



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

**AVALIAÇÃO AMBIENTAL E FORMA DE  
TRANSPORTE DE AGROTÓXICOS  
ORGANOCLORADOS NO RIO JAGUARIBE-CE**

**ANDRÉ HENRIQUE BARBOSA DE OLIVEIRA**

FORTALEZA  
2012

**ANDRÉ HENRIQUE BARBOSA DE OLIVEIRA**

**AVALIAÇÃO AMBIENTAL E FORMA DE TRANSPORTE  
DE AGROTÓXICOS ORGANOCLORADOS NO  
RIO JAGUARIBE-CE**

Dissertação submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciências Marinhas Tropicais do Instituto de Ciências do Mar, da Universidade Federal do Ceará como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Rivelino Martins Cavalcante

FORTALEZA  
2012

**ANDRÉ HENRIQUE BARBOSA DE OLIVEIRA**

**AVALIAÇÃO AMBIENTAL E FORMA DE TRANSPORTE  
DE AGROTÓXICOS ORGANOCLORADOS NO  
RIO JAGUARIBE-CE**

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

Em \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_

**BANCA EXAMINADORA**

---

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

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Oscarina Viana de Sousa  
Universidade Federal do Ceará

---

Prof. Dr. Ronaldo Ferreira Nascimento  
Universidade Federal do Ceará

Aos meus pais Nilza e Nelson,  
Por sempre mostrarem a importância da educação na construção do ser humano.

## Rio Jaguaribe

O Rio Jaguaribe é uma artéria aberta  
por onde escorre  
e se perde  
o sangue do Ceará.  
O mar não se tinge de vermelho  
porque o sangue do Ceará  
é azul ...  
Todo plasma  
toda essa hemoglobina  
na sístole dos invernos  
vai perder-se no mar.  
Há milênios... desde que se rompeu a  
túnica das rochas na explosão dos  
cataclismos ou na erosão secular do  
calcário do gnaiss do quartzo da sílica  
natural ...  
E a ruptura dos aneurismas dos açudes...  
Quanto tempo perdido!  
E o pobre doente — o Ceará —  
anemiado, esquelético, pedinte e  
desnutrido — a vasta rede capilar a  
queimar-se na soalheira —  
é o gigante com a artéria aberta  
resistindo e morrendo  
resistindo e morrendo  
resistindo e morrendo  
morrendo e resistindo...  
(Foi a espada de um Deus que te feriu  
a carótida a ti — Fênix do Brasil.)  
E o teu cérebro ainda pensa  
e o teu coração ainda pulsa  
e o teu pulmão ainda respira  
e o teu braço ainda constrói  
e o teu pé ainda emigra  
e ainda povoa.  
As células mirradas do Ceará quando o  
céu lhe dá a injeção de soro dos  
aguaceiros — as células mirradas do  
Ceará intumescem o protoplasma  
(como os seus capulhos de algodão)  
e nucleiam-se de verde — é a cromatina  
dos roçados no sertão...  
(Ah, se ele alcançasse um coágulo de  
rocha!())

E o sangue a correr pela artéria do rio  
Jaguaribe...  
o sangue a correr mal que é chegado aos  
ventrículos das nascentes... o sangue a  
correr e ninguém o estanca...  
Homens da pátria — ouvi:  
— Salvai o Ceará!  
Quem é o presidente da República?  
Depressa uma pinça hemostática em  
Orós!  
Homens — o Ceará está morrendo, está  
esvaindo-se em sangue...  
Ninguém o escuta, ninguém o escuta e o  
gigante dobra a cabeça sobre o peito  
enorme, e o gigante curva os joelhos no  
pó da terra calcinada, e — nos últimos  
arrancos — vai  
morrendo e resistindo  
morrendo e resistindo  
morrendo e resistindo.

*Demócrito Rocha (1930)*

## AGRADECIMENTOS

À Deus, por ser meu pilar de sustentação durante essa longa caminhada desde a graduação.

A meus pais, Nilza e Nelson por serem o meu maior exemplo de força, respeito, honestidade, amor e Fé. Por terem me dado, apesar de todas as dificuldades, tudo que foi necessário para que conseguisse chegar até aqui. Por terem depositado confiança em todas as minhas decisões. Pelo apoio nos momentos difíceis e por terem dividido comigo todas as minhas vitórias.

Aos meus irmãos, Karine, Pedro e Deborah, que junto com meus pais me ensina o verdadeiro significado da palavra família. A eles meu eterno amor.

À Família Lira, por todo o apoio e carinho a mim dedicado, especialmente à minha avó Edice (*in memorian*), por todos os fins de tarde de longas conversas e risadas na calçada da sua casa, meus primos e tios por todos os momentos de alegrias e descontração.

À minha namorada, companheira e amiga Narelle. Muito obrigado por você fazer parte tão intensamente da minha vida.

Ao Prof. Dr. Rivelino Martins Cavalcante, meu orientador e professor, pelo carinho, apoio, confiança, dedicação e amizade. Por ter me ajudado não apenas na minha formação profissional, mas também na minha formação pessoal. A ele minha admiração, respeito e gratidão.

Ao Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento, coordenador do Laboratório de Análise de Traços – LAT, por todo o suporte técnico disponibilizado, fundamental para o desenvolvimento deste trabalho. Meus sinceros agradecimentos.

Ao Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fachine coordenador do Grupo de Química de Materiais - GQMAT, pela amizade e apoio técnico dado durante o desenvolvimento do trabalho.

Ao Dr. Rommel B. Viana por toda a ajuda concedida nas análises de CHN realizadas no Centro de Análises Químicas da Universidade de São Paulo - USP.

A Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz, Departamento de Química - Universidade Federal de Viçosa.

Aos Laboratórios de Microbiologia Ambiental e de Geologia do LABOMAR/UFC, pelo suporte técnico disponibilizado na fase de experimentação deste trabalho. Meus sinceros agradecimentos.

Aos amigos do Laboratório de Avaliação de Contaminantes Orgânicos - LACOR Márcia, Renan, Lucas, Gabi, Wersângela, Dani, pela amizade, confiança, momentos de descontração e ensinamentos durante a realização deste trabalho.

Aos amigos do Laboratório de Análises de Traço - LAT: Wagner, André Gadelha, Carla, Clerton, Ari, Allen, Regina, Gisele, Jefferson, Rouse e Pablo.

A todos os funcionários do departamento do Instituto de Ciências do Mar, em especial á Célia, Nadsa, Rosângela e aos funcionários: Francisco, Wagner e Seu Chico, pelos momentos de descontração.

A todos os professores do Programa de Pós Graduação em Ciências Marinhas Tropicais, em especial a Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Lidriana Pinheiro e a Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Oscarina Viana de Sousa pelo aprendizado e momentos de descontração vividos.

