Cipermetrina N° CAS: 52315-07-8 FM: C₂₂H₁₉C₁₂NO₃</p>		<p>PM: 416,3 g mol⁻¹ S: 0.009 mg L⁻¹ logK_{ow}: 5,3 logK_{oc}: 5,19 PV: 0,00023 mPa K_H: 2,00 X 10⁻² Pa m³ mol⁻¹ t_{1/2} solo: 60 d</p>
<p>Deltametrina N° CAS: 52918-63-5 FM: C₂₂H₁₉Br₂NO₃</p>		<p>PM: 505,2 g mol⁻¹ S: 0,0002 mg L⁻¹ logK_{ow}: 4,6 logK_{oc}: 7,01 PV: 0,0000124 mPa K_H: 3,10 X 10⁻² Pa m³ mol⁻¹ t_{1/2} solo: 13 d</p>

<p>Imiprotrina N° CAS: 72963-72-5 FM: C₁₇H₂₂N₂O₄</p>		<p>PM: 318,4 g mol⁻¹ S: 93,5 mg L⁻¹ logK_{ow}: 2,43 logK_{oc}: 2,60 PV: 0,00186 mPa K_H: 6,25 X 10⁻⁶ Pa m³ mol⁻¹ t_{1/2} solo: 5 d</p>
<p>Malationa N° CAS: 121-75-5 FM: C₁₀H₁₉O₆PS₂</p>		<p>PM: 330,4 g mol⁻¹ S: 148 mg L⁻¹ logK_{ow}: 2,75 logK_{oc}: 3,26 PV: 3,1 mPa K_H: 1,00 X 10⁻³ Pa m³ mol⁻¹ t_{1/2} solo: 0,17 d</p>
<p>Permetrina N° CAS: 52645-53-1 FM: C₂₁H₂₀Cl₂O₃</p>		<p>PM: 330,4 g mol⁻¹ S: 0,2 mg L⁻¹ logK_{ow}: 6,1 logK_{oc}: 5,00 PV: 0,007 mPa K_H: 1,89 X 10⁻¹ Pa m³ mol⁻¹ t_{1/2} solo: 13 d</p>

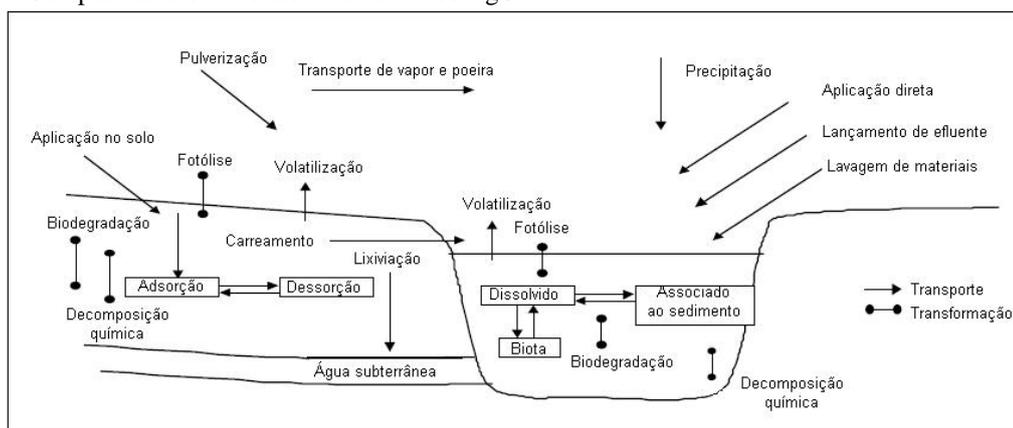
Fonte: Pesticide Properties DataBase IUPAC e PAN Pesticides Database

FM= Fórmula molecular; PM= Peso Molecular; S =Solubilidade em água, a 20 °C; logk_{ow}= coeficiente de partição octanol /água; logk_{oc} = coeficiente de partição de carbono orgânico; PV= Pressão de vapor, a 25 °C; K_H= constante de Henry, a 20 °C; t_{1/2} solo: tempo de meia-vida no solo.

A disseminação dos AgU no meio ambiente é determinada pela partição entre água, solo e/ou sedimento e ar, bem como seu potencial para concentrar na biota. A compreensão dos processos de interação das moléculas de AgU com os diferentes componentes das matrizes ambientais é a forma de prognosticar a dinâmica desses produtos no ambiente (SILVA; FAY, 2004).

Após sua descarga no ambiente, os AgU podem permanecer com a estrutura intacta e se deslocar pelos compartimentos por meio dos processos de transferências que consistem na deriva física, na volatilização, na lixiviação e na erosão. Ou podem ser transformados por condições ambientais que alteram sua estrutura química por meio dos processos de degradação, que incluem fotoquímica, microbiana, química e metabólica. Podem ainda ser retidos por processos de sorção (adsorção, absorção e dessorção), como mostrado na Figura 2 (RIBAS; MATSUMURA, 2009; SILVA; FAY, 2004).

Figura 2 – Comportamento e destino ambiental dos AgU



Fonte: adaptado de SANCHES *et al.*, 2003

Para os estudos de mobilidade e biodisponibilidade dos COH nos ambientes aquáticos, é necessário compreender os processos de sorção, que são governantes na dinâmica ambiental dos COH (ZHOU; ROWLAND; MANTOURA, 1995a). Os AgU tendem a ser captados pelos geosorventes do ambiente aquático, partículas de caráter hidrofóbico, que estão presentes majoritariamente em solos, sedimentos e material particulado suspenso, sendo estes compartimentos preponderantes na acumulação dos COH (BAUMARD *et al.*, 1999; CHI; AMY, 2004; SUN; SUN; NI, 2009). Os geosorventes são estruturas químicas presentes tanto em superfícies inorgânicas como orgânicas da matriz, que interagem diferentemente com os COH em termos de energias e taxas de ligação associadas à sorção e dessorção. Dentre os geosorventes comumente estudados estão argila, silte, substâncias húmicas (ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e huminas), carbono orgânico e matéria orgânica. Os AgU podem estar também dissolvidos na coluna d'água, uma vez que sofrem processos de dessorção (LUTHY *et al.*, 1997).

O equilíbrio entre as fases dissolvida (aquosa) e particulada (não polar), ou seja, a partição dos AgU, também dependerá das mudanças de condições físico-químicas e hidrodinâmicas, bem como da hidroquímica do ambiente, fatores que determinam comportamentos específicos dos contaminantes a cada ambiente. Segundo Pan e You (2010), os rios são importantes caminhos para o transporte de COH do continente para estuários e oceanos. Exemplo dessas mudanças é a transição entre os ambientais fluviais, estuarinos e oceânicos, os quais apresentam diferenças no gradiente de pH, temperatura, material particulado suspenso e salinidade (HONG *et al.*, 2013; HUNG *et al.*, 2007; TREMBLAY *et al.*, 2005; ZHOU; ROWLAND, 1997).

A contaminação de estuários por COH precisa ser intensamente estudada, pois estas são áreas de relevante importância biológica, ecológica e econômica; são localizadas, em

geral, em áreas costeiras de grandes cidades; e são sujeitas a diversos tipos de atividade antrópicas, fontes de COH (FEO *et al.*, 2010b; HUNG *et al.*, 2007, PAN; YOU, 2010). Este cenário é encontrado também em estuários tropicais brasileiros, como o caso do estuário do rio Ceará (NILIN *et al.*, 2013).

A presença dos princípios ativos dos AgU em água, solo, sedimento e ar degradam a qualidade das matrizes e podem provocar um problema ambiental, devido a sua persistência, toxicidade e bioacumulação (SILVA; FAY, 2004). Segundo Arias-Estévez e colaboradores (2008), o estudo do destino dos AgU depende de uma abordagem multidisciplinar, onde os resultados integrados possibilitarão o desenvolvimento de ferramentas e técnicas de planejamento e manejo que permitam uma tomada de decisão ambiental efetiva, maximizando o efeito desses produtos nos organismos alvo e minimizando os danos à saúde e ao ambiente causados por seu uso.

3.4. Legislação: Domissanitários (AgU) x Agrotóxicos

Os AgU e os agrotóxicos são distinguidos tecnicamente pela existência de duas leis federais, lei 6.360/76 e lei 7.802/1989, respectivamente.

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

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

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

Segundo a lei 7.802/1989, os agrotóxicos são definidos, como:

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

b) *Substâncias e produtos empregados como desfolhantes, desseccantes, estimuladores e inibidores de crescimento.*

Apesar de usarem os mesmos princípios ativos na fabricação dos produtos, a quantidade disponível para os AgU é mais limitada. Porém, estes são usados em mais tipos de ambientes (urbanos domiciliares, coletivos, públicos ou privados). Além disso, podem ser classificados quanto ao tipo de venda e emprego como produtos de venda livre, utilizados por qualquer pessoa para fins domésticos, e como de uso profissional ou de venda restrita a empresa especializada, para aplicação ou manipulação por pessoas ou entidades especializadas. Enquanto os agrotóxicos são usados apenas no campo (agricultura) e vendidos mediante receituário próprio, prescrito por profissionais legalmente habilitados (BRASIL, 1989).

Os AgU são aprovados e registrados apenas pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa) / Ministério da Saúde, ao passo que os agrotóxicos precisam atender ainda as diretrizes e exigências estabelecidas pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e do Abastecimento (MAPA) e Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (Ibama)/ Ministério do Meio Ambiente (LONDRES, 2011; RIBAS; MATSUMURA, 2009; RIBEIRO *et al.*, 2008).

É possível verificar, com estas diferenças e semelhanças, que as legislações referentes aos agrotóxicos são mais rígidas e restritivas quanto ao seu uso. Os riscos associados aos agrotóxicos também podem ser estendidos aos AgU. Dessa forma, o combate a pragas com o uso de AgU torna-se um grande problema de saúde pública, e não uma solução, como se imagina (DUAVÍ *et al.*, 2015).

3.5. Toxicidade e exposição por AgU

Em geral, os AgU usados em centros urbanos são aplicados por pessoas sem qualificação sobre a sua aplicação e, conseqüentemente, sem conhecimento dos seus riscos. Normalmente esses produtos são denominados de venda livre, e podem ser comprados e manuseados por qualquer pessoa, inclusive sem restrição a limite de idade. Assim é criado um cenário de alto risco a saúde devido à exposição direta ou indireta, em termos de perigo toxicológico ou até a morte. Esse risco é grande, especialmente, pelo fato dos AgU vendidos no comércio serem constituídos principalmente por agrotóxicos da classe I e II, ou seja, extremamente e altamente tóxicos, respectivamente, considerando a Portaria SNVS nº 3/92 do Ministério da Saúde (Tabela 2).

Tabela 2 – Classificação dos agrotóxicos de acordo com os efeitos à saúde humana

Classe toxicológica	Toxicidade	DL ₅₀	Faixa colorida
I	extremamente tóxico	5 mg/kg	Vermelha
II	altamente tóxico	entre 5 e 50 mg/kg	Amarela
III	medianamente tóxico	entre 50 e 500 mg/kg	Azul
IV	pouco tóxico	entre 500 e 5.000 mg/kg	Verde
-	muito pouco tóxico	acima de 5.000 mg/kg	-

DL₅₀= Dose Letal. Fonte: BRASIL, 1992

Entretanto, levando em conta a classificação quanto ao grau de risco para os produtos saneantes, os desinfestantes são categorizados como de risco II. Compreendem nessa categoria os saneantes domissanitários e afins que sejam cáusticos, corrosivos, os produtos cujo valor de pH puro (caso possa ser determinado) e em solução aquosa a 1 % p/p à temperatura de 25 °C seja igual ou menor que 2 e igual ou maior que 11,5, aqueles com atividade antimicrobiana, os desinfestantes e os produtos biológicos à base de microorganismos. Os produtos classificados de Risco II devem atender ao disposto em legislações específicas e aos seguintes requisitos:

- a) *Produtos formulados com substâncias que não apresentem efeitos comprovadamente mutagênicos, teratogênicos ou carcinogênicos em mamíferos.*
- b) *Produtos com DL₅₀ oral para ratos, superiores a 2000 mg/kg de peso corpóreo para produtos líquidos e 500 mg/kg de peso corpóreo para produtos sólidos, na diluição final de uso. Será admitido o método de cálculo de DL₅₀ estabelecido pela OMS.*

Comparando a Portaria SNVS nº 3/92 do Ministério da Saúde com a RDC 59/10, todos os compostos avaliados nesse estudo seriam classificados como medianamente e pouco tóxicos (classes III e IV, respectivamente), se tratados como agrotóxicos. A existência dessas duas legislações permite diferentes classificações de um mesmo princípio ativo, o que pode subestimar o verdadeiro perigo dos AgU a saúde humana, pois a avaliação dos critérios é mais rigorosa para o princípio ativo quando formulado como agrotóxico.

As estatísticas quanto aos casos de intoxicação devido ao uso dessas substâncias nos centros urbanos brasileiros são registradas pelos Centros de Informação e Assistência Toxicológica (CEATOX/CIAT) e compiladas pelo Sistema Nacional de Informações Tóxico-Farmacológicas (SINITOX). No Ceará, em 2012 estimou-se que os domissanitários (inseticidas, seguido de raticidas) foram a segunda classe de substância a causar problemas de intoxicação, perdendo apenas para os produtos de limpeza (OLIVEIRA, 2013). Entretanto, os dados a respeito dos casos de intoxicação são superficiais e subestimados, pois seus sintomas são confundidos com os de outras doenças, deixando-os de ser registrados como tal.

Com relação ao processo de avaliação do risco ao meio ambiente pelo uso de AgU, a avaliação é similar a que ocorre para o índice do risco à saúde humana com apenas 2 categorias. Para os agrotóxicos, essa avaliação é determinada pelo potencial de periculosidade ambiental (PPA), que resulta em 4 classes, sendo a classe I a mais restritiva (altamente perigoso) e a classe IV a menos restritiva (pouco perigoso). A determinação da PPA baseia-se em estudos físico-químicos, toxicológicos e ecotoxicológicos, que fundamentam qualquer alteração, restrição, concessão ou não do registro do produto. A fiscalização do PPA é de responsabilidade do Ibama (PERES; MOREIRA, 2003; REBELO; CALDAS, 2014). Mais uma vez nota-se que a legislação que regula os agrotóxicos é mais rígida e restritiva do que a dos AgU.

A intensa urbanização em torno de corpos d'água aumenta a carga de contaminantes para os ecossistemas aquáticos. Estudos apontam que a presença de resíduos de AgU em sedimentos e água de corpos hídricos de centros urbanos causa toxicidade para a biota aquática (AMWEG; WESTON; UREDA, 2005; AMWEG *et al.*, 2006; DING *et al.*, 2010; HINTZEN; LYDY; BELDEN, 2009; HOLMES *et al.*, 2008; KUIVILA *et al.*, 2012; WERNER *et al.*, 2000; WESTON *et al.*, 2005; WESTON *et al.*, 2006; WESTON; HOLMES; LYDY, 2009). Os organismos bentônicos são, em sua maioria, os mais expostos por esses compostos, pois os sedimentos aquáticos são um importante repositório de COH (NOWELL *et al.*, 2013).

Em geral, a contaminação por agrotóxicos dos recursos aquáticos é atribuída à agropecuária. Entretanto, devido ao crescente uso de AgU nos centros urbanos, Weston e Lydy (2010), Ding e colaboradores (2010), Li e colaboradores (2011), Wang, Li e You (2012) encontraram maior frequência de detecção, maiores níveis de concentração de princípios ativos e maiores toxicidades em sedimentos de rios de zonas urbanas do que em áreas rurais.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Área de estudo

A bacia do rio Ceará compreende um dos três principais corpos hídricos da região metropolitana da cidade de Fortaleza, capital do estado do Ceará, Brasil (BRANDÃO, 1998). Essa bacia tem sua nascente localizada na serra de Maranguape, com 52,5 km de extensão e 555,9 km² de área de drenagem. Seus tributários são de caráter intermitente, fluindo somente durante o período chuvoso (primeiro semestre do ano) (COGERH, 2010).

O rio Ceará faz parte do sistema Ceará/Maranguape, onde a proximidade da confluência desses rios com o mar é semelhante ao comportamento de bacias independentes, nesse caso o segundo rio é afluente do primeiro em seu extremo de jusante (COGERH, 2010). A sua foz, quando recebe a contribuição das marés, apresenta fluvimetria semi-perene. Na região do baixo curso, ocorrem inúmeras lagoas, como a da Parangaba e do Porangabuçu, ambas situadas na malha urbana de Fortaleza (COGERH, 2010).

À 5 km da sua desembocadura, recebe a contribuição do rio Maranguapinho, seu principal afluente, proveniente do distrito industrial do Maracanaú, e juntos formam um sistema estuarino tropical entre os municípios de Caucaia e Fortaleza (BRANDÃO, 1998). Segundo Brandão (1998), a planície flúvio-marinha do rio Ceará foi formada a partir da deposição sedimentar, principalmente argila e areia, com consideráveis quantidades de matéria orgânica, dando origem a um substrato favorável ao desenvolvimento vegetação de mangue, que atualmente possui área de 640 ha.

Com a expansão urbana sem o devido planejamento ambiental nos últimos anos na cidade de Fortaleza, o estuário do rio Ceará tem recebido diretamente os efeitos dos impactos antrópicos, provenientes da intensa descarga de efluentes domésticos, industriais, tratados ou não, escoamento agrícola e urbano, fontes estas responsáveis pela entrada de diversos contaminantes e poluentes (CAVALCANTE *et al.*, 2008, CAVALCANTE *et al.*, 2009, DUAVÍ *et al.*, 2015; NILIN *et al.*, 2007; NILIN *et al.*, 2013; PAULA; SOUZA, 2011).

O estuário do rio Ceará, situado na costa do nordeste brasileiro, é um estuário tropical sob prevalência do clima quente semi úmido e semiárido brando (BRANDÃO, 1998). Devido a esta condição, a área de estudo tem com déficit natural de recursos hídricos, o que gera uma crescente preocupação com a qualidade da água e sedimento desses recursos, bem como, com a capacidade de suporte ambiental da região. Uma forma de preservá-los foi à criação da Área de Proteção Ambiental (APA) do estuário do rio Ceará, por meio do Decreto n.º 25.413/1999,

com uma área de 2.744,89 ha. A criação da APA é uma medida de preservar não somente os recursos ecológicos como também econômicos, uma vez que a área tem importância para a pesca e turismo (NILIN *et al.*, 2007). Entretanto, apesar da existência da APA, essa região está sujeita à ocupação desordenada e irregular nas margens do rio, o desmatamento da mata ciliar, a ocupação das dunas, a pesca predatória, a poluição do rio e a degradação do manguezal (ARAÚJO; FREIRE, 2008).