A todas as pessoas que não tiveram seus nomes citados aqui, mas que de alguma forma contribuíram para a minha formação e para a realização desta dissertação.

À banca avaliadora, formada pelos Profs. Dr. Rivelino Martins Cavalcante, Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento e Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Oscarina Viana de Sousa, pela gentileza em participar deste processo.

À Universidade Federal do Ceará, em especial ao Instituto de Ciências do Mar-LABOMAR, por ter sido o berço da minha formação acadêmica e por ter me dado os recursos necessários para exercer da melhor forma minha pós-graduação.

Finalmente, aos órgãos de fomento à pesquisa no Brasil, CAPES, CNPq, FUNCAP pela concessão de bolsas e suporte financeiro para a execução deste trabalho.



## SUMÁRIO

<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>I</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>3</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS</b> .....	<b>4</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>5</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>6</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>5</b>
<b>3. CONSIDERAÇÕES INICIAIS</b> .....	<b>6</b>
<b>3.1 AGROTÓXICOS ORGANOCLORADOS (OCs)</b> .....	<b>6</b>
3.1.1 <i>PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E DISTRIBUIÇÃO NO MEIO AMBIENTE</i> .....	6
3.1.2 <i>LEGISLAÇÃO REFERENTE AOS USOS DOS AGROTÓXICOS ORGANOCLORADOS NO BRASIL E NO MUNDO</i> .....	8
3.1.3 <i>EFEITOS CARCINOGENÉTICOS CAUSADOS POR AGROTÓXICOS OCs</i> .....	10
3.1.4 <i>INFLUÊNCIA DA AGRICULTURA NO APORTE DE AGROTÓXICOS NO SEMIÁRIDO CEARENSE</i> .....	11
3.1.5 <i>DINÂMICA DE CONTAMINANTES ORGANOCLORADOS (OCs) EM AMBIENTES FLÚVIO-ESTUARINO</i> .....	13
3.1.6 <i>IMPORTÂNCIA DOS GEOSORVENTES E SUA RELAÇÃO COM OS COHS NO AMBIENTE</i> .....	14
3.1.7 <i>COMPOSIÇÃO DA MATRIZ SEDIMENTAR</i> .....	16
3.1.7.1 <i>Black Carbon</i> .....	16
3.1.7.2 <i>Composição da fração orgânica do sedimento</i> .....	18
3.1.8 <i>IMPORTÂNCIA DE REGIÕES ESTUARINAS</i> .....	19
3.1.9 <i>ESTUDOS DO IMPACTO DE AGROTÓXICOS ORGANOCLORADOS NO CEARÁ E NO BRASIL</i> .....	22
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>23</b>
<b>4.1 ÁREA DE ESTUDO</b> .....	<b>23</b>
<b>4.2 MATERIAIS</b> .....	<b>26</b>
<b>4.3 VALIDAÇÃO DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO</b> .....	<b>27</b>
FONTE: O AUTOR .....	<b>28</b>
<b>4.4 COLETA E PREPARO DE AMOSTRA</b> .....	<b>29</b>
4.4.1 <i>COLETA E PRÉ-TRATAMENTO DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO</i> .....	29
<b>4.5 EXTRAÇÃO DOS AGROTÓXICOS ORGANOCLORADOS</b> .....	<b>31</b>
4.5.1 <i>PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO</i> .....	31
<b>4.6 ANÁLISES GRANULOMÉTRICAS</b> .....	<b>32</b>
4.6.1 <i>DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO DE “FINOS”</i> .....	32
<b>4.7 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE BLACK CARBON-BC</b> .....	<b>32</b>
<b>4.8 DETERMINAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS</b> .....	<b>33</b>
4.8.1 <i>EXTRAÇÃO E FRACIONAMENTO</i> .....	33
4.8.2 <i>DETERMINAÇÃO DOS TEORES DAS FRAÇÕES DE ÁCIDOS HÚMICOS E ÁCIDOS FÚLVICOS</i> .....	34
<b>4.9 ANÁLISE DE COMPONENTE PRINCIPAL (ACP)</b> .....	<b>34</b>
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>36</b>
<b>5.1. DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO DOS PROCEDIMENTOS DE ANÁLISE</b> .....	<b>36</b>
5.1.1 <i>PROGRAMA DE TEMPERATURA E RESOLUÇÃO DOS PICOS CROMATOGRÁFICOS</i> .....	36
5.1.1.1 <i>Identificação dos agrotóxicos OCs e seus respectivos tempos de retenção</i> .....	36
5.1.2. <i>VALIDAÇÃO DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO DE ANÁLISE DE AGROTÓXICOS OCs</i> .....	37
5.1.2.1 <i>Faixa Linear de Trabalho (Curva de Calibração)</i> .....	37
5.1.2.2 <i>Seletividade</i> .....	37

5.1.2.3 Fidelidade em função da repetibilidade e reprodutibilidade. ....	38
5.1.2.4 Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ) .....	39
<b>5.2 DINÂMICA AMBIENTAL DE AGROTÓXICOS ORGANOCLORADOS NA SUB-BACIA DO BAIXO JAGUARIBE .....</b>	<b>41</b>
<b>5.3 AVALIAÇÃO DA FORMA DE TRANSPORTE E DEPOSIÇÃO DE OCS NO RIO JAGUARIBE.....</b>	<b>48</b>
5.3.1 <i>DISTRIBUIÇÃO DO TEOR DE BLACK CARBON</i> .....	48
5.3.2 <i>DISTRIBUIÇÃO DO TEOR ÁCIDOS HÚMICOS E FÚLVICOS</i> .....	49
5.3.3 <i>CARACTERIZAÇÃO GRANULOMÉTRICA DO SEDIMENTO</i> .....	51
<b>5.4 FATORES GOVERNANTES DOS PROCESSOS DE DEPOSIÇÃO DE AGROTÓXICOS OCS NA SUB-BACIA BAIXO JAGUARIBE-CE.....</b>	<b>53</b>
<b>5.5. AVALIAÇÃO DO RISCO AMBIENTAL DE ÁREAS IMPACTADAS POR AGROTÓXICOS ORGANOCLORADOS.....</b>	<b>57</b>
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>73</b>
<b>7. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>61</b>

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades físico-químicas dos agrotóxicos organoclorados monitorados durante o estudo. ....	7
Tabela 2. Classificação das substâncias segundo a Carcinogenicidade. ....	10
Tabela 3. Classificação das substâncias segundo a Carcinogenicidade. ....	11
Tabela 4. Condições cromatográficas utilizadas na análise de agrotóxicos OCs. ....	28
Tabela 5. Dados da estimativa da fidelidade através da repetibilidade do Pi. ....	38
Tabela 6. Figuras de méritos analíticos do método cromatográfico por CG-EM. ....	40
Tabela 7. Concentração dos OCs nas amostras de sedimento superficial da zona costeira do Rio Jaguaribe-Brasil. ....	41
Tabela 8. Níveis de OCs detectados nas amostras de sedimento superficial da zona costeira do Rio Jaguaribe-Brasil e em outros locais pelo mundo. ....	43
Tabela 9. Tempo de residência na matriz sedimentar para o agrotóxico DDT e seus produtos de degradação na sub-bacia do Baixo Jaguaribe. ....	46
Tabela 10. Teores de <i>Black Carbon</i> na sub-bacia do baixo Jaguaribe e em diversas regiões do mundo. ....	48
Tabela 11. Composição da matéria orgânica do sedimento do rio Jaguaribe. ....	49
Tabela 12. Análise granulométrica das amostras de sedimento superficial do rio Jaguaribe. ....	51
Tabela 13. Caracterização granulométrica de sedimentos superficiais da sub-bacia do baixo Jaguaribe-CE. ....	52
Tabela 14. Matriz do peso fatorial das variáveis nos dois componentes principais selecionados em ambiente fluvial do Baixo Jaguaribe. ....	54
Tabela 15. Matriz do peso fatorial das variáveis nos dois componentes principais selecionados em ambiente estuarino do Baixo Jaguaribe. ....	56
Tabela 16. Níveis de PQT, NEP e Incidência (%) de OCs nas amostras de sedimento do Rio Jaguaribe segundo Agência Ambiental Canadense (Canadá, 2002). ....	58
Tabela 17. Avaliação do potencial de risco ambiental de OCs em sedimentos. ....	59

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Participação no valor bruto da produção da fruticultura no ano de 2010 no ceará.....	12
Figura 2. Representação do equilíbrio dos COHs entre as componentes ambientais nos ambientes aquáticos. ....	15
Figura 3. Dispersão de <i>Black Carbon</i> (BC) no ambiente.....	17
Figura 4. Sorção de contaminantes nos domínios da MO, onde GC representa os geosorventes carbonáceos e MOA representa a fração amorfa da MO. ....	18
Figura 5. Mapa de localização das amostras coletadas neste estudo.....	24
Figura 6. Cromatógrafo a gás acoplado a um detector por Espectrômetro de Massas (CG/EM) Shimadzu, Modelo QP2010 PLUS.....	27
Figura 7. Fluxograma do procedimento de extração e análise de agrotóxicos organoclorados em sedimentos adotados neste trabalho. ....	30
Figura 8. Rampa de aquecimento utilizado na separação de agrotóxicos OCs por CG-EM.....	36
Figura 9. Cromatograma do branco do solvente no CG-EM.....	37
Figura 10. Caracterização Granulométrica dos sedimentos ao longo da sub-bacia do baixo Jaguaribe. ....	53
Figura 11. ACP para os agrotóxicos OCs detectados em ambiente fluvial.....	55
Figura 12. ACP para os agrotóxicos OCs detectados em ambiente estuarino.....	56

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACP	Análise de Componente Principal
AF	Ácidos Fúlvicos
AH	Ácidos Húmicos
BC	<i>Black Carbon</i>
BHC	Hexaclorobenzeno
CG-EM	Cromatografia Gasosa acoplado a Espectrometria de Massa
COHs	Compostos Orgânicos Hidrofóbicos
CV	Coefficiente de Variação
DCE	Detector por Captura de Elétrons
DCM	Diclorometano
DDD	Dicloro Difenil Dicloroetano
DDE	Dicloro Difenil Etano
DDT	Dicloro Difenil Tricloroetano
EM	Espectrometria de Massas
EtOAc	Acetato de Etila
FUNCEME	Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos
HCH	Hexacloroheptano
HCl	Ácido Clorídrico
HEX	Hexano
HPAs	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
IARC	Agência Internacional para Pesquisa sobre Câncer
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
IPECE	Instituto de Pesquisa e Estratégia Econômica do Ceará
IUPAC	União Internacional de Química Pura Aplicada
K <sub>oc</sub>	Coefficiente de partição a matéria Orgânica
K <sub>ow</sub>	Coefficiente de partição octanol-água
K <sub>ps</sub>	Constante do Produto de Solubilidade
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MO	Matéria Orgânica
MOD	Matéria Orgânica Dissolvida
MPS	Material Particulado em Suspensão
NaOH	Hidróxido de Sódio
OCs	Organoclorados
OMS	Organização Mundial da Saúde
PCB	Bifenilos Policlorados
POPs	Poluentes Orgânicos Persistentes
PS	Padrão <i>Surrogate</i>
R	Coefficiente de Correlação
S	Desvio Padrão
STP	Substância Tóxicas Persistentes
COT	Carbono Orgânico Total
EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América

## RESUMO

Agrotóxicos organoclorados (OCs) foram extensivamente utilizados no pós-II guerra, tendo seu comércio e distribuição restringidos em vários países em meados da década de 80, inclusive o Brasil, devido seus efeitos toxicológicos. O presente trabalho tem como objetivo geral avaliar a dinâmica ambiental de agrotóxicos OCs, bem como seus impactos na sub-bacia do baixo Jaguaribe - CE. Para tal foram executados os objetivos específicos: Desenvolvimento de protocolo de análise de agrotóxicos em matriz ambiental sólida (sedimentos); Avaliação da distribuição de agrotóxicos OCs no sedimento da sub-bacia do baixo Jaguaribe; Avaliação dos parâmetros governantes na deposição de agrotóxicos OCs, bem como uma avaliação do risco ecológico. As técnicas cromatográficas utilizadas (CG-EM e CG-DCE) demonstraram resultados satisfatórios em relação aos parâmetros de validação analíticos. Os compostos detectados no estudo foram:  $\gamma$ -HCH (Lindano), hexaclorobenzeno, heptacloro, *o,p*-DDE, *p,p*-DDD, *o,p*-DDT e metoxicloro. Os compostos  $\alpha$ -BHC,  $\beta$ -BHC e endossulfan estiveram abaixo do LD e LQ da técnica. Os níveis de OCs variaram de não detectado a 14,84 ng/g em ambiente de domínio fluvial. No estuário, a variação foi de não detectado a 51,89 ng/g. As maiores e menores concentrações respectivamente foram o heptacloro (51,89 ng/g) no estuário e o lindano ( $\gamma$ -HCH) (3,15 ng/g) na porção fluvial. Nas amostras de sedimento superficial da zona estuarina pode se observar as maiores concentrações de OCs em relação à zona fluvial. Níveis semelhantes foram observados em regiões costeiras da China (0,1 - 11,1 ng/g.) em relação à área de estudo (0,41 - 3,45 ng/g). Atividades agrícolas, programas de erradicação de vetores de doenças, lançamento de resíduos industriais e sua natureza físico-química são apontados como principais causas para a presença destes OCs no meio. Houve uma maior tendência à deposição dos  $\gamma$ -HCH (Lindano), heptacloro e *p,p*-DDT associados ao teor de finos (silte+argila) e a fração húmica em ambiente de predomínio fluvial. Em domínio estuarino, os agrotóxicos  $\gamma$ -HCH (Lindano), heptacloro apresentaram a mesma tendência associando-se predominantemente a fração de finos. Os níveis do agrotóxico *p,p*-DDD (2,42 ng/g) detectados nas amostras de sedimento fluvio-estuarino da sub-bacia do baixo Jaguaribe apresentaram um elevado potencial de risco ecológico para a biota, podendo atuar como agente causador de efeitos deletérios para o ecossistema estuarino analisado.