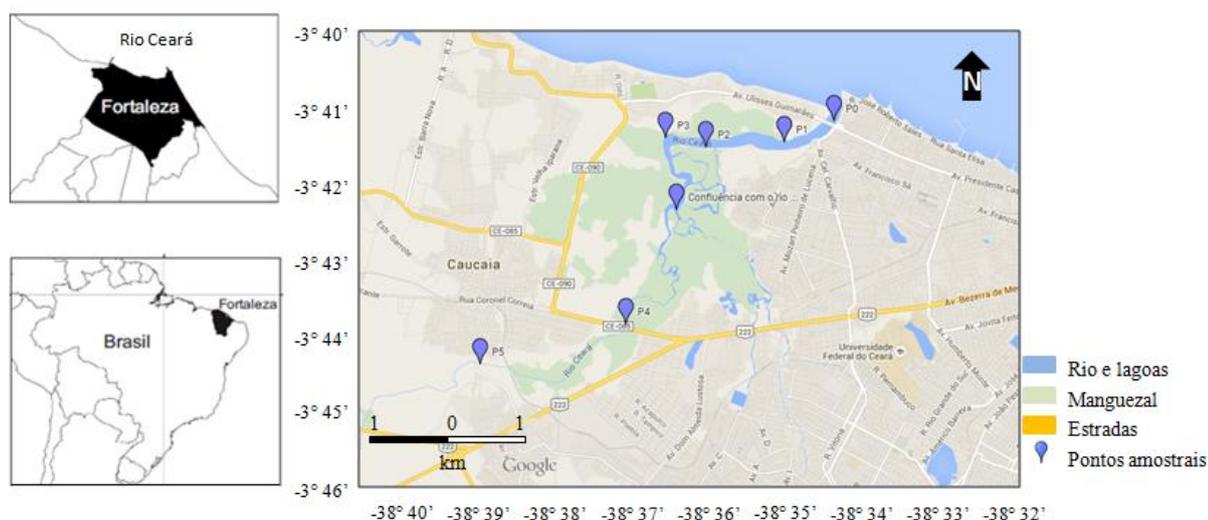
4.2. Amostragem

No total, foram realizadas a coleta de 6 amostras de sedimentos superficiais (aproximadamente 2 cm de profundidade) e 4 amostras de água do rio Ceará. A amostragem foi realizada no dia 22 de julho de 2014, próximo ao término da quadra chuvosa, durante a baixa-mar. Vale destacar que o ano de 2014 foi marcado por poucas chuvas, predominando o período seco durante todo o ano, com mínimas de 5,8 mm, em novembro, e máximas de 349,4 mm, em abril (FUNCEME, 2015).

As amostras de água foram coletadas e armazenadas em galões de 20 L em cada ponto, e as de sedimento em marmitas de alumínio, previamente esterilizadas. Após a coleta, as amostras foram acondicionadas em isopores à 4 °C e transportadas ao Laboratório de Análise de Contaminantes Orgânicos no Instituto de Ciências do Mar da Universidade Federal do Ceará.

Os pontos foram escolhidos de acordo com a possibilidade de acesso, onde era verificada a existência de locais de deposição sedimentar com a predominância de sedimentos finos. Eles foram distribuídos da seguinte forma: P0, P1, P2 e P3, depois da confluência com o rio Maranguapinho, na zona estuarina; P4, próximo a CE-085, e P5, ponto mais a montante, ambos no município de Caucaia, na zona fluvial (Figura 3). As amostras de água foram coletadas de acordo com o gradiente de salinidade, sendo dessa forma selecionados os pontos P1, P2, P3 e P4. Todos os pontos foram localizados com GPS (eTrex® 10 Garmin) (Figura 3).

Figura 3 – Mapa da área de estudo



Fonte: o autor.

Tabela 3 – Localização dos pontos amostrais e tipo de ambiente aquático

Pontos	Localização		Tipo de ambiente
	Latitude	Longitude	
P0	-3,698263°	-38,588676°	Estuarino – ponto mais a jusante
P1	-3,702865°	-38,596102°	Estuarino
P2	-3,704010°	-38,613058°	Estuarino – Presença de manguezal
P3	-3,702613°	-38,621110°	Estuarino
P4	-3,740320°	-38,629177°	Fluvial
P5	-3,748131°	-38,660755°	Fluvial

Fonte: o autor.

4.3. Tratamento das amostras

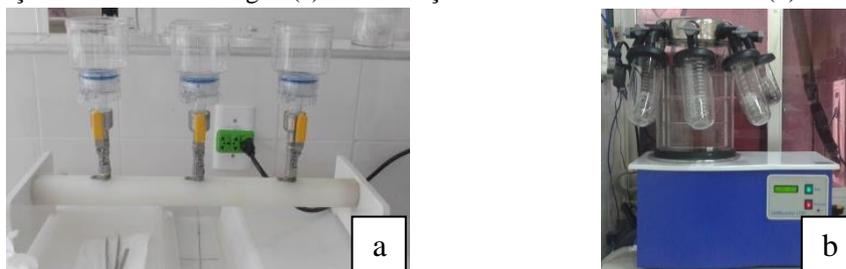
No Laboratório de Análise de Contaminantes Orgânicos, as amostras de água foram imediatamente filtradas com membranas de fibra de vidro da Millipore AP040 com especificação de 0,45 µm de poro e 47 mm de diâmetro para a retirada do material particulado em suspensão (Figura 4a). As amostras de água após filtragem foram transferidas para 3 frascos de vidro âmbar de 4 L e acondicionadas em geladeira até a realização do método de extração líquido-líquido (ELL). A caracterização hidroquímica consistiu na determinação de parâmetros hidroquímicos (profundidade, oxigênio dissolvido, pH, temperatura, condutividade, turbidez e salinidade) e do teor de Carbono Orgânico Total (COT).

Os sedimentos foram mantidos em freezer até a etapa de secagem por liofilização (Figura 4b). A caracterização sedimentológica foi obtida por meio da determinação da

granulometria (processo por peneiramento úmido e seco), dos teores de carbono orgânico, matéria orgânica e substâncias húmicas (ácidos húmicos e fúlvicos).

A extração dos AgU da água e sedimento não excedeu 15 dias, devido a volatilidade dos compostos.

Figura 4 – Filtração das amostras de água (a) e liofilização das amostras de sedimento (b)



Fonte: o autor.

4.4. Padrões, reagentes e soluções

Os padrões analíticos bifentrina (99,6 % m/m – AccuStandard, EUA) e deltametrina (98,7 % m/m – AccuStandard) foram diluídos em 1 mL de acetona, e a permetrina (99,6 % m/m – AccuStandard), em 1 mL de hexano, formando soluções estoques de 10.000 ppm. As concentrações das soluções estoques dos padrões malationa (99 % m/v – Sigma-Aldrich, EUA) e imiprotrina (100 % m/v – AccuStandard, EUA) foram ambas de 100 ppm. A solução de trabalho foi preparada a partir da diluição das soluções estoques (100 ppm e 1000 ppm) em uma mistura com concentração final de $5000 \mu\text{g L}^{-1}$ contendo todos os AgU estudados. A partir dela foram realizadas diluições para obtenção dos pontos da curva de calibração, variando de 10 a $5000 \mu\text{g L}^{-1}$.

As concentrações das soluções estoque e de trabalho do padrão interno p-terfenil-d14 (98 % m/m – Sigma-Aldrich, EUA) foram de 250 ppm e 10 ppm, diluídos em diclorometano (DCM), respectivamente. O padrão *surrogate* composto por acenafteno-d10, criseno-d12, naftaleno-d8, perileno-d12, fenantreno-d10 e 1,4-diclorobenzeno-d4 foi obtido da Supelco analytical[®] e a sua solução de trabalho foi de 20 ppm.

Os solventes de extração acetona, DCM, hexano e acetato de etila foram adquiridos da TEDIA[®]. Antes da construção da coluna de *clean-up*, os adsorventes alumina (Al_2O_3) (Merck) e sílica gel (SiO_2 -70 a 230 mesh da Vetec), a lã de vidro (Dinâmica) e o sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4) (Vetec) foram condicionados em estufa a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h e mantidos em dessecador. O cobre em pó (Cu) (Merck) foi ativado por lavagem com 40 mL de ácido

clorídrico (HCl) (Vetec) 0,1 M, sendo o excesso sifonado; em seguida o mesmo foi feito com 40 mL de acetona, e finalmente, armazenado em hexano.

Os reagentes, usados nas análises de matéria orgânica e ácidos húmicos e fúlvicos, ácido sulfúrico (H_2SO_4), indicador difenilamina ($\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}$), indicador ferroína ($\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{FeN}_6\text{O}_4\text{S}$) solução 0,025 M; hidróxido de sódio (NaOH) foram obtidos da VETEC, sulfato ferroso amoniacal ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2 (\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e ácido ortofosfórico concentrado (H_3PO_4) da Synth e dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) da Dinâmica. O reagente oxalato de sódio P.A ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$), usado na pipetagem da análise granulométrica, foi adquirido da VETEC.

4.5. Caracterização sedimentológica

O sedimento do rio Ceará foi caracterizado fisicamente por análise granulométrica (processo por peneiramento úmido e seco), e geoquimicamente por determinação dos teores de carbono orgânico, matéria orgânica e substâncias húmicas (ácidos húmicos e fúlvicos).

4.5.1. Análise granulométrica

A análise granulométrica foi realizada como descrita por Suguio (1973). Uma alíquota de 100 g de amostra seca, a temperatura ambiente e homogeneizada foi pesada para a realização do procedimento de peneiramento úmido, pipetagem e peneiramento seco para separação das frações granulométricas (Figura 5). Os dados foram tratados estatisticamente no programa ANASED 5.0i, no qual foram obtidos os teores de fração arenosa e fina.

Figura 5 – Procedimento de pipetagem

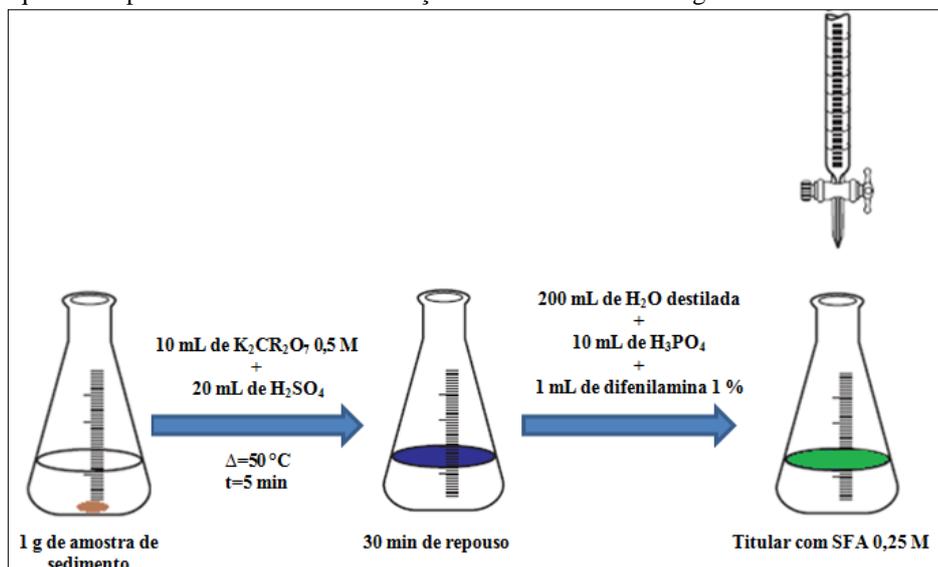


Fonte: o autor.

4.5.2. *Matéria orgânica e carbono orgânico*

A determinação do teor de carbono orgânico foi descrita por Camargo e colaboradores (2009). O método, conhecido por Walkley-Black, consiste na oxidação da matéria orgânica do sedimento com solução de dicromato de potássio em presença de ácido sulfúrico, utilizando como catalisador da oxirredução o calor despreendido na diluição do ácido sulfúrico e titulação do excesso de dicromato com sulfato ferroso amoniacal (SFA). O procedimento está descrito no fluxograma abaixo (Figura 6).

Figura 6 – Esquema do procedimento da determinação do teor de carbono orgânico.



Fonte: o autor

O teor de determinação de carbono orgânico foi calculado pela equação 1, expresso em %:

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

Onde:

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

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

p = peso da amostra em g.

O teor de matéria orgânica foi calculado pela equação 2, expresso em %:

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

4.5.3. Ácidos húmicos e fúlvicos

As substâncias húmicas (SH) do sedimento superficial foram determinadas pelo procedimento descrito por Benites, Madari e Machado (2003), protocolo utilizado pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa), sendo obtidas as frações de ácidos húmicos (AH) e ácidos fúlvicos (AF). Segundo Badolito e colaboradores (2011), os AF apresentam com grupos hidrofílicos suficientes para permanecerem solúveis em qualquer valor de pH, enquanto os AH são mais hidrofóbicos e se agregam e precipitam em meio ácido. A extração e fracionamento das SH se baseia na diferença de solubilidade em meio aquoso em função do pH da solução extratora. A quantificação dos extratos, digeridos com calor e dicromato de potássio e titulados com SFA, foi calculado pela equação 3.

$$X = (V_{baq} - V_{am}) \times N_{SFAcorr} \times 12 / 4 \times 50 / \text{alíquota(mL)} \times 1 / \text{peso da amostra(g)} \quad (3)$$

X = mg C na forma de AH (ou AF) por grama de solo

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

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

$N_{SFAcorr}$ = Normalidade do SFA corrigida equação 4:

$$N_{SFAcorr} = \frac{V_{dicro} \times N_{dicro}}{V_{SFA}} \quad (4)$$

V_{dicro} = volume de dicromato

N_{dicro} = normalidade do dicromato

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

4.6. Caracterização hidroquímica

As propriedades hidroquímicas foram coletadas *in situ* por meio da sonda multiparamétrica YSI 6920 V2 (Figura 7). Os dados obtidos foram profundidade (m),

oxigênio dissolvido (mg L^{-1}), pH , temperatura ($^{\circ}\text{C}$), condutividade (mS cm^{-1}), turbidez (NTU) e salinidade.

Figura 7 – Coleta de dados hidroquímicos em pontos distintos do rio Ceará



Fonte: o autor.

O COT da água foi realizado em parceria com a Embrapa Agroindústria Tropical, usando analisador de carbono orgânico total modelo TOC-V CPN da marca SHIMADZU (Figura 8).

Figura 8 – Analisador de COT da Embrapa



Fonte: o autor.

4.7. AgU estudados

A escolha dos princípios ativos estudados foi motivada pelo conhecimento do uso de inseticidas utilizados no combate a vetores de doenças e a pragas domésticas, resultante do levantamento dessas substâncias realizado por Duaví e colaboradores (2015). Além disso, foram feitas consultas a órgãos públicos e artigos científicos sobre os principais AgU utilizados para tais fins, que resultou na escolha da: bifentrina, ciflutrina, cipermetrina, deltametrina, imiprotrina, permetrina e malationa.

4.8. Determinação de AgU em água e sedimento

4.8.1. Técnicas de extração

4.8.1.1. Sólido-líquido

A extração sólido-líquido (ESL) é uma operação na qual consiste separar um ou mais componentes (soluto) de uma fase ou matriz sólida, no caso, o sedimento, usando-se um meio líquido (solvente), produzindo uma solução enriquecida no soluto (extrato) e uma fase sólida empobrecida (resíduo). A escolha do sistema de solventes de extração foi baseada nos valores das constantes eluotrópicas (ϵ°) e dos índices de polaridade (P°) dos solventes, previamente determinados por Cavalcante e colaboradores (2012) e Duaví e colaboradores (2015).

A partir de 20 g de sedimento liofilizado, foram adicionados 50 μ L de padrão *surrogate* e a extração ocorreu com auxílio de sonicação (ELMASONIC modelo E 120 H). A mistura de solventes foi selecionada por faixa decrescente de ϵ° com o intuito de retirar resíduos de água eventualmente resultantes do processo de liofilização. Cada mistura permaneceu durante 20 min sob temperatura ambiente no equipamento de banho ultrassom. O extrato foi recolhido em tubos de Falcon e centrifugados a 4000 rpm por 15 min (centrífuga HermLe modelo Z 360 K), a fim de separar os sedimentos sobressalentes do extrato. O sobrenadante foi recolhido em balão de fundo redondo de 250 mL e rotaevaporado (Rotaevaporador FISATOM 801) até aproximadamente 1 mL (Figura 9).

Figura 9 – Etapas da extração sólido-líquido



Fonte: o autor.

4.8.1.2. Líquido-líquido

A extração de AgU das amostras de água foi realizada em triplicata por meio da ELL. A ELL funciona a partir da escolha do(s) solvente(s) imiscível(is) na matriz líquida, onde há competição entre a fase aquosa da amostra e da fase dos solventes de extração pelo analito de interesse (AgU) presente na amostra, ou seja, quanto maior for o coeficiente de partição entre as duas fases, maior a eficiência de extração (LIMA, 2011). A mistura de solventes foi escolhida em função das propriedades físico-químicas dos solventes e dos analitos de interesse a fim de aumentar a eficiência de extração do método.

Quatro litros de amostra foram dopadas com 50 μL da solução de trabalho do padrão *surrogate* (20 ppm) e agitadas por 5 min. Em seguida, foram adicionados 200 mL da mistura extratora (DCM, acetato de etila e hexano, 1:1:1, v/v) e agitadas por 30 min. A emulsão formada pela agitação entre a amostra e a mistura extratora foi transferida para funil de decantação, onde era separada as frações aquosa e orgânica (Figura 10). A extração com a mistura extratora foi repetida mais duas vezes. A fração orgânica recolhida em coluna de sulfato de sódio anidro para a retirada de vestígios de água da fração aquosa. O extrato orgânico foi concentrado em rotaevaporador a temperatura ambiente até 1 mL.