Palavras Chaves: agrotóxicos; estuário; forma de deposição.

## ABSTRACT

Organochlorine pesticides (OCs) have been extensively used in the post-war II, with its trade and distribution restricted in several countries in the mid-80s, including Brazil, because of their toxicological effects. The present study aims at evaluating the environmental dynamics of OCs pesticides, as well as its impact on sub-basin of low Jaguaribe - CE. For this run were the specific objectives: Development of protocol analysis of pesticides in environmental matrix solid (sediment); Assessment of COs distribution of pesticides in the sediment of the sub-basin of low Jaguaribe-CE; Evaluation of parameters governing the deposition of pesticide COs and an assessment of ecological risk. The used chromatographic techniques (GC-MS and GC-ECD) showed satisfactory results with respect to analytical validation parameters. The compounds detected in the study were:  $\gamma$ -HCH (lindane), hexachlorobenzene, heptachlor, *o,p*-DDE, *p,p*-DDD, *o,p*-DDT and methoxychlor. The compounds  $\alpha$ -BHC,  $\beta$ -BHC and endosulfan were below the LD and LQ technique. Levels of COs ranged from not detected to 14,84 ng/g in fluvial environment domain. In the estuary, the change was not detected to 51,89 ng/g. The highest and lowest concentrations were respectively heptachlor (51,89 ng/g) in the estuary and lindane ( $\gamma$ -HCH) (3,15 ng/g) in the river portion. In sediment samples from estuarine zone can be observed the highest concentrations of COs in relation to river area. Similar levels were found in coastal regions of China (0,1-11,1 ng/g.) In relation to the area of study (0,41-3,45 ng/g). Agricultural activities, programs eradication of disease vectors, release of industrial wastes and their physico-chemical nature are cited as the main causes for the presence of these COs in the environment. There was a greater tendency to deposition of  $\gamma$ -HCH (lindane), heptachlor and *p,p*-DDT associated with fines content (clay + silt) and humic fractions in predominantly fluvial environment. Under estuarine area, pesticides  $\gamma$ -HCH (lindane), heptachlor showed the same trend associating predominantly fine fraction. The levels of the pesticide *p,p*-DDD (2,42 ng/g) were detected in sediment samples from the river and estuarine low Jaguaribe showed a high potential ecological risk to biota, which may act as causative agent of harmful effects to the ecosystem estuarine analyzed.

Keywords: pesticides, estuary, shape deposition.

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

## 1. INTRODUÇÃO

O aumento da densidade demográfica global nas últimas décadas acarretou uma crescente demanda por alimentos tornando-se um problema global evidente enfrentado por muitas nações. Neste contexto, a agricultura moderna passou a utilizar diferentes técnicas e insumos com o objetivo de minimizar perdas durante a cadeia produtiva (SANCHES *et al.*, 2003). De acordo com a agência que regula o mercado de agrotóxicos no país (Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA), os índices apontam para uma expansão do mercado brasileiro em relação ao consumo de agrotóxicos no Brasil. Segundo a Associação Brasileira de Saúde Coletiva, na última década, o mercado mundial de agrotóxicos cresceu 93%, enquanto no Brasil o aumento foi de aumentou 190%. Esses índices conferem ao nosso país, pelo terceiro ano consecutivo, o título de maior consumidor de agrotóxicos no mundo (ABRASCO, 2012).

O desenvolvimento agrícola da região Nordeste aliado a uma política de redução tributária em nosso estado favoreceu a proliferação de perímetros irrigados na região do Vale do Jaguaribe no estado do Ceará. O modelo produtivo adotado por essas empresas é fundamentado na utilização de agrotóxicos com o objetivo de reduzir perdas na lavoura (AMARAL, 2007; VEIGA, 2007). Nesse contexto, os agrotóxicos foram introduzidos na agricultura brasileira para o controle de diversas pragas (insetos, fungos, aves, ervas daninhas) que prejudicam a produtividade, buscando um aumento da eficiência econômica (LARA; BATISTA, 1992).

O Ceará aparece no censo agropecuário do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2011) como o quarto estado brasileiro e o primeiro do Nordeste em número de estabelecimentos que utilizam agrotóxicos e está inserido nesse contexto sendo um dos grandes exportadores de culturas de melão, banana, arroz e mamão (EMBRAPA, 2008). A fiscalização de produtos cabe, segundo a lei federal, a secretarias ambientais e de agricultura de cada estado da federação. Os incentivos fiscais concedidos a grandes indústrias aliado a falta de estrutura é refletido com o lançamento indiscriminado de agrotóxicos no meio ambiente tornando-o um problema de saúde pública nacional.

O lançamento de uma grande diversidade de formulações aliado a uma dificuldade histórica em relação à capacitação de laboratórios de análise e recursos humanos tem motivado a busca pelo desenvolvimento de programas de monitoramento eficientes e de baixo custo operacional. Desta forma, estudos que envolvem a interação de agrotóxicos no ambiente, acompanhado do uso de modelos de avaliação de risco ambiental e ecológico se constituem em ferramentas utilizadas no monitoramento de grandes áreas agrícolas no Brasil.

Alguns fatores, tais como as condições precárias de fiscalização em relação ao manejo de agrotóxicos aliada a falta de conhecimento de técnicas de manejo dos agricultores, bem como os riscos à saúde relacionados à exposição incorreta desses produtos, são alguns dos fatores que tem elevado às taxas de intoxicações humanas no Brasil. Segundo a OMS (Organização Mundial da Saúde), cada caso de intoxicação notificado corresponde a 50 outros não registrados (BARRETO, 2006).

O desenvolvimento da indústria de agrotóxicos cresceu bastante trazendo uma diversidade de formulações, de diversas formas de ação (inseticida, herbicida, nematicida, fungicida). Essas substâncias são caracterizadas como verdadeiras “bombas químicas” por apresentarem seus efeitos potencializados para o combate efetivo de diversas formas de pragas, evitando grandes perdas durante a colheita (LARA; BATISTA, 1992). Os efeitos adversos dos agrotóxicos à saúde humana dependem de diversos parâmetros, tais como, propriedades físico-químicas dos compostos, da dosagem absorvida ou ingerida, do tempo de exposição e do metabolismo dos indivíduos (SANCHES *et al.*, 2003; VEIGA, 2007).

A persistência dos agrotóxicos no meio ambiente depende da eficiência de diversos processos, como por exemplo: evaporação; lixiviação; erosão e absorção/adsorção. Outras variáveis ambientais como temperatura, teor de matéria orgânica, pH, umidade e granulometria têm influência direta nas taxas de degradação e mobilidade de agrotóxicos no meio ambiente.

Segundo Sanches *et al.* (2003), os agrotóxicos quando aplicados no solo, podem ser degradados por vias químicas, fotolíticas ou por via biológica. No entanto, as moléculas que apresentam elevada persistência podem permanecer no ambiente sem sofrer alteração em sua estrutura molecular. Essas moléculas podem ser retidas à

partículas associadas ao sedimento (adsorção), sofrer lixiviação contaminando águas superficiais (lagos, baías, estuários, rios e oceanos adjacentes), penetrar as camadas inferiores do solo atingindo o lençol freático (águas subterrâneas), ou ainda serem dispersos por via aérea, através de volatilização, alcançando longas distâncias.

O fenômeno de sorção é atualmente o mecanismo que mais se aplica no entendimento dos processos que regem a dinâmica dos poluentes orgânicos através de matrizes sólidas de origem continental até áreas costeiras adjacentes (estuários e oceanos) (CHI *et al.*, 2004; LIU *et al.*, 2007; CHEN *et al.*, 2009). Os agrotóxicos em geral apresentam baixa solubilidade em fase aquosa e alta lipofilicidade (afinidade por matéria orgânica), classificando-os como contaminantes orgânicos hidrofóbicos (COHs), caracterizados principalmente por apresentarem altos valores de constantes octanol-água ( $K_{ow}$ ) (CHI *et al.*, 2004).

Em análises ambientais é necessário que seja feito a validação do método cromatográfico e a otimização do método de extração a fim de garantir a credibilidade dos métodos utilizados, podendo gerar resultados confiáveis. Atualmente um grande número de procedimentos metodológicos está sendo desenvolvido para avaliação de agrotóxicos em matrizes ambientais (p.ex.: água e sedimento). Entretanto poucos trabalhos dão a devida importância quando o quesito é parâmetros de controle de qualidade metodológicos. O principal problema a respeito da determinação de agrotóxicos, é que existe uma gama de princípios ativos (em torno de 1500), na qual apresentam formas de interação únicas com a composição da matriz ambiental avaliada (sedimento ou água).

Cavalcante *et al.* (2012), reportam um efeito matriz considerável e distinto sob a determinação dos agrotóxicos picloram, metil-paration, atrazina, clorpirifós e cipermetrina (isômeros alfa, beta e gama), em matriz aquosa ambiental oriunda dos estuários dos rios Pacoti e Jaguaribe. Pode ser observado que no caso do picloram, o efeito matriz é atribuído a sua natureza físico-química. Já para os agrotóxicos atrazina, metil-paration, clorpirifós e cipermetrina e seus isômeros, o efeito matriz foi promovido pelos componentes da matriz aquosa (conteúdo de matéria orgânica, fração mineralógica, conteúdo iônico, entre outros). Desta forma, é fundamental aplicação de um rígido controle de qualidade do método cromatográfico e de extração empregados, a

fim de minimizar a probabilidade de obtenção de falsos resultados e conclusões imprecisas.

Apesar do grande aporte de agrotóxicos de reconhecida toxicidade, a grande maioria dos estudos relacionados à qualidade ambiental em áreas agrícolas, está concentrada na região Sul e Sudeste do país deixando uma lacuna na região do semiárido nordestino. Conforme exposto, o estudo tem como objetivo principal avaliar a dinâmica ambiental de agrotóxicos OCs ao longo da sub-bacia do baixo Jaguaribe, na qual é responsável pelo suporte hídrico de grandes perímetros irrigados sendo responsáveis por grande parcela das exportações de fruticultura em nosso país.

## **CAPÍTULO 2**

### **OBJETIVOS**

## **2. OBJETIVOS**

O presente trabalho tem como objetivo geral avaliar a dinâmica ambiental de agrotóxicos organoclorados, bem como seus impactos na sub-bacia do baixo Jaguaribe - CE. Para tal foram executados os seguintes objetivos específicos:

- Desenvolvimento de protocolo de análises de agrotóxicos organoclorados em matrizes ambientais sólidas (sedimento);
  
- Avaliação da distribuição de agrotóxicos OCs no sedimento da sub-bacia do baixo Jaguaribe;
  
- Estudo dos parâmetros governantes que atuam na deposição de agrotóxicos organoclorados na sub-bacia do baixo Jaguaribe;
  
- Avaliação do potencial de risco ecológico na sub-bacia do baixo Jaguaribe.

# CAPÍTULO 3

## CONSIDERAÇÕES INICIAIS

### 3. CONSIDERAÇÕES INICIAIS

#### 3.1 Agrotóxicos Organoclorados (OCs)

##### 3.1.1 Propriedades físico-químicas e distribuição no meio ambiente

Segundo a Lei 7.802 de Julho de 1989 da constituição federal do Brasil, Agrotóxicos são definidos como: “*Produtos, agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e 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 ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos*”.

Os agrotóxicos também podem ser classificados por grupos de acordo com sua natureza química, p.ex.: organoclorados, organofosforados, carbamatos, piretróides entre outros. Os compostos OCs estão inclusos na Convenção de Estocolmo dentro dos chamados poluentes orgânicos persistentes (POPs), compostos que possuem como características alta resistência à degradação, seja ela por via biológica, química ou fotolítica. A mobilidade de agrotóxicos OCs entre os compartimentos ambientais é governada por sua natureza físico-química (Tabela 1). Os agrotóxicos OCs apresentam pelo menos um anel aromático e vários átomos de cloro agregados a sua estrutura molecular, o que lhes conferem propriedades peculiares como alta persistência no ambiente devido a baixos índices de solubilidade em água e alta lipossolubilidade, acarretando em uma tendência a magnificação trófica em cadeias ecológicas (RITTER *et al.*,1995).

Tabela 1. Propriedades físico-químicas dos agrotóxicos organoclorados estudados.