Figura 10 – Extração líquido-líquido



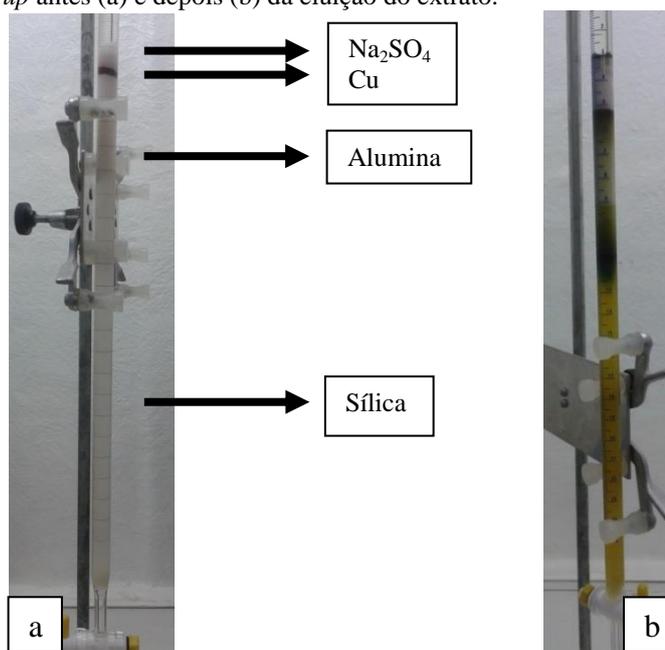
Fonte: o autor.

4.8.2. Procedimento de clean-up

Os extratos da etapa anterior não saem “limpos” o suficiente para serem quantificados pela cromatografia gasosa. Dessa forma, a etapa de *clean-up* é uma alternativa para purificar o extrato, pois permite a separação dos constituintes de interesse da amostra (CAVALCANTE *et al.*, 2008).

O *clean-up* foi realizado utilizando o princípio de cromatografia de adsorção em fase sólida com coluna de vidro aberta (25 cm de altura por 1 cm de diâmetro). A coluna foi montada em uma bureta de 25 mL, onde foram colocados os seguintes materiais em sequência com hexano: lã de vidro, 8 g de sílica gel, 4 g de alumina, 0,1 cm de Cu e 2 cm de Na_2SO_4 (Figura 11).

Figura 11 – Coluna de *clean-up* antes (a) e depois (b) da eluição do extrato.



Fonte: o autor.

A etapa de *clean-up* foi igual para as amostras de água filtrada e de sedimento. Os extratos oriundos da etapa anterior foram eluídos na coluna com 20 mL de hexano, 30 mL de hexano e DCM (3:7 v/v) e 30 mL de hexano e acetato de etila (4:6 v/v) e recolhidos em balão de fundo redondo de 250 mL. Por último os extratos foram rotaevaporados a um volume de 1 mL.

4.8.3. Identificação e quantificação dos AgU

Inicialmente, os padrões analíticos de cada composto foram injetados no cromatógrafo gasoso conectado a espectrômetro de massa (CG-EM) no modo “Scan” com o intuito de identificar o tempo de retenção (TR) de cada composto. Em seguida, foi elaborado um método que aperfeiçoasse o TR e a temperatura de degradação de cada composto.

Após a identificação do TR, os padrões e amostras foram injetados no modo de monitoramento do íon selecionado (*Selected-Ion-Monitoring-SIM*), onde foi previamente programado no CG-EM os valores das principais razões massa/carga (m/z) de cada composto. As m/z foram determinadas por meio de pesquisas em artigos científicos e da consulta às bibliotecas do programa do próprio cromatógrafo (NIST05, NIST05s, NIST27 e NIST147). Na espectrometria de massa, o TR e a m/z são importantes parâmetros usados para confirmar a identidade dos compostos monitorados (Tabela 4).

Tabela 4 – TR e m/z dos AgU, padrão interno e padrão *surrogate*.

		Íon principal	Íons secundários	TR (min)
AgU	Bifentrina	181	166; 165; 182	23,80
	Ciflutrina	163	91; 165	27,59-27,92
	Cipermetrina	181	163; 209;165	28,11-28,46
	Deltametrina	181	253; 77; 93; 172	31,11
	Imiprotrina	123	81; 56	21,59
	Malationa	125	93; 173; 29	17,36
	Permetrina	183	163; 165; 91; 77, 127	26,63-26,84
Padrão interno	p-Terfenil-D14	244	243; 122	20,29
Padrão <i>surrogate</i>	Acenafteno-D10	162	164; 80	12,43
	Criseno-D12	240	120; 106	24,03
	Naftaleno-D8	136	43;108	9,30
	Perileno-D12	264	206; 73	29,29
	Fenantreno-D10	188	160; 94	15,50
	1,4-Diclorobenzeno-D4	150	115; 78	7,04

Fonte: NIST05

Em cada extrato oriundo da etapa de *clean-up*, foram adicionados 50 µL da solução de trabalho do padrão interno (10 ppb). Desta mistura, foi retirada uma alíquota de 1 µL para ser analisada no CG-EM, da marca Shimadzu, modelo QP2010. A coluna capilar (fase estacionária) usada na separação dos AgU foi obtida da J&W *Scientific* modelo DB-5 com 30 m de comprimento, diâmetro interno de 0,25 mm e 0,25 µm de espessura de filme. As condições de operação do CG-EM foram: injeção das amostras no modo *splitless*, gás de arraste hélio com fluxo de 1,0 mL min⁻¹. As temperaturas dos injetores e dos detectores foram 260 °C e 300 °C, respectivamente. A rampa de temperatura na coluna teve início a 60 °C, permanecendo por 3 min, em seguida a temperatura foi elevada a 200 °C a uma taxa de 15 °C min⁻¹, e por último, aumentou até 300 °C a uma taxa de 6 °C min⁻¹, onde permaneceu estável por 4 min. O tempo total da corrida cromatográfica foi de 33 min.

4.8.4. Controle de qualidade

As medidas adotadas para garantir o controle de qualidade dos dados gerados neste trabalho consistiram em protocolo rigoroso de lavagem de vidrarias, uso de padrões analíticos, reagente e solventes com elevado grau de pureza, brancos da coluna, da vidraria, da amostra e do solvente. Além disso, foram determinados alguns parâmetros de validação do método cromatográfico, como seletividade, linearidade, precisão (repetibilidade), limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ) e recuperação. A validação consiste em assegurar

a qualidade e padronização do método cromatográfico escolhido, garantindo sua reprodutibilidade, confiabilidade e eficiência.

A seletividade é a capacidade de um método quantificar com exatidão o analito na presença de interferentes existentes na amostra (PASCHOAL *et al.*, 2008). Essa figura analítica de mérito garante que o pico de resposta seja exclusivamente do composto de interesse, e não de isômeros, metabólitos, substâncias endógenas, produtos de degradação, impurezas e componentes da matriz (RIBANI *et al.*, 2004). No presente estudo, a seletividade foi determinada pela comparação entre os sinais (resposta instrumental) advindos da leitura do branco da coluna (teoricamente isenta da substância de interesse) e da matriz adicionada com o analito de interesse (padrão analítico), a fim de verificar a existência de possíveis interferentes no mesmo tempo de retenção do analito.

Segundo Ribani e colaboradores (2004), a linearidade corresponde à capacidade do método em fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração da substância em exame, dentro de uma determinada faixa de aplicação. O modelo matemático, que estabelece uma relação entre a resposta instrumental (área/altura da banda cromatográfica) e a concentração do analito, pode ser calculado a partir da equação da regressão linear, determinada pelo método dos mínimos quadrados, e é conhecido como curva de calibração (INMETRO, 2010; LANÇAS, 2004; RIBANI *et al.*, 2004).

Neste trabalho, a curva de calibração de cada analito estudado foi calculada a partir de 5 pontos com concentrações variando entre 10 a 5000 $\mu\text{g L}^{-1}$, ou seja, entre 50 % e 150 % do valor que se espera encontrar na amostra em estudo, conforme recomendado por Lanças (2004), usado o método de padronização interna. Para avaliar a estimativa da qualidade da curva obtida, é necessário realizar um tratamento estatístico que determine a equação da função, a análise da regressão e os dados de determinação e correlação.

A precisão expressa o grau da concordância de resultados de testes independentes, repetidos de uma mesma amostra, padrões ou amostras semelhantes, obtidos sob condições estabelecidas (PASCHOAL *et al.*, 2008; RIBANI *et al.*, 2004). Pode ser expressa como uma estimativa do desvio padrão (s) ou desvio padrão relativo (DPR), também conhecido como coeficiente de variação (CV), de uma série de repetições da mesma amostra, em diferentes preparações, representadas pelas equações 5 e 6, respectivamente (CASSIANO *et al.*, 2009). Neste trabalho, a precisão foi considerada à nível de repetitividade (precisão intra-dia ou intra-ensaios ou intra-corrída).

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}} \quad (5)$$

Onde:

x_i = valor individual de uma determinação,

\bar{x} = média aritmética das determinações

N = número de determinações.

$$DRP(\%) \quad \text{ou} \quad CV(\%) = \frac{s}{x} \times 100 \quad (6)$$

O LD é a menor quantidade ou concentração do analito presente na amostra que pode ser detectada por meio do método utilizado e diferenciada confiavelmente do ruído de fundo (ANVISA, 2003; CASSIANO *et al.*, 2009; INMETRO, 2010; LANÇAS, 2004; RIBANI *et al.*, 2004). O LD pode ser expresso pela equação 7.

$$LD = \frac{3,3 \times s}{S} \quad (7)$$

Onde:

s = estimativa do desvio padrão da resposta dos brancos.

S = coeficiente angular da equação da reta.

O LQ é definido, segundo INMETRO (2010), como a menor concentração da substância em exame que pode ser determinada com um nível aceitável de precisão e veracidade, é expresso como concentração do analito na amostra e pode ser calculado pela equação 8.

$$LQ = \frac{10 \times s}{S} \quad (8)$$

A recuperação é outro parâmetro utilizado como controle de qualidade do método e avalia a eficiência da técnica de extração. Segundo a ANVISA (2003), a recuperação é expressa como a porcentagem da quantidade conhecida de um analito, obtida da comparação dos resultados analíticos de amostras branco acrescidas de padrão e submetidas ao processo de extração, com os resultados analíticos de soluções padrão não extraídas (100 % da recuperação). Para isso, antes da extração, as amostras e os brancos são dopados com padrão

surrogate, substâncias que possuem natureza semelhante ao do analito de interesse (especialmente K_{ow} e K_{oc}) de modo que apresente tempo de retenção próximo ao do analito investigado, o qual apresenta concentração conhecida.

4.9. Partição

A partição dos contaminantes é um importante parâmetro usado para prever o destino preferencial do composto no ambiente aquático. É definida como a distribuição do contaminante entre as fases sedimentar, matéria orgânica dissolvida e aquosa (BONDARENKO *et al.*, 2006). No presente estudo, a partição foi avaliada pelo coeficiente de partição (ou distribuição) água-sedimento (K_d), expresso em $L\ kg^{-1}$, o qual define a proporção entre a concentração de soluto sorvido por partículas e de soluto em solução no equilíbrio, calculada pela equação 9 (SCHWARZENBACH; GSCHWEND; IMBODEN, 1993).

$$K_d = \frac{C_s}{C_A} \quad (9)$$

Onde:

C_s – concentração do contaminante na fase sedimentar ($ng\ kg^{-1}$)

C_A – concentração do contaminante na fase aquosa ($ng\ L^{-1}$)

Entretanto, a existência de linearidade entre o coeficiente de partição sedimento/água (K_d) e a fração de carbono orgânico (f_{oc}) permite que a sorção seja avaliada pela constante de partição (K_{oc}) descrita pela equação 10 (ZHOU; ROWLAND, 1997; FEO *et al.*, 2010b).

$$K_{oc} = \frac{K_d}{f_{oc}} \quad (10)$$

Onde:

K_{oc} – constante de partição normalizado com o carbono orgânico ($L\ kg^{-1}$)

f_{oc} – fração de carbono orgânico ($kg\ kg^{-1}$)

4.10. Tratamento estatístico

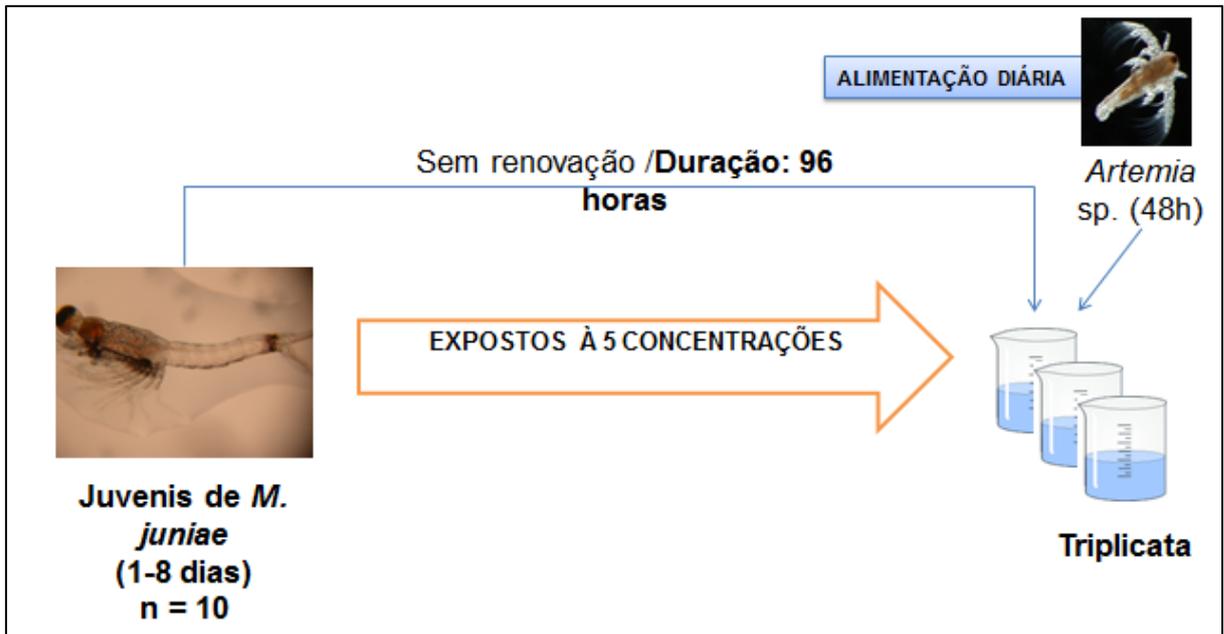
Os fatores determinantes na distribuição espacial dos AgU no rio Ceará foram avaliados pela correlação com os dados abióticos do sedimento e da água. A correlação foi determinada pela análise estatística com regressão não-linear, utilizando SPSS 10 Software.

4.11. Testes ecotoxicológicos

Os testes ecotoxicológicos foram executados por dois experimentos do tipo estático, sem renovação de água e sem aeração, consistindo na exposição de misidáceos *Mysidopsis juniae* ao agrotóxico malationa, de acordo com protocolo descrito na norma técnica NBR 15308 (ABNT, 2011). Essa espécie tem sido largamente utilizada em experimentos ecotoxicológicos no Brasil para estudo e subsequente regulamentação de despejos de fontes pontuais de poluentes em corpos d'água marinhos e estuarinos (NASCIMENTO; SOUSA; NIPPER, 2002; SARDO; MORGADO; SOARES, 2005).

Os organismos teste foram obtidos do cultivo do Laboratório de Ecotoxicologia Marinha do Instituto de Ciências do Mar – LABOMAR. Os experimentos foram mantidos em salinidade 35, temperatura 25 °C e fotoperíodo 12 h luz, 12 h escuro. A duração total do experimento foi de 96 h, sendo a cada 24 h, feita a contagem do número de vivos e mortos, os organismos foram considerados mortos com a imobilidade observada por 10 s. A quantidade de mortos foi utilizada no cálculo da CL₅₀, definida como a concentração letal mediana, ou seja, para 50 % dos organismos. Os experimentos foram realizados em béqueres de 300 mL, contendo 10 misidáceos entre 7 - 8 dias de vida em cada (Figura 12). Cada béquer recebeu alimentação diária com náuplios de *Artemia* sp. com 48 h de eclosão (Figura 12). Os experimentos foram conduzidos com concentrações de malationa que variaram de 0,1 a 10 µg L⁻¹. Cada tratamento foi realizado em triplicata. O solvente utilizado para o malationa, acetona, foi introduzido em igual volume todas as réplicas para evitar interferência do solvente na mortalidade.

Figura 12 – Fluxograma do bioensaio com juvenis de *M. juniae*.



Os dados obtidos foram tratados com o auxílio do programa estatístico *SigmaPlot 10 Software* por meio de regressão não linear, a fim de obter as CL_{50} .

5. RESULTADO E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização ambiental

5.1.1. Caracterização sedimentológica e hidroquímica

Realizar a caracterização sedimentológica é de extrema importância, pois a presença de contaminantes nos ambiente pode ser influenciada, além das características físico-químicas dos compostos, pelas propriedades orgânicas e inorgânicas dos sedimentos. A escolha destes parâmetros a serem analisados deve-se ao fato de alguns estudos mostrarem que o tamanho dos grãos de sedimentos costeiros (PIÉRARD; BUDZINSKI; GARRIGUES, 1996) e estrutura e a composição química da matéria orgânica são importantes fatores que influenciam a presença, a distribuição e a concentração de contaminantes orgânicos em ambientes aquáticos (CAVALCANTE *et al.*, 2009). Com isso, a Tabela 5 sumariza os parâmetros granulometria, matéria orgânica, carbono orgânico e substâncias húmicas, definidos para caracterizar o sedimento superficial do rio Ceará.

Tabela 5 – Características do sedimento estuarino e fluvial do rio Ceará.

Pontos amostrais	CO (%)	MO (%)	AH (%)	AF (%)	AH/AF	Granulometria		
						Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)
P0	1,23	2,12	$6,71 \times 10^{-4}$	$8,76 \times 10^{-3}$	0,08	79,22	15,30	4,00
P1	1,55	2,68	$4,42 \times 10^{-3}$	$2,19 \times 10^{-2}$	0,20	85,17	14,76	0,00
P2	2,10	3,62	$1,10 \times 10^{-2}$	$1,47 \times 10^{-2}$	0,75	79,32	17,22	2,70
P3	1,13	1,96	$4,85 \times 10^{-3}$	$1,26 \times 10^{-2}$	0,38	90,16	8,25	1,50
P4	2,05	3,53	$3,12 \times 10^{-2}$	$1,77 \times 10^{-2}$	1,77	57,70	34,37	7,15
P5	1,10	1,90	$1,57 \times 10^{-2}$	$1,56 \times 10^{-2}$	1,00	59,61	32,85	5,80

CO= carbono orgânico; MO= matéria orgânica, AH= ácidos húmicos; AF= ácidos fúlvicos; AH/ AF= grau de humificação. Fonte: o autor

A determinação granulométrica mostra as diferenças no padrão da textura sedimentar das amostras. Segundo a classificação de Sheppard, os pontos P0, P1, P2 e P3 foram definidos com predominância de areia, localizados no estuário, e os P4 e P5, com areia lamosa, na zona fluvial. Foi observado um gradiente crescente da fração arenosa da montante em direção a foz do rio Ceará, o que demonstra que a distribuição sedimentar na foz do rio Ceará é mais influenciada pelas correntes de maré, devido ao baixo volume de água doce que chega ao estuário, fato este confirmado também pela predominância de substrato carbonático encontrado na área de estudo por Aguiar (2005).

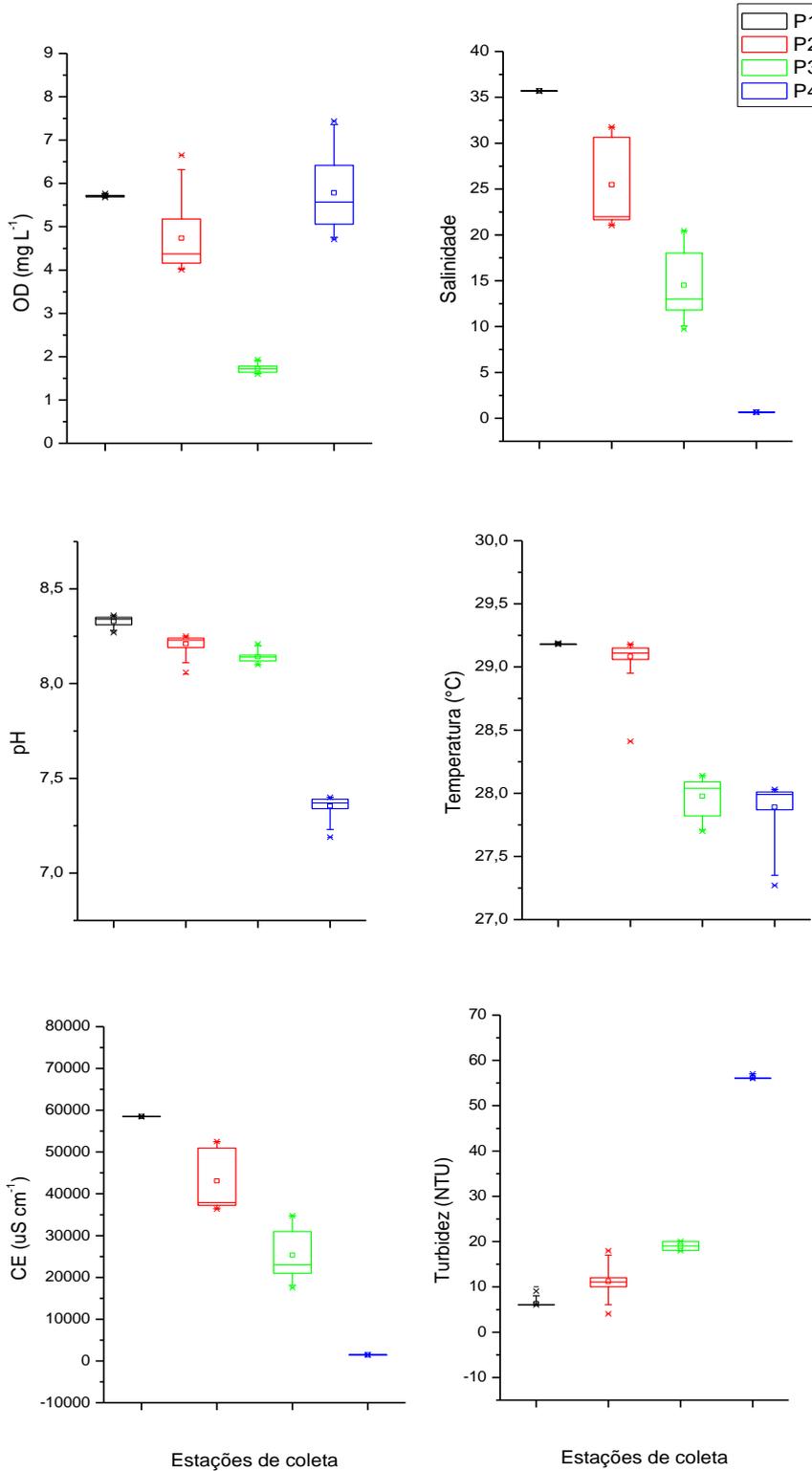
Os níveis de matéria orgânica do sedimento do rio Ceará variaram de 1,90 a 3,62 %, não sendo observado um padrão de distribuição ao longo do rio. Esses valores estão de acordo com os valores determinados por Aguiar (2005) e Cavalcante e colaboradores (2008), que também caracterizaram os sedimentos deste estuário (médias 1,45 % e 0,7 %, respectivamente). Porém Nilin e colaboradores (2013) encontraram teores maiores (1,6 e 24,8 %) do que os obtidos no presente trabalho e observou decréscimo da estação mais interna em direção a mais externa do estuário, justificado pela proximidade dessas últimas ao rio Maranguapinho.

Como a maior parte da matéria orgânica de solos, águas e sedimentos encontra-se na forma de substâncias húmicas, foram determinados também os teores de ácidos húmicos e fúlvicos dos sedimentos do rio Ceará (BADOLTTO *et al.*, 2011). Os AH e AF foram representados individualmente e pelo grau de humificação (AH/AF). O AH/AF variou de 0,08 a 1,77, estando os níveis maiores na porção fluvial e os menores, na porção estuarina, exceto pelo ponto P2. Estes valores foram da mesma magnitude e mesmo gradiente fluvial-estuarino que os determinados por Badolito e colaboradores (2011) no rio Paraíba do Sul (0,29 e 1,51). Isto indica que com o aumento da concentração de AH em relação aos AF, ou seja, com o aumento de componentes hidrofóbicos (maior relação AH/AF), maior a estabilidade da matéria orgânica.

As estações de amostragem fluvial (P4 e P5) e de estuário com presença de manguezal (P2) revelaram substâncias orgânicas de maior relação AH/AF, o que resulta em maior resistência à degradação e maior probabilidade de acúmulo de contaminantes orgânicos. A estação de amostragem estuarina (P0) teve a mais baixa estabilidade da matéria orgânica estudada. Isto pode ter sido favorecido pela proximidade e influência marinha, que é caracterizada pelos aumentos de pH, força iônica e condutividade elétrica do meio, os quais podem ter beneficiado a dispersão entre as frações orgânicas das substâncias húmicas da matéria orgânica estudada (BADOLTTO *et al.*, 2011).

Para a caracterização das propriedades físico-químicas das águas do rio Ceará, foram analisados perfis verticais ao longo da coluna d'água coletados através de sonda multiparamétrica, exceto para o ponto P4, que teve seus parâmetros medidos em uma alíquota. Na Figura 13 foram descritas as médias dos parâmetros para cada perfil. Os dados da sonda serão discutidos mais adiante. Os resultados de COT dos pontos P1, P2, P3 e P4 foram 12,54; 23,69; 17,56 e 24,72 mg L⁻¹, respectivamente.

Figura 13 – Propriedades físico-químicas da água por ponto amostral



OD= oxigênio dissolvido; CE= condutividade elétrica Fonte: o autor

5.2. Análise cromatográfica

5.2.1. Controle de qualidade: Validação do método cromatográfico

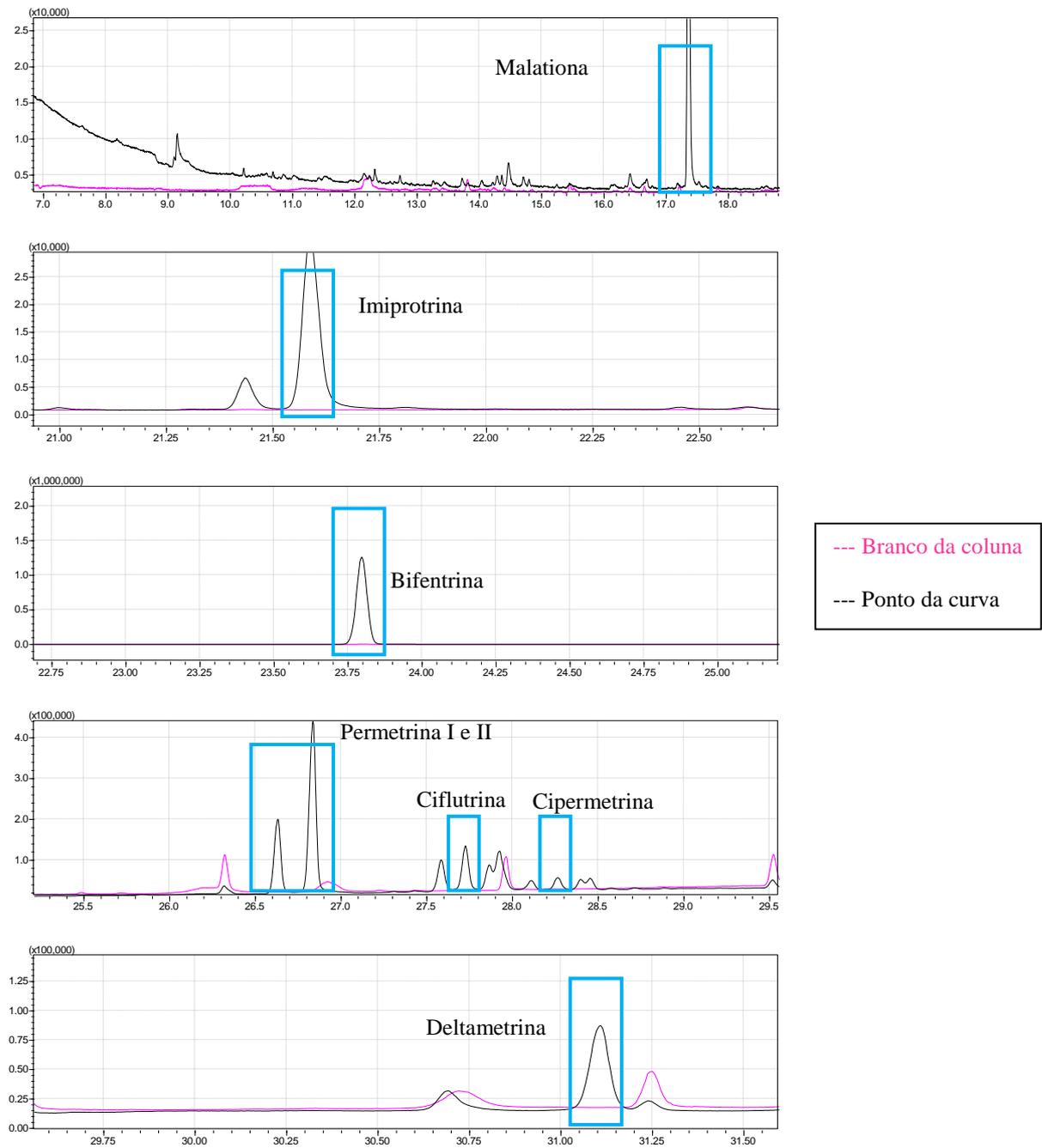
O método cromatográfico foi validado com relação aos parâmetros: seletividade, linearidade, precisão (repetibilidade), LD, LQ e recuperação, conforme recomendações do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO), ANVISA e de outras publicações (ANVISA, 2003; CASSIANO *et al.*, 2009; INMETRO, 2010; LANÇAS, 2004; RIBANI *et al.*, 2004).

A seletividade foi avaliada pela sobreposição dos cromatogramas com os AgU analisados e com o branco da coluna. A separação entre os picos dos cromatogramas e ausência de picos interferentes no mesmo TR dos analitos de interesse indicam, respectivamente, seletividade na identificação dos compostos monitorados e que o método é seletivo para analisar estes AgU. Na Figura 14, é possível verificar presença de interferente apenas no TR da permetrina II.

As equações de regressão, os pontos da curva de calibração, os coeficientes de determinação (R^2) e de correlação linear (r), usados para expressar a linearidade do método, estão expostos na Tabela 6. Para o r , o INMETRO recomenda um valor acima de 0,90, enquanto para a ANVISA esse valor é de 0,99. Os r calculados para todos os AgU estudados atenderam às exigências do ANVISA, exceto para a permetrina II ($r=0,98$), que respeitou somente o valor determinado pelo INMETRO. Dentre os analitos estudados, o método foi mais sensível para o AgU bifentrina, pois apresentou o maior coeficiente angular ($b=0,0126$) dentre as equações de regressão (INMETRO, 2010).

Os LDs variaram de 0,26 a 25,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ e os LQs, de 0,77 a 75,76 $\mu\text{g L}^{-1}$ conforme pode ser verificado na Tabela 4.

Os valores utilizados como referência para verificar a qualidade dos dados de precisão foram preconizados pela ANVISA (2003), que admite valores de CV inferiores a 15 %. A análise dos valores de CV das áreas dos picos e dos TR, expostos na Tabela 6, mostrou que o método validado é preciso.

Figura 14 – Sobreposição dos cromatogramas do branco e do padrão da curva ($500 \mu\text{g L}^{-1}$).

Fonte: o autor.

Tabela 6 – Parâmetros para determinação da linearidade, LD, LQ e precisão do método.

Analitos	Linearidade				LD ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Precisão (Repetibilidade)***	
	Equação de regressão	Curva de Calibração ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	R ² *	r**			Área do pico	TR
Bifentrina	$y = 0,0126x + 0,1798$	10 – 5000	0,998	0,999	1,50	4,53	7,01	0,015
Ciflutrina	$y = 0,0003x + 0,4074$	50 – 5000	0,928	0,963	6,12	18,54	7,61	0,032
Cipermetrina	$y = 0,0004x + 0,0764$	50 – 5000	0,974	0,987	0,26	0,77	14,97	0,039
Deltametrina	$y = 0,0008x + 0,0616$	10 – 5000	0,976	0,988	22,98	69,65	14,71	0,015
Imiprotrina	$y = 0,0003x - 0,0045$	10 – 5000	0,999	1,000	3,85	11,68	12,49	0,020
Malationa	$y = 0,0009x - 0,0172$	10 – 5000	0,996	0,998	5,76	17,44	12,28	0,016
Permetrina I	$y = 0,002x + 0,5192$	10 – 5000	0,991	0,996	13,42	40,67	13,02	0,012
Permetrina II	$y = 0,0039x + 0,8575$	10 – 5000	0,969	0,984	25,00	75,76	13,68	0,043

*Coeficiente de Determinação, **Coeficiente de Correlação, ***DRP (%) da área do pico e do tempo de retenção (n=7). Fonte: o autor.

A recuperação do padrão *surrogate* foi calculada a fim de avaliar a eficiência das técnicas de extração: ELL e ESL, pois como se trata de matrizes ambientais (água e sedimento), sua complexidade pode interferir na separação, detecção ou na quantificação da substância; à vista disso, efeitos dos componentes da matriz devem ser investigados. Segundo Ribani e colaboradores (2004), o valor da recuperação pode variar de acordo com complexidade analítica e da amostra, sendo aceitáveis valores entre o intervalo de 50 a 120%, com precisão de até $\pm 15\%$. A recuperação calculada no presente trabalho variou de 74,2 a 104,0 %.

5.2.2. Determinação dos níveis e possíveis fontes de AgU em águas e sedimentos superficiais

Os piretroides estudados foram detectados em todas as amostras de água e sedimento, exceto a bifentrina que teve valores abaixo do limite de detecção na água. As concentrações dos compostos encontrados em águas e sedimentos do rio Ceará foram sumarizadas na Tabela 7.

Tabela 7 – Concentração de AgU em água e em sedimento do rio Ceará

AgU	Água*(ng L ⁻¹)			Sedimento** (ng g ⁻¹)		
	Média	Variação da concentração		Média	Variação da concentração	
		Mínimo	Máximo		Mínimo	Máximo
Malationa	15,54	3,78	46,63	10,72	2,47	24,47
Imiprotrina	16,00	7,94	24,82	75,42	51,49	96,86
Bifentrina	<LD	<LD	<LD	48,39	ND	85,23
ΣPermetrina	133,88	44,49	226,45	135,24	27,00	307,00
Ciflutrina	70,56	15,60	178,35	40,30	5,75	55,45
Cipermetrina	179,96	37,39	367,60	432,83	270,99	623,99
Deltametrina	115,89	60,99	170,96	126,65	0,27	443,48

*N=4, **N=6, <LD= abaixo do limite de detecção, ND= Não detectado. Fonte: o autor.

A maioria dos estudos sobre presença de piretroides em matrizes ambientais destaca o sedimento como local de acúmulo dessas substâncias, que, em geral, estão em menor concentração na água, uma vez que a sorção ao sedimento ou às partículas sólidas reduz a biodisponibilidade de compostos hidrofóbicos na coluna d'água, como é o caso dos piretroides (SPURLOCK *et al.*, 2005). Além disso, os baixos valores de solubilidade e tempo de meia vida em água dos AgU, assim como, alta capacidade de fotodegradação, auxiliam na sua rápida dispersão na coluna d'água (FEO; ELJARRAT; BARCELÓ, 2010a). Dessa forma, os resíduos desses compostos são pouco monitorados nesse compartimento ambiental.

Em estados como a Califórnia (EUA), o monitoramento de alguns piretroides sintéticos em água superficiais é motivado pelo fato desses compostos serem muito tóxicos a organismos aquáticos e por substituírem alguns organofosforados recentemente banidos (SPURLOCK *et al.*, 2005).