Agrotóxicos	Massa (g/mol)	Kow (pH7-20°C)	Koc (mL/g)	Solubilidade mg.l <sup>-1</sup> (H <sub>2</sub> O 20°C)	Meia Vida no Solo (t <sub>1/2</sub> ) dias	Toxicidade
<i>o,p</i> -DDT	354,49	8,13x10 <sup>6</sup>	151000	0,006	6200	Provável Causador de câncer
<i>p,p</i> -DDD	320,05	-	-	-	-	Provável Causador de câncer
<i>o,p</i> -DDE	318,03	-	-	-	-	Provável Causador de câncer
Dieldrin	380,91	5,01x10 <sup>3</sup>	12000	0,14	1400	Provável Causador de câncer
Endossulfan	406,93	5,62x10 <sup>4</sup>	11500	0,32	50	Elevado Potencial Carcinogênico
Endrin	380,91	1,58x10 <sup>3</sup>	10000	0,24	4300	Elevado Potencial Carcinogênico
Aldrin	364,9	3,16x10 <sup>6</sup>	17500	0,027	28	Provável Causador de câncer
Heptacloro	373,32	2,75x10 <sup>5</sup>	24000	0,056	285	Provável Causador de câncer
Heaxaclorobenzeno	284,80	8,51x10 <sup>3</sup>	50000	0,0047	2000	Provável Causador de câncer
Metoxicloro	345,65	6,76x10 <sup>5</sup>	80000	0,1	120	-

Fonte: IUPAC, 2011.

### 3.1.2 Legislação referente aos usos dos agrotóxicos organoclorados no Brasil e no Mundo

É comum encontrarmos dados na literatura que afirmem que os agrotóxicos OCs possuem restrições quanto a sua produção e comercialização sendo até em muitos casos banidos em nosso território (ALMEIDA *et al.*, 2007). A primeira providência tomada a nível mundial para a eliminação dessa classe de substâncias foi resultado da Convenção de Estocolmo, realizada em 2001 na Suécia. Este documento nomeou os compostos: aldrin, endrin, dieldrin, clordano, *o,p*-DDT, toxafeno, mirex, heptacloro, hexaclorobenzeno, PCBs, dioxinas e furanos como “os doze sujos”, ou Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) (ALMEIDA *et al.*, 2007). Com essa restrição, tornaram-nos obsoletos no Brasil tendo seu comércio e distribuição vetados, estando muitas vezes armazenados em galpões em propriedades rurais sem um destino final apropriado, acarretando em um problema de saúde pública.

Recentemente, através do projeto implantado pelo Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (UNEP) denominado “Avaliação Regional das Substâncias Tóxicas Persistentes”, financiado pelo “*Global Environment Facility-GEF*”, a situação dos POPs foi reavaliada em todo o mundo. O projeto dividiu o globo em 12 regiões geográficas com o objetivo de gerar uma avaliação, em cada região, dos danos e ameaças causadas por estas substâncias, identificando aquelas mais importantes e preocupantes regionalmente, bem como as prioridades de ações de intervenção e de minimização dos impactos previstos pelas características regionais.

O documento da América do Sul foi resultado de um trabalho multidisciplinar que abrangeu oito países: Brasil, Argentina, Paraguai, Uruguai, Chile, Bolívia, Peru e Equador. As Substâncias Tóxicas Persistentes (STP), selecionadas pelo grupo técnico da América do Sul, separou em três grupos: agrotóxicos, compostos industriais e subprodutos não intencionais. Esta separação atendeu à normatização proposta no documento *Regionally Based Assessment of Persistent Toxic Substances - Eastern and Western South America Regional Report* (BARRA, 2005). Dentre os compostos industriais estão as bifenilas policloradas (PCBs), dioxinas e furanos, além do hexaclorobenzeno que também está incluído no grupo dos agrotóxicos. Finalmente, no grupo dos agrotóxicos OCs estão presentes os compostos de maior preocupação por parte do grupo da América do Sul: aldrin, dieldrin, endrin, *o,p*-DDT e seus metabólitos

(*o,p*-DDE e *p,p*-DDD), hexaclorocicloexanos ( $\alpha$ - HCH,  $\beta$ -HCH,  $\gamma$ -HCH e  $\delta$ -HCH), endossulfan, heptacloro de clordano.

No Brasil, a primeira portaria que regulamentou o uso destes compostos foi a Portaria n° 10/SNVS de 08/03/1985. Nela é atribuída à Divisão Nacional de Vigilância Sanitária de Alimentos (DINAL), a elaboração da relação de substâncias com ação tóxica sobre animais ou plantas, cujo registro pode ser autorizado no Brasil, em atividades agrícolas e em produtos domissanitários (saneantes destinados ao uso domiciliar).

Já a Portaria n° 329/MA de 02/07/1985, proíbe em todo o território nacional, a comercialização uso e a distribuição dos agrotóxicos OCs, destinados à agropecuária (dentre outros: aldrin, HCH, *o,p*-DDT, dodecacloro, endrin, heptacloro, lindano, endossulfan e pentaclorofenol). No entanto, esta mesma portaria permite exceções como para o uso de iscas formicidas à base de aldrin e dodecacloro, o uso de cupinícidas à base de aldrin para atividades manejo florestal, o uso em campanhas de saúde pública de combate a vetores de agentes etiológicos de moléstias e o uso emergencial na agricultura, a critério da Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária do Ministério da Agricultura - SNAD. Em 1988, a Portaria n° 153 de 7/7/1988 alterou a Portaria 329 e autorizou a comercialização, o uso e a distribuição destes compostos, em caráter emergencial na agricultura, a critério da SNAD, além do uso e da distribuição quando destinados exclusivamente à preservação de madeiras, em conformidade com as normas a serem estabelecidas pelo Instituto Brasileiro do Desenvolvimento Florestal - IBDF.

A portaria do Ministério da Saúde (Portaria n° 11/SVS-MS DE 08/01/1998) exclui algumas substâncias da relação de substâncias com ação tóxica sobre animais ou plantas, cujo registro pode ser autorizado no Brasil como produtos domissanitários segundo a Portaria n° 329 de 1985. Atualmente, os únicos agrotóxicos clorados caracterizados como substâncias tóxicas permanentes e ainda com uso regulamentado no Brasil, são aqueles utilizados para a preservação de madeira (ALMEIDA *et al.*, 2007), no entanto o heptacloro teve seu uso proibido no país em 30/12/04 após o cancelamento pelo IBAMA dos registros dos produtos à base desse ingrediente ativo (publicado em 30/12/04, seção 3, p. 140) (IBAMA, 2003).

### 3.1.3 Efeitos Carcinogênicos causados por agrotóxicos OCs

A Agência Internacional de Pesquisa de Câncer - IARC (*International Agency Research on Cancer*) classifica as substâncias segundo o potencial carcinogênico, conforme Tabela 2.

Tabela 2. Classificação das substâncias segundo a carcinogenicidade.

Grupo	Caracterização
I	Potencial carcinogênico para humanos
II	IIA Provável carcinogênico para humanos
	IIB Possivelmente carcinogênico para humanos
III	Não classificado quanto à carcinogenicidade em humanos
IV	Provavelmente não carcinogênico para humanos

Fonte: adaptado de IARC (2012).

De acordo com a Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC, 2012), os hexaclorociclohexanos foram classificados como substâncias possivelmente carcinogênicas para o homem e estão divididas em quatro grupos, estando os agrotóxicos OCs HCH-técnico e  $\alpha$ -HCH inseridos no subgrupo IIB (possivelmente carcinogênico para humanos apresentando evidências suficientes de carcinogenicidade para fauna). O composto dioxina 2,3,7,8-TCDD está inserida no Grupo I como substância com potencial elevado cancerígeno.

A classificação de potencial cancerígeno da Agência de Proteção Ambiental Norte Americana (EPA, 2012) apresenta semelhança com os parâmetros seguidos pela IARC, conforme pode ser evidenciada pela Tabela 3. Segundo (EPA, 2012), o HCH grau técnico, *o,p*-DDT, *o,p*-DDE e *p,p*-DDD e seus metabólitos são classificados como prováveis carcinógenos humano (Grupo B2). O enquadramento da substância na categoria B2 significa que ela foi testada apresentando suficiente evidência de carcinogenicidade em animais, e inadequada, sem informação ou negativa evidência de carcinogenicidade em humanos.

Tabela 3. Classificação das substâncias segundo a carcinogenicidade.

Grupo	Caracterização
<b>A</b>	Carcinógeno humano
<b>B</b>	B1 Provável carcinógeno humano (com limitada evidência humana)
	B2 Possivelmente carcinogênico para humanos (com suficiente evidência em animais e inadequada ou nenhuma evidência em humanos)
<b>C</b>	Possível carcinógeno humano
<b>D</b>	Não classificável quanto à carcinogenicidade humana
<b>E</b>	Evidência de não carcinogenicidade humana

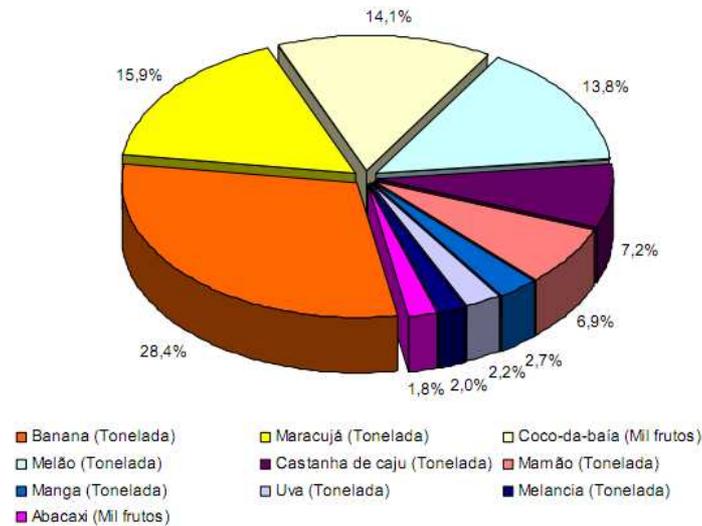
Fonte: adaptado de EPA (2012).

### 3.1.4 Influência da agricultura no aporte de agrotóxicos no semiárido cearense

A expansão da agricultura irrigada no semiárido cearense, em especial no perímetro irrigado Jaguaribe - Apodi, vem conseguindo uma posição de destaque no cenário econômico regional e nacional com a fruticultura, obtendo resultados expressivos nos índices de exportação em 2010 (IPECE, 2011). No mesmo período, a produção de frutas no Ceará apresentou um crescimento de 0,66% em relação a 2009, alcançando um volume de 1.061.305 toneladas. A banana, com 445.169 toneladas, representou a maior participação na produção de frutas em 2010, representando 41,9% do todo. Em seguida vem o maracujá, cuja produção representa 15,1% da produção de frutas do estado, e o melão com 14,4% (Figura 1).

A problemática do uso de agrotóxicos em áreas destinadas ao agronegócio já ganhou destaque na mídia nacional e internacional, revelando a profundidade da questão. A produção de frutas tropicais (banana, melão, abacaxi, melancia) e outras culturas, como milho e soja, concentram grande parte da área de produção do perímetro irrigado Jaguaribe - Apodi, dominada por várias empresas, com uso intensivo de agrotóxicos, implicando em impactos ambientais na região e afetando diretamente a saúde da população local. A pulverização dos agrotóxicos para controle de pragas, seja por via terrestre ou aérea, tem sido motivo de muita preocupação de comunidades próximas fazendo emergir movimentos sociais de combate a este modelo de produção agrícola na região do Baixo Jaguaribe.

Figura 1. Participação no valor bruto da produção da fruticultura no ano de 2010 no Ceará.



Fonte: IPECE, 2011.

A comunidade de Macacos (Limoeiro do Norte) vem sofrendo com diversas enfermidades nos últimos anos. A proximidade da comunidade com uma grande fazenda de cultivo de melão de uma empresa multinacional instalada no entorno é apontada como indício dos efeitos causados através da contaminação por agrotóxicos. Outros relatos como fortes dores de cabeça, tontura e vômitos são frequentes nos habitantes expostos diariamente a esses compostos (FREITAS, 2010).

Este cenário também pode ser observado em outras localidades da região do perímetro irrigado como Cabeça Preta e Tomé (Município de Limoeiro do Norte-CE), Lagoinha, Lagoa da Casca e Cercado do Meio (Município de Quixeré-CE). No entorno do distrito de Tomé situa-se uma área cercada por plantações de banana e de melão. Um dos modos de aspersão de agrotóxicos no perímetro irrigado se dá por via aérea (aviões) o que possibilita alcançar grandes áreas em um espaço de tempo reduzido. Em contrapartida, uma maior quantidade de agrotóxicos é lançada atingindo diretamente residências e animais. O solo e sedimento também são afetados por agrotóxicos sendo carregados diretamente para reservatórios de águas superficiais (lixiviação) e subterrâneas (infiltração) (FREITAS, 2010).

Um fato importante refere-se à gestão da qualidade das águas subterrâneas da Chapada do Apodi. O Aquífero Jandaíra, a segunda maior reserva de água subterrânea do estado do Ceará, vem sendo contaminada por resíduos de agrotóxicos. De acordo com um relatório feito pelo Núcleo TRAMAS - UFC (Trabalho, Meio

Ambiente e Saúde para a Sustentabilidade), 46 amostras de água para consumo humano foram analisadas e em todas foram encontrados diversas classes de princípios ativos de agrotóxicos, estando alguns com registro irregular no País.

### 3.1.5 Dinâmica de contaminantes organoclorados (OCs) em ambientes flúvio-estuarino

Um agrotóxico ideal seria aquela substância com alto poder de eficácia no controle de determinada praga e de fácil degradação (baixa persistência), uma vez expostos as condições do ambiente não vindo a ocasionar danos à biota (JÚNIOR *et al.*, 2009). Diante do exposto e motivado pela escassez de estudos relacionados ao tema, duas grandes vertentes norteiam os rumos da comunidade científica: Investigar os parâmetros governantes que regem a interação sedimento-agrotóxico, bem como sua influência na eficácia de atuação ao controle alvo. Por se tratar de uma substância exógena ao meio, procura-se também observar as interações físico-químicas existentes nos processos, existentes no ambiente quanto à relação agrotóxico-sedimento de tal modo a minimizar os eventuais efeitos negativos que sua presença possa causar à biota (ROCHA, 2011).