Na Tabela 8, foram sumarizados valores de concentrações de piretroides encontrados em águas de rios e estuários de áreas urbanas. O rio Ceará, estudado neste trabalho, encontra-se mais contaminado com piretroides do que os rios citados na Tabela 8, nos quais as concentrações dos inseticidas cipermetrina, deltametrina e permetrina encontram-se maiores quando comparados com outros rios.

Tabela 8 – Níveis (ng L⁻¹) em água dos principais piretroides usados em áreas urbanas

Locais	Piretroides					Referências
	Bifentrina	Ciflutrina	Cipermetrina	Deltametrina	Permetrina	
Rio Ceará, Ceará, Brasil	<LD	15,60-178,35	37,39-367,60	60,99-170,96	44,49-226,45	Este trabalho
Ebro River Delta			0,73- 57,2	2,0-58,8		FEO <i>et al.</i> , 2010b
Beijing Guanting reservoir, China			ND-1,89	ND-6,28		XUE; XU; JIN, 2005
Sacramento, Stockton, Vacaville;CA, EUA	1,0-29,8	2,5-17,8	1,0-12,3	1,3-3,5	1,5-45,8	WESTON; LYDY, 2010
Roseville, CA, EUA	2,55-29,7	2,24-22,6	5,51-25,9	2,34-3,53	7,43-66,1	WANG; WESTON; LYDY, 2009
Roseville, CA, EUA	4,6-29,7	ND-22,6	ND-25,9	ND-3,5	ND-66,1	WESTON; HOLMES; LYDY, 2009
Elk Grove, CA, EUA	8,7-72,7	3,2-13,8	ND-4,2	ND-252,0	5,7-125,0	WESTON; HOLMES; LYDY, 2009

<LD=abaixo do limite de detecção, ND=Não detectado, (-) = Não analisado no estudo

Não há um consenso geral quanto à frequência e detecção de piretroides em rios urbanos. Os rios citados na Tabela 8 apresentam diferentes perfis desses inseticidas. Em estudo realizado no Reservatório de Guanting, Beijing, China por Xue, Xu e Jin (2005), a deltametrina teve as maiores concentrações, enquanto a cipermetrina foi o AgU mais frequentemente encontrado. O mesmo perfil foi encontrado por Feo e colaboradores (2010b) no delta do rio Ebro, Espanha. Já Weston e Lydy (2010) conferiram as maiores frequências e concentrações a bifentrina e permetrina provenientes do escoamento urbano nas áreas do delta dos rios Sacramento-San Joaquin, Califórnia, EUA. Wang, Weston e Lydy (2009) encontraram bifentrina, ciflutrina, cipermetrina e permetrina em maiores frequências e concentrações em amostras de água de Roseville, Califórnia, EUA. Essa diferença é atribuída principalmente aos diversos usos e fontes de piretroides para essas regiões.

No rio Ceará, os inseticidas cipermetrina, deltametrina e permetrina apresentaram os maiores níveis em água superficial. Como é possível verificar na Tabela 8, os valores de piretroides encontrados no rio Ceará são superiores aos encontrados em outros trabalhos.

Entretanto, não há na legislação ambiental brasileira valores que limitem a quantidade de resíduos de piretroides em corpos hídricos, apenas a Portaria nº 2914/2011, que dispõe sobre padrões de potabilidade, apresenta valor máximo permitido para a permetrina ($20 \mu\text{g L}^{-1}$), que não se aplica para a forma de uso do recurso em questão. Dessa forma, mesmo com a elevada toxicidade aguda a organismos aquáticos e crescente uso desses compostos, eles não são monitorados nos corpos hídricos brasileiros.

Diferentemente dos piretroides, o inseticida malationa é mais monitorado em águas superficiais do que em sedimento, isto ocorre devido suas características físico-químicas propiciarem certa tendência hidrofílica (ver Tabela 1). A preocupação da presença do inseticida malationa em águas superficiais do rio Ceará se justifica por suas altas toxicidades aguda e crônica a organismos aquáticos (BONDARENKO; GAN, 2004). Segundo Ensminger e colaboradores (2013), esse princípio ativo foi comumente detectado em águas superficiais urbanas da Califórnia (EUA) (detectado em 11 a 17 % do total de amostras), durante monitoramento realizado entre os anos 2008 e 2011. Além da malationa, foram detectados também outros organofosforados, como o diazinona e o clorpirifós, já banidos na região. Entretanto, se analisarmos os dois estágios do monitoramento, houve um aumento da frequência de detecção da malationa de 14 para 26 %, assim como em mais amostras foram detectadas concentrações acima dos limites reportados para o estudo (ENSMINGER; KELLEY, 2011a; ENSMINGER; KELLEY, 2011b).

No Brasil, a Resolução CONAMA nº 357/2005 estabelece valores máximos permitidos para o inseticida malationa. Os níveis encontrados nesse trabalho encontram-se acima do permitido ($0,1 \mu\text{g L}^{-1}$) classe 1 de águas doces, classe 1 de águas salinas e classe 1 de águas salobras, e abaixo ($100,0 \mu\text{g L}^{-1}$) para classe 3 de águas doces.

Comparando as concentrações de piretroides em amostras de sedimento do rio Ceará com outros rios e estuários urbanos, listados na tabela abaixo, pode-se verificar que a cipermetrina e deltametrina apresentaram as maiores concentrações (Tabela 7).

Tabela 9 – Níveis (ng g⁻¹) em sedimento dos principais piretroides usados em áreas urbanas

Locais	Piretroides					Referências
	Bifentrina	Ciflutrina	Cipermetrina	Deltametrina	Permetrina	
Rio Ceará, Ceará, Brasil	ND-85,23	5,75-55,45	270,99-623,99	0,27-443,48	27,00-307,00	Este trabalho
Rio Cocó, Ceará, Brasil	-	-	6,7-38,0	-	-	DUAVÍ <i>et al.</i> , 2015
Rio Ceará, Ceará, Brasil	-	-	45,7-134,6	-	-	DUAVÍ <i>et al.</i> , 2015
Roseville, CA, EUA	3,3-437,0	3,1-169,0	1,3-736,0	1,6-46,0	2,1-335,0	WESTON <i>et al.</i> , 2005
Sacramento, CA, EUA	3,0-429,5	1,1-60,4	1,0-30,6	2,7-23,9	5,6-171,6	AMWEG <i>et al.</i> , 2006
East Bay, CA, EUA	3,0-19,9	1,9-49,9	1,1-11,7	1,1-57,0	1,6-56,0	AMWEG <i>et al.</i> , 2006
Nashville, TN, EUA	ND	ND	1,3-4,7	ND	1,8-12,8	AMWEG <i>et al.</i> , 2006
Califórnia, EUA	2,19-219	6,07-127	4,18-102	9,31	8,61-97,8	HOLMES <i>et al.</i> , 2008
Texas Central, EUA	160-2900	110-400	210-940	-	83-3700	HINTZEN; LYDY; BELDEN, 2009
Illinois, EUA	2,2-46	ND	ND	ND	2,4-51	DING <i>et al.</i> , 2010
Califórnia, EUA	3,26-138,14	1,69-70,74	5,83-36,41	2,54-9,39	1,69-23,13	ENSMINGER; KELLEY, 2011
Delta do rio Pearl, China	1,35-134	1,22-2,83	1,44-219	0,53-5,28	0,69-91,4	LI <i>et al.</i> , 2011
Lago Chaohu, China	ND-0,062	ND-0,203	0,021-11,3	0,003-0,334	ND-108	WANG; LI; YOU, 2012

ND=Não detectado, (-) = Não analisado no estudo

Assim como nas amostras de água, o perfil da presença de AgU em amostras de sedimento também variou. Estudos realizados em rios urbanos da Califórnia, do Texas Central e de Illinois (EUA) detectaram com maior frequência o inseticida bifentrina, além do mesmo ter sido o principal contribuidor para a toxicidade do sedimento desses rios (AMWEG *et al.*, 2006; DING *et al.*, 2010; HINTZEN; LYDY; BELDEN, 2009; HOLMES *et al.*, 2008; WESTON *et al.*, 2005).

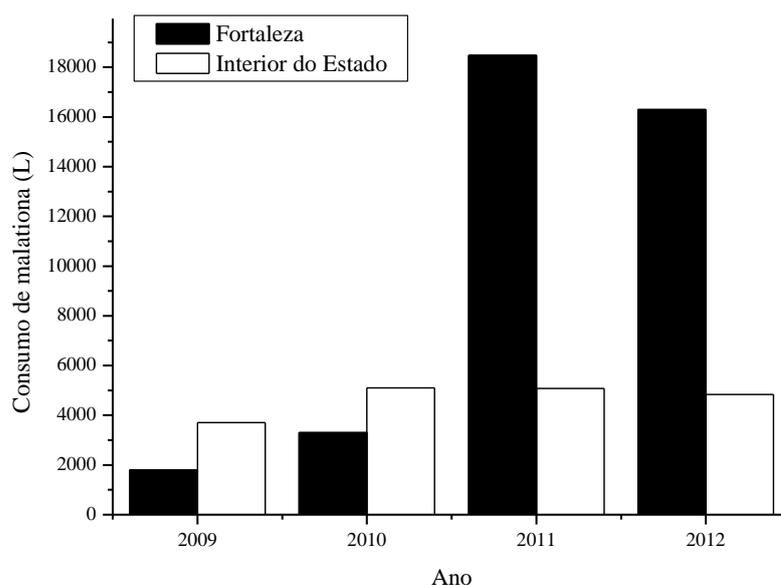
Já no delta do rio Pearl e no lago Chaohu, ambos localizados na China, o inseticida cipermetrina foi o mais abundante (LI *et al.*, 2011; WANG; LI; YOU, 2012). Análises toxicológicas também mostraram que a cipermetrina foi o principal contribuinte para a toxicidade (WANG; LI; YOU, 2012). Esta diferença é justificada pelo modo de uso e fontes em cada país. Nos EUA, os serviços de jardinagem e manutenção da paisagem pelos próprios proprietários de casas foram considerados as principais fontes potenciais de entrada de bifentrina em ecossistemas aquáticos. A diferença entre os perfis da presença de

contaminantes em rios urbanos da China e da Califórnia em relação a bifentrina pode ser atribuída a existência de poucas casas com gramado particular, principal fonte desse composto. Além disso, o piretroide cipermetrina é preferencialmente utilizado na Ásia, devido ao seu baixo preço (LI *et al.*, 2011).

O inseticida organofosforado malationa foi o AgU detectado em menores concentrações no sedimento do rio Ceará. Li e colaboradores (2011) encontraram altas frequências de detecção de malationa em sedimento (62,5 %), porém em concentrações abaixo do limite reportado. Wang, Li e You (2012) detectaram malationa em 40 % do total de amostras de sedimento com concentrações variando de 0,006 a 0,280 ng g⁻¹, bem inferiores aos reportados no presente trabalho. Os autores concluíram que a origem agrícola ou urbana dos agrotóxicos podia ser estimada por sua forma de distribuição, que no caso dos agrotóxicos organofosforados (terbufós, diazinona, tebupirinfós e malationa) foram de fontes não pontuais, o que sugere que eles sejam provenientes de atividades agrícolas.

Junto aos possíveis impactos ambientais causados aos organismos aquáticos, outra preocupação que motivou o estudo da presença do inseticida malationa em águas e sedimentos superficiais do rio Ceará foi grande quantidade usada na região metropolitana de Fortaleza para combate a vetores de doenças, como o caso do mosquito *Aedes aegypti*, transmissor da dengue (Figura 15).

Figura 15 – Consumo de malationa grau técnico 96 % em campanhas sanitárias nos anos 2009 a 2012



Fonte: NUVET/SESA (2012).

Na saúde pública, o malationa é usado como adulticida no tratamento espacial, que consiste em colocar gotículas micropulverizadas do inseticida na massa de ar de determinado local ou ambiente (SILVA, GUIMARÃES, FERREIRA; 2001). A aplicação espacial é realizada em ultra baixo volume pelo equipamento nebulizador acoplado a veículos, popularmente conhecido como fumacê (Figura 16a), ou costal (Figura 16b), quando não é possível a passagem do veículo. Esse tipo de aplicação é solicitado quando os tratamentos preventivos (focal e residual) não são suficientes para evitar surtos de doenças (SILVA, GUIMARÃES, FERREIRA; 2001; WESTON *et al.*, 2006). Conforme Nota Técnica N.º 41/2006 CGPNCD/DIGES/SVS/MS, a demanda da aplicação do fumacê é solicitada de acordo com o número de casos da doença por bairros, ou seja, quanto maior a transmissão (%) da doença, mais inseticida é nebulizado naquela área.

Figura 16 – Equipamento nebulizador acoplado a veículos (a) e nebulizador costal (b)



Fonte: o autor (a) e Arquivo Rivelino Cavalcante (b)

No Ceará, os primeiros casos foram registrados em 1986 e desde que foi notificada pela primeira vez, a dengue tem se manifestado de forma endêmica, sendo que os anos de 1987, 1994, 2001, 2008 e 2011 foram registradas epidemias, tendo esse último ano o total de 56.714 de casos registrados (SESA/CE, 2012). Para controlar esses surtos, o uso de inseticida malationa foi intensificado nos últimos anos (Figura 15). Esses dados apontam que o controle químico não é suficiente para diminuir os números de casos da doença, provavelmente devido a seleção de populações de mosquitos resistentes, o que demanda o uso de mais inseticidas.

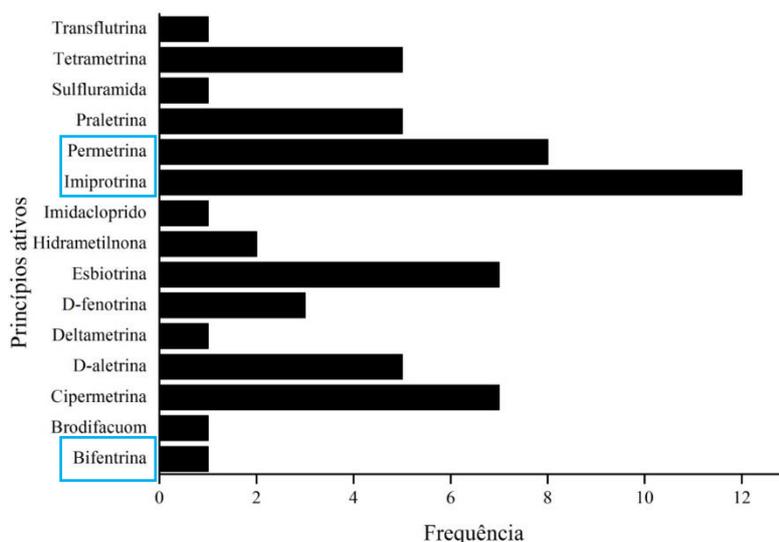
Além disso, segundo as Diretrizes Nacionais para a Prevenção e Controle de Epidemias de Dengue (2009), os equipamentos citados acima precisam ser regulamente calibrados e usados concomitantes com as demais ações de controle, o que na prática nem

sempre acontece. A falta de manutenção reduz significativamente a eficácia desse tipo de controle vetorial, ou seja, podem apenas estar lançando inseticida no ambiente sem causar efeito algum no mosquito. Por meio da análise de dados da Tabela 7 e Figura 15, foi possível verificar que os resíduos sobressalentes de AgU atingiram o rio Ceará, contaminando um importante recurso hídrico urbano, já escasso na região estudada por estar localizado em clima semiárido.

A deltametrina é recomendada para uso em campanhas de saúde pública como adjuvante aplicado especialmente à ultra baixo volume por equipamentos pesados e portáteis (BRASIL, 2009). No estado do Ceará, é usada principalmente em campanhas de combate ao mosquito da dengue, entretanto devido a seleção de populações resistentes de *Aedes aegypti* na capital Fortaleza, a deltametrina foi substituída pelo organofosforado malationa, sendo mantido seu uso no interior do Estado, segundo a Nota Técnica N.º 91/ 2006 CGPNCD/DIGES/SVS/MS. Embora ainda seja utilizada atualmente no município de Fortaleza apenas no equipamento costal desde o ano de 2003.

Diferentemente dos outros AgU estudados a permetrina e a imiprotrina não são usadas no controle de pragas pelas campanhas sanitárias. Acredita-se que a principal fonte desses princípios para o rio Ceará seja proveniente do uso em produtos domésticos, pois são comumente encontrados em venenos domésticos. Este fato foi confirmado pela compilação dos princípios ativos presentes na composição dos AgU disponíveis para venda livre, adquirida a partir da visita a 3 supermercados de diferentes redes da Região Metropolitana de Fortaleza (Figura 17).

Figura 17 – Frequência absoluta de princípios ativos em produtos comercializados na Região Metropolitana de Fortaleza (n=30)



Fonte: o autor.

Os dados coletados neste trabalho não foram suficientes para justificar a presença e os níveis do inseticida bifentrina monitorados no rio Ceará, nem sua possível origem. A ausência de dados sobre as vendas de varejo de pesticidas que sejam disponíveis publicamente foi a principal dificuldade em determinar a magnitude do uso tal como foi estimado para as outras fontes potenciais.

O uso na saúde pública foi descartado como possível fonte de bifentrina para o rio Ceará, pois, apesar de ser permitido, este inseticida não é aplicado como princípio ativo em campanhas sanitárias do estado do Ceará. De acordo com a Figura 17, a bifentrina é pouco utilizada como ingrediente ativo de produtos de venda livre, sendo encontrada em apenas 1 produto do inventário. Por exclusão, estima-se que este AgU provenha do uso por empresas detetizadoras especializadas, o que pela ausência de dados não pôde-se afirmar.

A ausência de áreas agrícolas na bacia do rio Ceará descarta a possibilidade de contaminação pela agricultura e reforça que a origem destes compostos seja majoritariamente proveniente de fontes e usos urbanos (controle de pragas). Li e colaboradores (2011), analisando hidrovias urbanas em 3 cidades (Guangzhou, Dongguan e Shenzhen) do delta do rio Pearl, China, observaram que os sedimentos de áreas populosas e urbanizadas apresentaram mais resíduos de inseticidas do que as áreas agrícolas menos populosas. Os resultados sugeriram ainda que o aumento no acúmulo de piretroides no sedimento, predominantes em delta do rio Pearl, seja proveniente da mudança dos padrões de aplicação e elevada urbanização, semelhante ao que ocorre na região metropolitana de Fortaleza.

Aliado a isso, outro fator que contribui para o aumento da contaminação de AgU em sistemas hídricos urbanos é a substituição de áreas verdes por superfícies de concreto (REICHENBERGER *et al.*, 2007; JIANG *et al.*, 2010). Segundo o Inventário Ambiental de Fortaleza, entre anos 1968 e 2003, a cidade perdeu cerca de 90 % de sua cobertura natural. Em 1968, a cidade tinha 66 % de áreas verdes. Em 2003, o município contava apenas com 7 % de vegetação, representando uma perda de quase 90 %. Na média, o município possui menos de 4 m² de área verde por habitante, quando a Organização Mundial de Saúde (OMS) define um mínimo de 12 m²/hab para uma boa qualidade de vida (GONÇALVES, 2012).

Reichenberger e colaboradores (2007) mostraram que a presença de cobertura vegetal, principalmente ao longo dos sistemas hídricos, diminui o risco de contaminação, pois atuam como áreas amortecedoras, reduzindo o *run off* de pesticidas para os ecossistemas aquáticos. Isto implica que o rio Ceará, assim como outros rios urbanos, está sujeito a diversos impactos ambientais e a elevado risco de contaminação por AgU.

A contaminação aquática e toxicidade ecológica em corpos d'água urbanos é causada significativamente por escoamento de superfícies impermeáveis (LUO *et al.*, 2014; JIANG *et al.*, 2010; JIANG; GAN, 2012; JORGENSON; WISSEL-TYSON; YOUNG, 2012). Jiang e colaboradores (2010) mostraram que os resíduos de pesticidas hidrofóbicos, como os piretroides, tendem a se ligar às superfícies impermeáveis e a ficar disponíveis para a contaminação por escoamento por tempo prolongado, o que interfere diretamente na qualidade ambiental dos rios urbanos. A degradação da qualidade dos sedimentos e água do rio Ceará foi analisada por Cavalcante e colaboradores (2009), Nilin e colaboradores (2013) e Duaví e colaboradores (2015) e pode ser atribuída também a falta de um planejamento adequado do uso e ocupação do solo da região metropolitana de Fortaleza, juntamente à substituição gradativa dos escassos espaços verdes por superfícies de concreto. Isto implica que manutenção da paisagem não seria uma fonte significativa de AgU para o rio Ceará, já que Fortaleza é umas das cidades do Brasil com menos áreas verdes. Dessa maneira, a contaminação do rio Ceará por inseticidas comerciais deve-se provavelmente pelo excesso de superfície de concreto.

5.3. Partição

A interação entre os COH e as partículas (material em suspensão e sedimento de fundo) do ambiente aquático variam de acordo com as condições ambientais nas quais estão inseridos, ou seja, os valores de K_d não são constantes. Dentre os fatores que podem

influenciar estão: estrutura e composição da matéria orgânica, salinidade, pH, temperatura (PAN; YOU, 2010). Dessa forma, para melhor prever o destino de tais contaminantes, é necessária uma caracterização mais detalhada das fases sorventes, além da f_{oc} (ZHOU; ROWLAND; MANTOURA, 1995a).

Os valores de K_d e $\log K_{oc}$ para bifentrina, ciflutrina, cipermetrina, deltametrina, imiprotrina, malationa, e permetrina foram calculados para os locais nos quais foram coletados água e sedimento no rio Ceará (Tabela 10).

Tabela 10 – Coeficientes de partição dos AgU estudados

AgU	P1		P2		P3		P4	
	$f_{oc} (x10^{-2})$							
	1,6		2,1		1,1		2,1	
	K_d	$\log K_{oc}$	K_d	$\log K_{oc}$	K_d	$\log K_{oc}$	K_d	$\log K_{oc}$
Bifentrina	56,8	3,6	42,5	3,3	26,9	3,4	32,1	3,2
Ciflutrina	310,9	4,4	1631,5	4,9	368,8	4,5	867,1	4,6
Cipermetrina	1645,8	5,0	1697,4	4,9	4635,8	5,6	11081,8	5,7
Deltametrina	456,0	4,5	1411,4	4,8	100,7	3,9	2798,6	5,1
Imiprotrina	2508,7	5,2	3116,0	5,2	12192,9	6,0	5015,0	5,4
Malationa	53,0	3,5	908,7	4,6	4587,9	5,6	1607,5	4,9
ΣPermetrina	1211,4	4,9	672,0	4,5	332,4	4,5	606,8	4,5

Fonte: o autor.

Pelos valores de K_d descritos na Tabela 10, foi observado que os K_d para os contaminantes cipermetrina, malationa e imiprotrina aumentaram em direção à montante nos pontos coletados na região estuarina do rio (P1, P2 e P3), ao contrário desses contaminantes, os K_d da bifentrina e da permetrina apresentaram gradiente crescente em direção à foz, entretanto no ponto fluvial (P4) os valores de K_d tiveram uma leve redução. Para a ciflutrina e deltametrina, não foi verificado padrão para os seus valores de K_d .

Os valores de K_d implicam que os piretroides apresentam o equilíbrio deslocado para a fase sedimentar, tendendo a ser mais concentrados em sedimento do que em água. Analisando as propriedades físico-químicas listadas na Tabela 1, tem-se que, em geral, os piretroides são pouco solúveis em água, têm alta afinidade ao solo e pouca mobilidade, são persistentes e pouco voláteis, características que propiciam a hidrofobicidade e lipofilicidade desses compostos. É possível verificar a dependência do mecanismo de sorção com as propriedades físico-químicas dos compostos por meio dos valores de K_d , que são consistentes com os valores do $\log K_{ow}$ de cada composto, conforme examinado por Zhou e Roland (1997).

Os mais altos valores de K_d para a imiprotrina podem ser justificados por meio de suas propriedades físico-químicas. A imiprotrina tem a mais alta solubilidade em água dentre os piretroides estudados, sendo classificada como moderada solubilidade (S : 93,5 mg L⁻¹). Além disso, possui os mais baixos valores de $\log K_{ow}$, $\log K_{oc}$ e $t_{1/2 \text{ solo}}$ dos piretroides ($\log K_{ow}$: 2,43; $\log K_{oc}$: 2,60 e $t_{1/2 \text{ solo}}$: 5 d), que indicam baixa bioacumulação, mobilidade moderada e pouco persistente no solo, respectivamente, o que torna a imiprotrina o piretroide menos hidrofóbico dos demais estudados.

Para a deltametrina, as propriedades que mais podem ter influenciado sua partição para o sedimento foram $\log K_{oc}$ e PV ($\log K_{oc}$: 7,01 e PV: 0,0000124 mPa), ou seja, tende a ser mais adsorvido por partículas de solo do que estar solúvel na coluna d'água e ser menos volátil dentre os outros AgU.

Os valores de K_d do organofosforado malationa foram maiores do que 1, ou seja, tende a ser mais concentrado em sedimento do que em água. Contudo, levando em conta as condições físico-químicas das propriedades descritas na Tabela 1, era esperado que o organofosforado malationa tivesse maiores concentrações em água do que em sedimento, pois suas propriedades físico-químicas implicam forte tendência hidrofílica, como: moderada solubilidade em água (148 mg L⁻¹), moderada afinidade ao solo e levemente móvel ($\log K_{ow}$: 2,75 e $\log K_{oc}$: 3,26), baixa persistência no solo ($t_{1/2 \text{ solo}}$: 0,17 d) e volátil (PV:3,1 mPa). Além disso, Bondarenko e Gan (2004) observaram que, em sedimento, o inseticida malationa foi rapidamente degradado tanto em condições aeróbicas como anaeróbicas, com tempo de meia-vida menor que 3 dias, o que reforça a sua hidrofília.

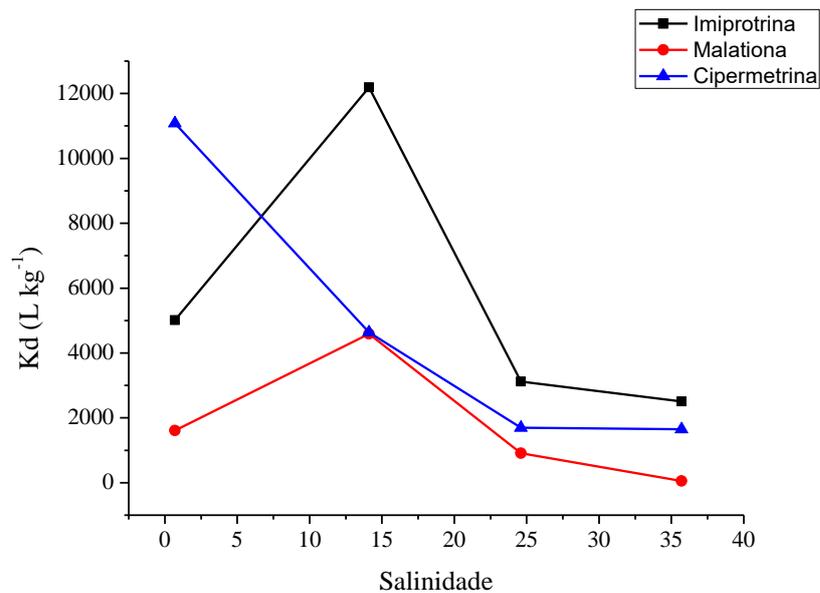
Acredita-se que uma das hipóteses que esteja contribuindo para essa inversão é o fato desse composto ser aplicado continuamente na região metropolitana de Fortaleza no combate ao mosquito transmissor da dengue, doença reemergente com altos números de casos todos os anos. Por consequência, o rio Ceará não teria tempo suficiente para auto depurar e degradar essa substância, devido aos curtos intervalos entre as aplicações e a quantidade de substância pulverizada no ambiente. Outra possibilidade para a explicação desses valores de K_d , deve-se a falta de tempo suficiente para que os compostos alcancem o equilíbrio de partição, como apontado por Tan e colaboradores (2009), em estuários chineses, onde foi verificado baixa correlação de agrotóxicos organoclorados hidrofóbicos com a fração do sedimento.

A quebra do padrão dos valores de K_d para bifentrina, imiprotrina, malationa e permetrina entre a zona fluvial e estuarina mostra a influência do efeito matriz dos dois ambientes, ou seja, além das propriedades físico-químicas dos contaminantes, as

características abióticas do meio são fatores significantes na determinação da partição (XIE; SHIU; MACKAY, 1997).

Os valores de K_d dos contaminantes cipermetrina, malationa e imiprotrina aumentaram com a diminuição da salinidade na região estuarina e decaiu na zona fluvial, o que sugere que eles tendem a ser dessorvidos, ou seja, a ficar mais disponíveis na coluna d'água a medida que se aproxima da foz (Figura 18).

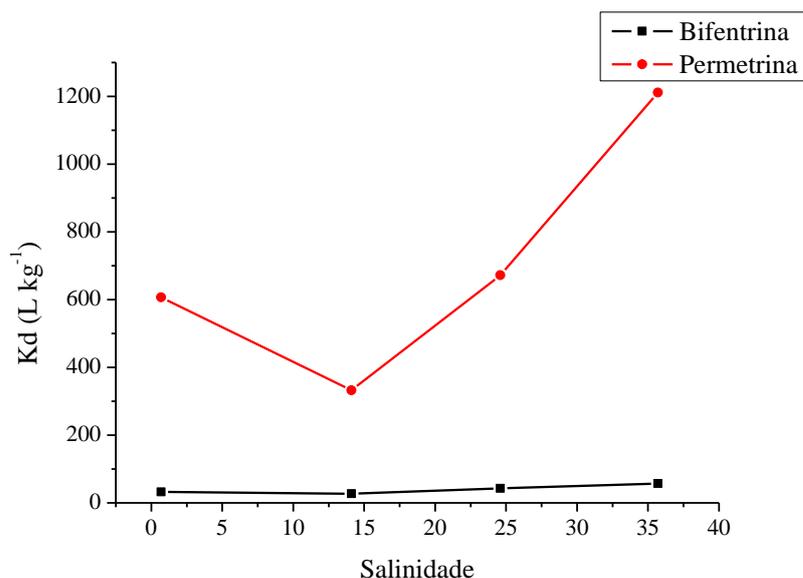
Figura 18 – Coeficiente de distribuição da cipermetrina, malationa e imiprotrina em função da salinidade



Fonte: o autor.

Novamente, a bifentrina e a permetrina apresentaram comportamento inverso à cipermetrina, malationa e imiprotrina. Na zona estuarina (salinidades 15, 25 e 35), os valores de K_d aumentaram com o aumento da salinidade. Isto implica que esses contaminantes tendem a ficar retidos no sedimento conforme se aproxima da foz do rio Ceará (Figura 19).

Figura 19 – Coeficiente de distribuição da bifentrina e permetrina em função da salinidade



Fonte: o autor.

Estudos mostram que a sorção de alguns contaminantes orgânicos e a salinidade é regida pelo efeito *salting out*, na qual a presença dos eletrólitos interfere na redução da solubilidade dos solutos orgânicos (XIE; SHIU; MACKAY, 1997). Por outro lado, alguns compostos orgânicos hidrofóbicos podem fugir a essa teoria, onde a solubilidade desses compostos diminui com o aumento da força iônica. Esta relação é denominada de *salting in* (TREMBLAY *et al.*, 2005).

A compreensão desse efeito é importante para avaliar a diferença do comportamento de compostos orgânicos, como os AgU e hidrocarbonetos de petróleo, em águas doce, estuarina e marinha e, conseqüentemente, estimar seu o destino no ambiente aquático (XIE; SHIU; MACKAY, 1997). Devido a mudança brusca na salinidade de transição dos ambientes fluvial e marinhos, o efeito *salting out* tem implicações significativas em relação a reatividade, transporte e destino de produtos químicos neutros em estuários (TURNER; RAWLING, 2001; TURNER, 2003).

Analisando as Figura 18 e Figura 19, tem-se que o K_d apresentou correlação mais significativa com a salinidade para bifentrina ($R^2 = 0,9983$, $n=3$) e a permetrina ($R^2 = 0,9871$, $n=3$) do que para a cipermetrina ($R^2 = 0,7492$, $n=3$), malationa ($R^2 = 0,8752$, $n=3$) e imiprotrina ($R^2 = 0,7838$, $n=3$) na região estuarina do rio Ceará. O comportamento da bifentrina e a permetrina é explicado pelo efeito *salting out*, já a cipermetrina, malationa e imiprotrina, pelo *salting in*.

Estes resultados estão de acordo com os relatados por Zhou e Rowland (1997) que analisaram a partição de piretroides sintéticos em águas estuarinas. Esses autores evidenciaram que o K_d da permetrina diminuiu com o pH, e aumentou com a salinidade, devido ao aumento da hidrólise química em águas com pH mais elevados e diminuição da solubilidade em água salina. Entretanto, no presente trabalho, as K_d da permetrina e bifentrina aumentaram com o pH. Segundo You, Jia e Pan (2010), isto pode ser atribuído ao fato de que quando o pH aumenta, a superfície do sedimento desenvolve mais sítios de natureza básica, como grupos carboxílicos, fenólicos, alcoólicos e quinonas, isso favorece o aumento da absorção de cátions bivalentes, como íon cálcio (II), para a superfície dos sedimentos, o que melhora o mecanismo de sorção entre esses sorventes e poluentes orgânicos por efeito eletrostático e de pontes de cálcio.

Os mais baixos valores de coeficiente de Pearson para cipermetrina ($R^2 = 0,7492$, $n=3$), malationa ($R^2 = 0,8752$, $n = 3$) e imiprotrina ($R^2 = 0,7838$, $n = 3$) comparados aos da para bifentrina ($R^2 = 0,9983$, $n = 3$) e permetrina ($R^2 = 0,9871$, $n = 3$) podem ser provenientes da influência das suas funcionalidades hidrofílicas explicadas acima.

As divergências entre os resultados sobre estudos de sorção e dessorção de COH podem ser causadas pelo uso de diferentes protocolos experimentais selecionados (TREMBLAY *et al.*, 2005). Apesar disso, é importante salientar que há um consenso sobre o destino desses compostos no ambiente aquático, mesmo que seu comportamento não seja bem compreendido. Estes estudos mostram que esses compostos podem ser, em grande parte, capturados pelo sedimento e material particulado de estuários, devido às mudanças drásticas nas condições ambientais, durante o seu transporte da terra para os oceanos (PAN; YOU, 2010; TURNER, 2003; YOU; JIA; PAN, 2010; ZHOU; ROWLAND, 1997).

A análise isolada das propriedades físico-químicas não é suficiente para estimar o destino dos AgU, apenas sugere uma provável ideia da tendência comportamental do composto no ambiente. Para garantir uma simulação mais próxima da realidade, é necessário analisar as condições ambientais do meio estudado. No caso dos COH, há esforços para entender a influência de parâmetros abióticos sobre a especiação de sorvatos em solução, como também sobre as propriedades dos sorventes, tais como a carga superficial e estrutura da matéria orgânica do sedimento, que, conseqüentemente, afetam o processo de sorção de poluentes (TREMBLAY *et al.*, 2005; YOU; JIA; PAN, 2010).

5.4. Fatores dependentes na distribuição espacial dos AgU

A mobilidade e destino desses contaminantes em rios, estuários e mares podem ocorrer pela associação com partículas naturais, ou ainda, pela dissolução em água (PAN; YOU, 2010). O tipo de associação dependerá de fatores como: propriedades físico-químicas dos AgU, frequência de uso, modo de aplicação, características bióticas e abióticas do ambiente, condições climáticas (RIBAS; MATSUMURA, 2009). Em ambientes aquáticos, torna-se importante salientar que o deslocamento desses AgU está sujeito, sobretudo, a influência da hidroquímica e hidrodinâmica local, sendo mais evidente em zonas de transição, como os estuários, ambientes aqui estudados (LIMA, 2011).

A análise estatística foi realizada com o objetivo de verificar a contribuição dos carreadores geoquímicos do sedimento e parâmetros hidroquímicos na distribuição espacial dos compostos estudados no rio Ceará. A correlação estatística entre os AgU e esses parâmetros foi determinada por meio de regressão não linear, listados na Tabela 11.

Tabela 11 – Correlação não linear dos dados ($p < 0,10$) para a dependência dos AgU no rio Ceará

Variável dependente	Parâmetros dependentes do sedimento e água										
	Sedimento						Água				
	Parâmetros inorgânicos			Parâmetros orgânicos			Temp.	pH	Sal.	Turb.	
Areia	Silte	Argila	AH	AF	MO						
Bifentrina	R ^{2*}	-	-	-	-	0,860	-	-	-	-	-
Deltametrina	R ^{2*}	-	-	-	0,956	-	-	0,949	-	-	-
Imiprotrina	R ^{2*}	-	-	-	-	0,641	0,832	0,873	-	-	-
Malationa	R ^{2*}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Permetrina	R ^{2*}	-	-	-	0,643	0,884	-	0,864	0,91	0,974	0,959

* R²: fator de correlação, AH = ácidos húmicos; AF= ácidos fúlvicos; MO= matéria orgânica; Temp.= temperatura; Sal.= salinidade; Turb.= turbidez. Fonte: Regressão simples utilizando SPSS 10 Software

Segundo a Tabela 11, foi observada uma correlação significativa entre a fração orgânica do sedimento e a maioria dos compostos, com exceção da malationa que não apresentou dependência com nenhum parâmetro avaliado. Já para a fração inorgânica não houve correlação com nenhum dos compostos presentes nesse estudo. Para Hung e colaboradores (2007), a distribuição de agrotóxicos em estuários é controlada por meio da presença de matéria orgânica, e de forma mais significativa, das frações hidrofóbicas do sedimento. Entretanto, uma relação negativa entre o parâmetro e o contaminante, não quer dizer que o parâmetro não influencia nos fenômenos de sorção.

A relação de dependência dos COH com a matéria orgânica é bastante estudada, pois é considerada a principal responsável pela sorção de contaminantes no meio ambiente. Os processos de sorção (adsorção, absorção e dessorção) interferem diretamente na mobilidade e transporte dos COH no meio aquático (ARIAS-ESTÉVEZ *et al.*, 2008). Entretanto, segundo Pan e You (2010) e Zhou, Rowland e Mantoura (1995a) o conhecimento da estrutura e composição da matéria orgânica (AH, AF, carbono negro, carbono não hidrolizável) torna-se mais relevante para prever o destino dos COH, como observado na relação de dependência entre os piretroides e as frações do sedimento, na qual a maioria dos compostos não obteve relação com a matéria orgânica, contudo relacionaram-se com as frações individuais da matéria orgânica estudadas.

Segundo Zhou, Rowland e Mantoura (1995a), a capacidade de sorção depende do tipo de revestimentos orgânicos das partículas do sedimento. Os autores observaram que revestimento com mais funções aromáticas (como as frações de AH) tiveram a maior capacidade de sorção de piretroides. Para os compostos deltametrina e permetrina, foi observado comportamento semelhante, já que houve uma forte dependência com esta fração. Os autores ainda afirmaram que a fração AF apresentou a segunda melhor capacidade sorviva desses contaminantes, o que explicaria a dependência entre AgU bifentrina, imiprotrina e permetrina a esta fração. Zhou, Mantoura e Harland (1995b) encontraram que a fração AH são sorventes mais eficazes do que as partículas de argila na sorção do piretroide cipermetrina. Isto justifica o fato dos piretroides estudados não apresentarem dependência com as frações inorgânicas.

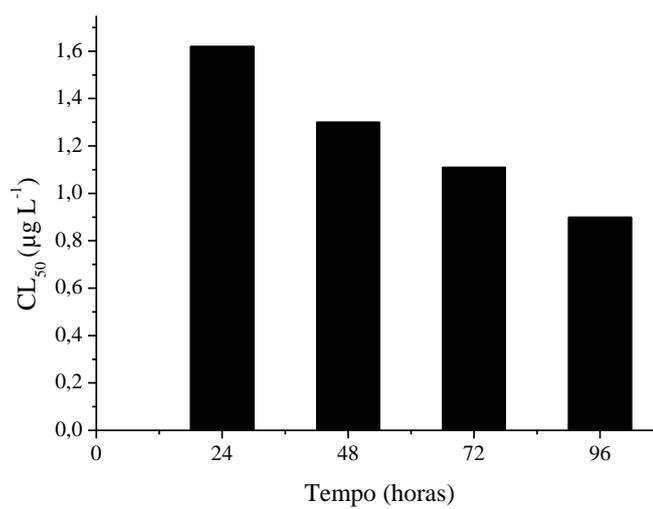
Com relação a avaliação do estudo de dependência realizado para os parâmetros hidroquímicos, somente o composto permetrina teve relação com todas as características avaliadas. Para os compostos deltametrina e imiprotrina, somente a temperatura influenciou na concentração desses compostos na água. Os demais compostos não apresentaram relação de dependência com os parâmetros aqui avaliados.

Tremblay e colaboradores (2005), estudando a influência de parâmetros abióticos na sorção de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), mostraram que as variações de temperatura e salinidade, características de áreas estuarinas, podem mudar a afinidade de sorção entre os HPA e a matéria orgânica, devido a alteração na estrutura da matéria orgânica.

5.5. Toxicidade aguda em *Mysidopsis juniae*

A toxicidade aguda foi avaliada para o inseticida malationa por meio de bioensaios de toxicidade aguda em misídaceos. As médias das CL_{50} do AgU para os dois experimentos para diferentes períodos de exposição são mostrados na Figura 20.

Figura 20 – Médias das CL_{50} para o malationa



Fonte: o autor
Intervalo de confiança de 95 %

Estes valores se assemelham aos observados em outros crustáceos como o marinho *Americamysis bahia*, com CL_{50} de $1,5 \mu\text{g L}^{-1}$, e como o dulcícola e estuarino *Neomysis mercedis*, com CL_{50} de $1,8 \mu\text{g L}^{-1}$ (BRANDT; FUJIMURA; FINLAYSON, 1993; PESTICIDE PROPERTIES DATABASE, 2015). As baixas concentrações letais medianas mostram o comportamento altamente tóxico do inseticida malationa, que se tem efeito tóxico possivelmente devido à sua capacidade de inibir a enzima acetilcolinesterase, que atua no processo de transmissão dos impulsos nervosos. Isto mostra que os organismos que habitam a coluna d'água estão diretamente expostos aos efeitos tóxicos de malationa.

O risco da aplicação de malationa no ambiente deve-se aos altos potenciais efeitos ecotoxicológicos, visto que afeta fases iniciais do ciclo de vida aquáticas de insetos não-alvo e outros invertebrados aquáticos, já que é classificada como uma substância altamente a muito altamente tóxica para estas espécies, como mostrado no presente estudo. Segundo Newhart (2006), os riscos para as espécies aquáticas tornam-se maiores quando ocorrem repetidas aplicações, resultando em exposição contínua a altas concentrações. O inseticida malationa

tem um elevado potencial para ficar a deriva, oriunda de aplicações a ultra baixo volume e, dessa forma, impactar os habitats aquáticos. A toxicidade para espécies de peixes varia de altamente tóxico ($<0,1 \text{ ng L}^{-1}$) para praticamente não tóxico ($> 100 \text{ ug L}^{-1}$).

Bondarenko e Gan (2004) mostraram que a malationa apresentou comportamento não persistente em sedimento, tanto sob condições aeróbicas como anaeróbicas, e que, portanto, seu aparecimento em sistemas de águas superficiais seja transitório e detectável apenas imediatamente após evento de grande descarga do produto, como por exemplo, após a pulverização de fumacê em campanhas de saúde pública, para a erradicação dos casos de dengue, doença com altos índices de casos no estado do Ceará. Apesar desse fato e dos níveis de concentrações de malationa medidos no rio Ceará serem inferiores em relação as CL_{50} do estudo, não pode-se afirmar que o risco do uso de malationa em ambientes urbanos seja baixo, devido a falta de um monitoramento antes, durante e após o uso do produto na região estudada.

Dentre todos os períodos de exposição, as CL_{50} ficaram acima do limiar de concentração de malationa para águas salinas estabelecidas pela Resolução CONAMA nº 357/2005, que é de $0,1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. Os valores de concentração letal mediana de malationa em 96 h foram próximos ao limite estabelecido pela legislação. Para evitar risco ambiental, os limiares de substâncias potencialmente tóxicas deveriam ser definidos muito abaixo do nível em que se observa efeito tóxico significativo em ensaios de toxicidade aguda, já que esse tipo de análise observa um curto tempo de exposição, comparado ao ciclo de vida dos organismos; além disso, é difícil inferir sobre a sobrevivência a longo tempo, visto que algumas substâncias podem ter um período de latência, que as permite manifestar danos ao organismo após exposição prolongada.

Uma alternativa para minimizar os riscos ambientais causados pela malationa nos corpos hídricos seria a utilização de um manejo integrado de pragas, a qual consiste em usar diferentes tipos de técnicas de controle harmoniosamente, como as físicas, biológicas e químicas. Entretanto no Brasil opta-se, preferencialmente, pelo uso de produtos químicos, que são usados demasiadamente e sem devida fiscalização.

A espécie *Mysidopsis juniae* teve elevada sensibilidade a malationa em termos de toxicidade aguda. Contudo, ensaios de toxicidade aguda apresentam limitações por conta do curto período de exposição, portanto uma análise mais completa requer a abordagem do efeito tóxico crônico do agrotóxico. Além disso, visto que já foi comprovada a presença do malationa em sedimento de estuários cearenses, o estudo sobre a contaminação devido ao agrotóxico sobre organismos que habitam esse compartimento seria interessante. Sugere-se

que os valores limites estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 357/2005 devem ser revistos, pois os mesmos encontram-se muito próximos dos níveis da CL_{50} determinadas nesse trabalho. Assim, políticas de monitoramento nos ambientes aquáticos devem ser implementadas, a fim de evitar e atenuar impactos ambientais promovidos por essas substâncias.

6. CONCLUSÃO

O estudo da ocorrência de AgU em água e sedimento do rio Ceará é inovador, pois analisa efeitos do uso desses contaminantes no controle de pragas urbanas, ainda pouco conhecidos e não quantificados nos ambientes aquáticos brasileiros. Além disso, traz um estudo da toxicidade aguda do malationa, usado no combate a dengue.

A área de estudo foi dividida em 2 zonas: fluvial e estuarina. A zona estuarina foi classificada com predominância de areia e a fluvial, com areia lamosa, com pouco teor de matéria orgânica (1,90 a 3,62 %). A caracterização hidroquímica mostrou diferenças entre as duas zonas estudadas, com maior contribuição de correntes de maré na zona estuarina.

Todos os AgU estudados (bifentrina, ciflutrina, cipermetrina deltametrina, imiprotrina, permetrina e malationa) foram detectados em todas as amostras de água e sedimento, exceto a bifentrina que teve valores abaixo do nível de detecção na água.

O estudo da partição mostrou que todos os AgU apresentam o equilíbrio deslocado para a fase sedimentar, tendendo a serem mais concentrados em sedimento do que em água. A relação dos K_d com os parâmetros abióticos mostrou que as condições ambientais podem afetar mais o destino e transporte dos AgU do que as suas propriedades físico-químicas.

A análise estatística mostrou dependência dos parâmetros abióticos na distribuição espacial de AgU. A fração orgânica do sedimento foi determinante da distribuição dos AgU da classe dos piretroides, o que indica que o processo de sorção é influente no destino final dos compostos no ambiente aquático.

O *Mysidopsis juniae* tem elevada sensibilidade ao AgU malationa em termos de toxicidade aguda. A proximidade dos níveis da CL_{50} determinadas nesse trabalho com os valores limites estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 357/2005 alertam que a presença do malationa está interferindo no ecossistema local.

7. PROPOSIÇÕES E SUGESTÕES

Espera-se que este trabalho ofereça suporte para elaboração de políticas de monitoramento nos ambientes aquáticos, que possam evitar e atenuar impactos ambientais promovidos por essas substâncias. Sugere-se que os valores limites estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 357/2005 para o AgU malationa devem ser revistos, pois os mesmos encontram-se muito próximos dos níveis da CL_{50} determinadas nesse trabalho, bem como devem ser implementados valores máximos para os outros AgU aqui estudados.

REFERÊNCIAS

Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA); **Guia para Validação de Métodos Analíticos e Bioanalíticos**, Resolução RE nº 899 de 29/05/2003.

AGUIAR, J.E. **Geoquímica de metais-traço em sedimentos superficiais nos estuários dos rios Ceará e Pacoti. CE.** Departamento de Geologia, Fortaleza. 2005.

ALONSO, M. B.; FEO, M. L.; CORCELLAS, C.; VIDAL, L. G.; BERTOZZI, C. P.; MARIGO, J.; SECCHI, E. R.; BASSOI, M.; AZEVEDO, A. F.; DORNELES, P. R.; TORRES, J. P. M.; LAILSON-BRITO, J.; MALM, O.; ELJARRAT, E.; BARCELÓ, D. Pyrethroids: a new threat to marine mammals? **Environment international**, v. 47, p. 99–106, 2012.

AMWEG, E. L.; WESTON, D. P.; UREDA, N. M. Use and toxicity of pyrethroid pesticides in the Central Valley, California, USA. **Environmental toxicology and chemistry / SETAC**, v. 24, n. 4, p. 966–72, 2005.

AMWEG, E. L.; WESTON, D. P.; YOU, J.; LYDY, M. J. Pyrethroid insecticides and sediment toxicity in urban creeks from California and Tennessee. **Environmental science & technology**, v. 40, n. 5, p. 1700–6, 2006.

ARAÚJO, M. V.; FREIRE, G. S. S. Análise ambiental e de uso e ocupação da Área de Proteção Ambiental do estuário do Rio Ceará, Fortaleza – Ceará. **Revista de Geologia**, Vol. 21, nº 1, p. 7-19, 2008

ARIAS-ESTÉVEZ, M.; LÓPEZ-PERIAGO, E.; MARTÍNEZ-CARBALLO, E.; SIMAL-GÁNDARA, J.; MEJUTO, J. C.; GARCÍA-RÍO, L. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v.123, p. 247–260, 2008

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE PRODUTOS DE LIMPEZA E AFINS. **Anuário ABIPLA 2013**. 8ª edição. 2013

Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). NBR 15308. **Ecotoxicologia aquática - Toxicidade aguda - Método de ensaio com misídeos (Crustacea)**. Norma Técnica. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Rio de Janeiro, 19p. 2011.

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. 2ª Parte. 135p. Junho de 2012

BALDOTTO, M. A.; CANELLAS, L. P.; ROSA, R. C. C.; RANGE, T. P.; SALOMÃO, M. S. M. B.; REZENDE, C. E. Capacidade de oxidação como índice de estabilidade da matéria orgânica de sedimentos de acordo com gradiente fluvial-estuarino do rio Paraíba do Sul. **Química Nova**, v. 34, n. 6, p. 973–978, 2011.

BAUMARD, P.; BUDZINSKI, H.; GARRIGUES, P.; DIZER, H.; HANSEN, P. D. Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments and mussels (*Mytilus edulis*) from the

Western Baltic Sea: occurrence, bioavailability and seasonal variations. **Marine Environmental Research**, vol. 47, n. 1, p. 17-47, 1999

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)

BONDARENKO, S.; GAN, J. Degradation and sorption of selected organophosphate and carbamate insecticides in urban stream sediments. **Environmental toxicology and chemistry / SETAC**, v. 23, n. 8, p. 1809-14, 2004.

BONDARENKO, S.; PUTT, A.; KAVANAUGH, S.; POLETIKA, N.; GAN, J. Time dependence of phase distribution of pyrethroid insecticides in sediment. **Environmental toxicology and chemistry / SETAC**, v. 25, n. 12, p. 3148-54, 2006.

BRANDÃO, R. L. **Sistema de informações para gestão e administração territorial da região metropolitana de Fortaleza – Projeto SINFOR: Diagnóstico geoambiental e os principais problemas de ocupação do meio físico da região metropolitana de Fortaleza**. CPRM, Fortaleza, 88 p. 1998.

BRANDT, O. M., FUJIMURA, R. W.; FINLAYSON, B. J. Use of *Neomysis mercedis* (Crustacea: Mysidacea) for Estuarine Toxicity Tests. **Transactions of the American Fisheries Society**, v.122(2), p. 279-288, 1993

BRASIL. **Lei Nº 6.360, de 23 de setembro de 1976**. Dispõe sobre a vigilância sanitária a que ficam sujeitos os medicamentos, as drogas, os insumos farmacêuticos e correlatos, cosméticos, saneantes e outros produtos, e dá outras providências.

BRASIL. **Lei Nº 7.802 de 11 de julho de 1989**. Dispõe sobre a pesquisa, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências.

BRASIL. **RDC 34/10 (DOU 18.08.10)**. Regulamento Técnico para produtos saneantes desinfestantes (Inseticidas, Raticidas e Repelentes).

BRASIL. **Portaria SNVS nº 03, de 16 de janeiro de 1992**. Ratifica os termos das "Diretrizes e orientações referentes à autorização de registros, renovação de registro e extensão de uso de produtos agrotóxicos e afins - nº 1, de 09/12/91". In: Ministério da Agricultura e do Abastecimento. Legislação federal de agrotóxicos e afins. Brasília: Ministério da Agricultura e do Abastecimento; 1998. p.153-177.

BRASIL. **RDC 59/10 (DOU 22.12.10)**. Dispõe sobre procedimentos e requisitos técnicos para notificação e registro de produtos saneantes e dá outras providências.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de vigilância em saúde. Departamento de vigilância epidemiológica. **Diretrizes Nacionais para a Prevenção e Controle de Epidemias de Dengue**. Brasília, 2009.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011**. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.

BRASIL. CONAMA. **Resolução nº 357, de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.

CÂMARA NETO, H. F. **Condições sanitárias do ambiente urbano e o uso de pesticida doméstico: implicações para a saúde**. 2000. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública) - Departamento de Saúde Coletiva, Centro de Pesquisas Aggeu Magalhães, Fundação Oswaldo Cruz- NESC/CPqAM/FIOCRUZ. Recife, 2000.

CAMARGO, O. A.; MONIZ, A. C.; JORGE, J. A.; VALADARES, J. M. A. S. **Métodos de Análise Química, Mineralógica e Física de Solos do Instituto Agrônomo de Campinas**. Campinas, Instituto Agrônomo, 2009. 77 p. (Boletim técnico, 106, Edição revista e atualizada).

CASSIANO, N. M.; BARREIRO, J. C.; MARTINS, L. R. R.; OLIVEIRA, R.V.; CASS, Q. B. Validação em métodos cromatográficos para análises de pequenas moléculas em matrizes biológicas. **Química Nova**, v. 32, n. 4, p. 1021–1030, 2009.

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

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

CAVALCANTE, R. M.; LIMA, D. M.; FERNANDES, G. M.; DUAVÍ, W. C. Relation factor: a new strategy for quality control in the determination of pesticides in environmental aqueous matrices. **Talanta**, v. 93, p. 212–8, 2012.

CHI, F.-H.; AMY, G. L. Kinetic study on the sorption of dissolved natural organic matter onto different aquifer materials: the effects of hydrophobicity and functional groups. **Journal of colloid and interface science**, v. 274, n. 2, p. 380–91, 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.

CONSELHO REGIONAL DE QUÍMICA - IV REGIÃO. **Guia para empresas de saneantes**. Maio de 2012.

DIAMOND, M. L.; HODGE, E. Urban contaminant dynamics: from source to effect. **Environmental science & technology**, v. 41, n. 11, p. 3796–805, 2007.

DIAS, P. S.; CIPRO, C.V.Z.; TANIGUCHI, S.; MONTONE, R. C. Persistent organic pollutants in marine biota of São Pedro and São Paulo Archipelago, Brazil. **Marine pollution bulletin**, v. 74, n. 1, p. 435–40, 2013.

DING, Y.; HARWOOD, A. D.; FOSLUND, H. M.; LYDY, M. J. Distribution and toxicity of sediment-associated pesticides in urban and agricultural waterways from Illinois, USA. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 29, p. 149–157, 2010

DUAVÍ, W. C.; Gama, A. F.; Morais, P. C. V.; Oliveira, A. H. B.; Nascimento, R. F.; Cavalcante, R. M.. Contamination of aquatic environments by “urban pesticides”: the case of Cocó and Ceará rivers, Fortaleza - Ceará, Brazil. **Química Nova**, v. X, n. 00, p. 1–8, 2015.
No prelo

ENCOP-Controle Pragas. **Inseticidas mais utilizados no controle de Vetores e Pragas Urbanas**. Disponível em: < http://www.encoppragas.com.br/inseticidas_92.html >. Acesso em: 27 jan. 2015.

ENSMINGER, M.; KELLEY, K. Monitoring Urban Pesticide Runoff in California 2008 – 2009. Report 249. Sacramento, Califórnia, Estados Unidos 2011a.

ENSMINGER, M.; KELLEY, K. *Monitoring Urban Pesticide Runoff in Northern California, 2009 – 2010. Report 264*. Sacramento, Califórnia, Estados Unidos 2011b.

ENSMINGER, M. P.; BUDD, R.; KELLEY, K. C.; GOH, K. S. Pesticide occurrence and aquatic benchmark exceedances in urban surface waters and sediments in three urban areas of California, USA, 2008-2011. **Environmental monitoring and assessment**, v. 185, n. 5, p. 3697–710, 2013.

FEO, M. L. ELJARRAT, E.; BARCELÓ, D. Determination of pyrethroid insecticides in environmental samples. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 29, n. 7, p. 692–705, 2010a.

FEO, M. L. GINEBRED, A.; ELJARRAT, E.; BARCELÓ, D. Presence of pyrethroid pesticides in water and sediments of Ebro River Delta. **Journal of Hydrology**, v. 393, n. 3-4, p. 156–162, 2010b.

FEO, M. L.; ELJARRAT, E.; MANACA, M. N.; DOBAÑO, C.; BARCELO, D.; SUNYER, J.; ALONSO, P. L.; MENENDEZ, C.; GRIMALT, J. O. Pyrethroid use-malaria control and individual applications by households for other pests and home garden use. **Environment international**, v. 38, n. 1, p. 67–72, 2012.

FUNCEME – Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos. Calendário das Chuvas no Estado do Ceará. Disponível em: <http://www.funceme.br/app/calendario/produto/municipios/media/mensal>. Acesso em: 21 mai.2015

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

GERECKE, A. C.; SCHÄRER, M.; SINGER, H. P.; MÜLLER, S. R.; SCHWARZENBACH, R. P.; SÄGESSER, M.; OCHSENBEIN, U.; POPOW, G. Sources of pesticides in surface waters in Switzerland: pesticide load through waste water treatment plants--current situation and reduction potential. **Chemosphere**, v. 48, n. 3, p. 307–15, 2002.

GONÇALVES, C. M.; SILVA, J. C. G. E.; ALPENDURADA, M. F. Evaluation of the Pesticide Contamination of Groundwater Sampled over Two Years from a Vulnerable Zone in Portugal. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, p. 6227-6235, 2007

GONÇALVES, L. Quase um deserto. Fortaleza perdeu 90 % de cobertura vegetal em 35 anos. **Diário do Nordeste**, Ceará, 3 abril 2011. Cidade. Disponível em: <http://diariodonordeste.verdesmares.com.br/cadernos/cidade/fortaleza-perdeu-90-de-cobertura-vegetal-em-35-anos-1.224131>. Acesso em: 1º de abril de 2015.

GUO, L.; KELLEY, K.; GOH, K. S. Evaluation of sources and loading of pesticides to the Sacramento River, California, USA, during a storm event of winter 2005. **Environmental toxicology and chemistry / SETAC**, v. 26, n. 11, p. 2274–81, 2007.

HINTZEN, E. P.; LYDY, M. J.; BELDEN, J. B. Occurrence and potential toxicity of pyrethroids and other insecticides in bed sediments of urban streams in central Texas. **Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)**, v. 157, n. 1, p. 110–6, 2009.

HOLMES, R. W.; ANDERSON, B. S.; PHILLIPS, B. M.; HUNT, J. W.; CRANE, D. B.; MEKEBRI, A.; CONNOR, V. Statewide Investigation of the Role of Pyrethroid Pesticides in Sediment Toxicity in California's Urban Waterways. **Environmental Science & Technology**, v. 42, n. 18, p. 7003–7009, 2008.

HONG, S.; KHIM, J. S.; PARK, J.; KIM, M.; KIM, W-K.; JUNG, J.; HYUN, S.; KIM, J-G.; LEE, H.; CHOI, H. J.; CODLING, G.; GIESY, J. P. In situ fate and partitioning of waterborne perfluoroalkyl acids (PFAAs) in the Youngsan and Nakdong River Estuaries of South Korea. **The Science of the total environment**, v. 445-446, p. 136–45, 2013.

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

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. **Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos. DOQ-CGCRE-008 – Revisão 03; p. 20, 2010.**

JIANG, W.; LIN, K.; HAVER, D.; QIN, S.; AYRE, G.; SPURLOCK, F.; GAN, J. Wash-off potential of urban use insecticides on concrete surfaces. **Environmental toxicology and chemistry / SETAC**, v. 29, n. 6, p. 1203–8, 2010.

JIANG, W.; GAN, J. Importance of fine particles in pesticide runoff from concrete surfaces and its prediction. **Environmental science & technology**, v. 46, n. 11, p. 6028–34, 2012.

JORGENSON, B. C.; WISSEL-TYSON, C.; YOUNG, T. M. Factors contributing to the off-target transport of pyrethroid insecticides from urban surfaces. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 60, n. 30, p. 7333–40, 2012.

KUIVILA, K. M.; HLADIK, M. L.; INGERSOLL, C. G.; KEMBLE, N. E.; MORAN, P. W.; CALHOUN, D. L.; NOWELL, L. H.; GILLIOM, R. J. Occurrence and potential sources of pyrethroid insecticides in stream sediments from seven U.S. metropolitan areas. **Environmental science & technology**, v. 46, n. 8, p. 4297–303, 2012.

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

LI, H.; MEHLER, W. T.; LYDY, M. J.; YOU, J. Occurrence and distribution of sediment-associated insecticides in urban waterways in the Pearl River Delta, China. **Chemosphere**, v. 82, n. 10, p. 1373–9, 2011.

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.

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

LUO, Y.; JORGENSON, B. C.; THUYET, D. Q.; YOUNG, T. M.; SPURLOCK, F.; GOH, K. S. Insecticide washoff from concrete surfaces: characterization and prediction. **Environmental science & technology**, v. 48, n. 1, p. 234–43, 2014.

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

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

MORAES, H. Dedetização movimentada cerca de R\$ 1 bi por ano. **O Fluminense**, Rio de Janeiro, 19 e 20 fevereiro 2012. Empregos & Negócios, p. 6.

NASCIMENTO, I. A.; SOUSA, E. C. P. M.; NIPPER, M. (eds.), **Métodos em Ecotoxicologia Marinha. Aplicações no Brasil**. São Paulo: Editora Artes Gráficas e Indústria Ltda, 262 p. p. 9-14, 2002

NEWHART, K. **Environmental Fate of Malathion**. California Environmental Protection Agency. Department of Pesticide Regulation. 2006

NILIN, J.; CASTRO, C. B.; PIMENTEL, M. F.; FRANKLIN JÚNIOR, W.; MATOS, R. F. G.; LOTUFO, T. M. C.; COSTA-LOTUFO, L. V. Water Toxicity Assessment of the Ceará River Estuary (Brazil). **J. Braz. Soc. Ecotoxicol.**, v. 2, n. 2, p. 107-113, 2007

NILIN, J.; MOREIRA, L. B.; AGUIAR, J. E.; MARINS, R.; ABESSA, D. M. S.; LOTUFO, T. M. C.; LOTUFO, L. V. C. Sediment quality assessment in a tropical estuary: the case of Ceará River, Northeastern Brazil. **Marine environmental research**, v. 91, p. 89–96, 2013.

NOGUEIRA, E. M.; DORES, E. F. G. C.; PINTO, A. A.; AMORIM, R. S. S.; RIBEIRO, M. L.; LOURENCETTI, C. Currently Used Pesticides in Water Matrices in Central-Western Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, p. 1476, 2012

NOTA TÉCNICA N.º 41/ 2006 CGPNCD/DIGES/SVS/MS. Fornece informações sobre aplicações de inseticida a Ultra Baixo Volume - UBV.

NOTA TÉCNICA N.º 91/ 2006 CGPNCD/DIGES/SVS/MS. Manejo da resistência de *Aedes aegypti* a inseticidas do grupo dos piretróides.

NOWELL, L. H.; MORAN, P.W.; GILLIOM, R. J.; CALHOUN, D. L.; INGERSOLL, C. G.; KEMBLE, N. E.; KUIVILA, K. M.; PHILLIPS, P. J. Contaminants in stream sediments from seven United States metropolitan areas: part I: distribution in relation to urbanization. **Archives of environmental contamination and toxicology**, v. 64, n. 1, p. 32–51, 2013.

OLIVEIRA, S. L. **Estudo dos Eventos Tóxicos Causados por Saneantes Domissanitários Notificados em um Centro de Assistência Toxicológica em Fortaleza-CE. 2013.** Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Farmácia), Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2013.

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

PAN Pesticides Database. Disponível em:

http://www.pesticideinfo.org/Search_Chemicals.jsp. Acesso em: 21 fev.2015

PASCHOAL, J. A. R.; RATH, S.; AIROLDI, F. P. S.; REYES, F. G. R. Validação de métodos cromatográficos para a determinação de resíduos de medicamentos veterinários em alimentos. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 1190–1198, 2008.

PAULA, E. M. S.; SOUZA, M. J. N. Sistemas de informações geográficas na análise da vulnerabilidade ambiental da bacia do rio Ceará-CE. **Revista Brasileira de Cartografia**, n.º 63/4, p. 515-525, 2010

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

Pesticide Properties DataBase (PPDB). Disponível em:

<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/atoz.htm>. Acesso em: 21 fev.2015

PIÉRARD, C.; BUDZINSKI, H.; GARRIGUES, P. Grain-Size Distribution of Polychlorobiphenyls in Coastal Sediments. **Environmental Science & Technology**, v. 30, n. 9, p. 2776–2783, 1996

REBELO, R. M.; CALDAS, E. D. Environmental risk assessment of aquatic systems affected by pesticide use. **Química Nova**, v. 37, n. 07, p. 1199–1208, 2014.

REICHENBERGER, S.; BACH, M.; SKITSCHAK, A.; FREDE, H-G. Mitigation strategies to reduce pesticide inputs into ground- and surface water and their effectiveness; a review. **The Science of the total environment**, v. 384, n. 1-3, p. 1–35, 2007.

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

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

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

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

SANTOS, M. A. T.; AREAS, M. A.; REYES, F. G. R. Piretróides – uma visão geral. **Alimentos e Nutrição**. Araraquara ISSN 0103-4235. v.18, n.3, p. 339-349, 2007

SARDO, A M.; MORGADO, F.; SOARES, A M. V. M. Mesopodopsis slabberi (Crustacea: Mysidacea): can it be used in toxicity tests? **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 60, n. 1, p. 81–6, 2005.

SCHWARZENBACH, R. P.; GSCHWEND, P. M.; IMRODEM, D. M.; **Environmental organic chemistry**. New York: A Wiley-Interscience, vol. 1, 1993, 685 p.

Secretaria Municipal de Urbanismo e Meio Ambiente (SEMAM). **Diagnóstico das atuais condições de drenagem do município de Fortaleza**. Dezembro/2013

SESA/CE – Secretaria de Saúde do Estado do Ceará. **Informe semanal. Dengue 2012**. Disponível em: <<http://geolivres.saude.ce.gov.br/dengue/dengue.html>>. Acesso em: 10 jul. 2013.

SILVA, C. M. M. S.; FAY, E. F. **Agrotóxicos e ambiente**. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2004. 400 p.

SILVA, P. C.; GUIMARÃES, F. L.; FERREIRA, R. N. C. **Controle de Vetores – Procedimentos de Segurança**, 1ª ed., Ministério da Saúde / Fundação Nacional da Saúde: Brasília, 2001.

SPADOTTO, C. A.; GOMES, M. A. F.; LUCHINI, L. C.; ANDRÉA, M. M. **Monitoramento do risco ambiental de agrotóxicos: princípios e recomendações**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2004.

SPURLOCK, F. BACEY, J.; STARNER, K.; GILL, S. A probabilistic screening model for evaluating pyrethroid surface water monitoring data. **Environmental monitoring and assessment**, v. 109, n. 1-3, p. 161–79, 2005.

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

SUN, L.; SUN, W.; NI, J. Partitioning of water soluble organic carbon in three sediment size fractions: Effect of the humic substances. **Journal of Environmental Sciences**, v. 21, n. 1, p. 113–119, 2009.

SUPERINTENDÊNCIA DE CONTROLE DE ENDEMIAS. **Segurança em Controle Químico de Vetores**. São Paulo. 2000

TDC ENVIRONMENTAL, LLC. **Insecticide Market Trends And Potential Water Quality Implications**. Abril de 2003

TAN, L.; HE, M.; MEN, B.; LIN, C. Distribution and sources of organochlorine pesticides in water and sediments from Daliao River estuary of Liaodong Bay, Bohai Sea (China). **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 84, n. 1, p. 119–127, 2009.

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.

TURNER, A.; RAWLING, M. C. The influence of salting out on the sorption of neutral organic compounds in estuaries. **Water research**, v. 35, n. 18, p. 4379–89, 2001.

TURNER, A. Salting out of chemicals in estuaries: implications for contaminant partitioning and modelling. **The Science of The Total Environment**, v. 314-316, n. 03, p. 599–612, 2003.

WANG, D.; WESTON, D. P.; LYDY, M. J. Method development for the analysis of organophosphate and pyrethroid insecticides at low parts per trillion levels in water. **Talanta**, v. 78, n. 4-5, p. 1345–51, 2009.

WANG, J.-Z.; LI, H.-Z.; YOU, J. Distribution and toxicity of current-use insecticides in sediment of a lake receiving waters from areas in transition to urbanization. **Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)**, v. 161, p. 128–33, 2012.

WERNER, I.; DEANOVIC, L. A.; CONNOR, V.; VLAMING, V.; BAILEY, H. C.; HINTON, D. E. Insecticide-caused toxicity to *Ceriodaphnia dubia* (CLADOCERA) in the Sacramento-San Joaquin River delta, California, USA. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 19, n. 1, p. 215–227, 2000.

WESTON, D. P.; HOLMES, R. W.; YOU, J.; LYDY, M. J. Aquatic toxicity due to residential use of pyrethroid insecticides. **Environmental science & technology**, v. 39, n. 24, p. 9778–84, 2005.

WESTON, D. P.; AMWEG, E. L.; MEKEBRI, A.; OGL, R. S.; LYDY, M. J. Aquatic effects of aerial spraying for mosquito control over an urban area. **Environmental science & technology**, v. 40, n. 18, p. 5817–22, 2006.

WESTON, D. P.; HOLMES, R. W.; LYDY, M. J. Residential runoff as a source of pyrethroid pesticides to urban creeks. **Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)**, v. 157, n. 1, p. 287–94, 2009.

WESTON, D. P.; LYDY, M. J. Urban and agricultural sources of pyrethroid insecticides to the Sacramento-San Joaquin Delta of California. **Environmental science & technology**, v. 44, n. 5, p. 1833–40, 2010.

XIE, W.-H.; SHIU, W.-Y.; MACKAY, D. A review of the effect of salts on the solubility of organic compounds in seawater. **Marine Environmental Research**, v. 44, n. 4, p. 429–444, 1997.

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. 1594–1606, 2005.

YOU, C.; JIA, C.; PAN, G. Effect of salinity and sediment characteristics on the sorption and desorption of perfluorooctane sulfonate at sediment-water interface. **Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)**, v. 158, n. 5, p. 1343–7, 2010.

YOUNOS, T. M.; WEIGMANN, D. L. Pesticides: a continuing dilemma. **Journal of the Water Pollution Control Federation**, v. 60, p. 1199-1205, 1988

ZHOU, J. L.; ROWLAND, S.; MANTOURA, R. F. C. Partition of synthetic pyrethroid insecticides between dissolved and particulate phases. **Water Research**, v. 29, n. 4, p. 1023–1031, 1995a.

ZHOU, J.; MANTOURA, R. F. C.; HARLAND, B. J. Influence of the nature of particulate organic matter on the sorption of cypermethrin: implications on K_{OC} correlations. **Environment International**, v. 21, n. 2, p. 187–195, 1995b.

ZHOU, J. L.; ROWLAND, S. J. Evaluation of the interactions between hydrophobic organic pollutants and suspended particles in estuarine waters. **Water Research**, v. 31, n. 7, p. 1708–1718, 1997.