Os agrotóxicos sofrem processos de sorção (adsorção/absorção), bem como dessorção em frações específicas do ambiente e sua dispersão se dá através dos diversos compartimentos ambientais (fase líquida, sólida e gasosa). Uma vez no ambiente aquático, os agrotóxicos OCs interagem preferencialmente com o conteúdo orgânico que compõem a matriz sedimentar. A natureza dessas interações dependerá das propriedades dos agrotóxicos OCs (especialmente  $K_{ow}$ ,  $K_{oc}$  e Solubilidade) e das características do sedimento (teor de matéria orgânica, composição argilo - mineral, frações húmicas, entre outros). O agrotóxico associado ao material particulado em suspensão ou dissolvido na zona fluvial, eventualmente sofrerá deposição estando associado ao sedimento quando alcançar a zona estuarina. Nesse estágio, o contaminante poderá ser remobilizado para a fração aquosa mediante alterações das condições ambientais, absorvido por organismos superiores, ou ainda sofrer processos de degradação por micro-organismos originando metabólitos (PURNOMO *et al.*, 2011).

Segundo Golterman (1983) sedimento é um termo geral que serve para descrever tanto material em suspensão como depositado em um corpo hídrico. O sedimento possui uma importância ecológica grandiosa por servir de *habitat* para

insetos e moluscos que, normalmente, são consumidos pelos peixes, atuando também como reservatório para contaminantes no ambiente aquático. Atua como veículo transportador de várias classes de contaminantes ao longo de uma bacia hidrográfica. Substâncias hidrofóbicas apresentam uma baixa afinidade com a água, tendo então alta afinidade a fração em lipídica (gorduras), com isto apresentam uma forte tendência a sorver-se à fração apolar da matéria orgânica em solos e sedimentos.

### *3.1.6 Importância dos Geosorventes e sua relação com os COHs no ambiente*

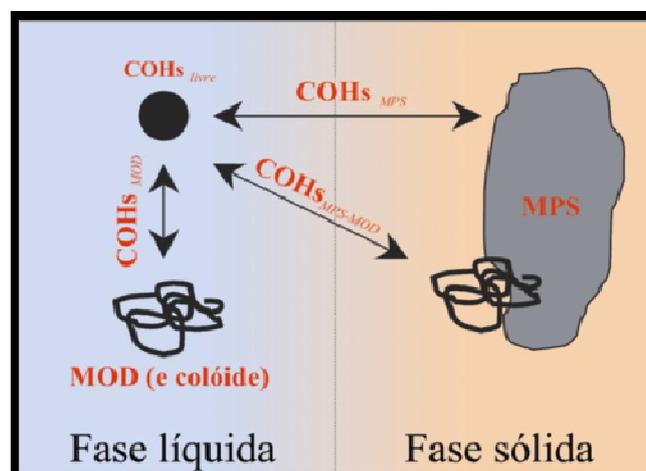
Geosorventes são definidos como material que apresentam elevada composição carbonácea, com predominância de sítios ativos (poros) em sua superfície, regendo os processos de transporte e deposição de substâncias consideradas contaminantes. No meio ambiente têm como exemplos a composição textural da matriz sedimentar (solo, sedimento e material em suspensão) encontrada no ambiente aquático, possuindo a característica de reter (adsorver) elementos e substâncias químicas (MECHLINSKA *et al.*, 2009). A comunidade científica têm concentrado seus esforços na busca pela compreensão da composição dos geosorventes, juntamente com os parâmetros que regem a dinâmica e eventual deposição deste material em estudos de avaliação da qualidade de ecossistemas que compõem a interface continente-oceano (LICK, 2009).

As bacias hidrográficas, em especial os rios que as compõem, são importantes vias de dispersão de contaminantes orgânicos e inorgânicos, oriundos de atividades antrópicas, para as regiões estuarinas e oceanos adjacentes. A maioria dos estudos levantam questionamentos acerca da certeza dos processos e mecanismos envolvidos na relação de contaminantes orgânicos com os geosorventes nos ambientes aquáticos. No entanto, um importante mecanismo envolvido nestes processos é a partição entre as fases sólida-aquosa (LICK, 2009). O fenômeno da “partição” é um conjunto de processos em uma situação de equilíbrio nos quais resultam na distribuição de COHs na interface particulada-dissolvida, na qual pode ser composta pelos geosorventes ou por outros materiais com elevada capacidade de adsorção (EHLERS, 2006). Desta forma, em ambientes aquáticos, tal como em zonas estuarinas, os COHs devem estar livres (dissolvidos na água), ligados à matéria orgânica dissolvida ou adsorvida ao material particulado suspenso do sedimento em equilíbrio (Figura 2) (TREMBLAY, 2005). Outra possibilidade que pode ocorrer em zonas estuarinas é o

processo de dessorção, ou seja, a saída dos COHs para a fração aquosa oriundo da matéria orgânica dissolvida ou material particulado suspenso (LICK, 2009). Os processos químicos existentes em zonas estuarinas geralmente se encontram em equilíbrio, porém sempre a procura do restabelecimento de outros estados de equilíbrio mais favoráveis (LICK, 2009). Desta forma, verifica-se um constante estado de competição entre os componentes dos ambientes aquáticos por contaminantes, ocasionando o restabelecimento de novos estados de equilíbrio (WEBER, 2001). As alterações físico-químicas e hidrodinâmicas são comuns ao longo do percurso continente-oceano, especialmente em zonas estuarinas, que favorecem a formação de outros estados de equilíbrio pela liberação ou captura de COHs. Além disso, uma grande competição ocorre, sendo esse fator fundamental para o destino de contaminantes entre o estuário e o oceano adjacente (BAUDO, 1990).

A adsorção dos COHs pelo MPS (material particulado em suspensão) é um processo que retarda a mobilidade de contaminantes, uma vez que, alcançando o estuário poderá vir a sofrer processos deposicionais. Esse mecanismo é responsável por tornar os sedimentos estuarinos o destino final da maioria dos contaminantes lançados em zonas costeiras (BAUDO, 1990). Um estado intermediário de equilíbrio também pode ocorrer, os COHs pode se ligar a MOD ou colóides, os quais podem em seguida se ligar a MPS, e o futuro desse contaminante será incerto, uma vez que dependerá das mudanças físico-químicas e hidrodinâmicas, bem como da hidroquímica do ambiente, e claro dos seus processos consequentes das alterações ambientais (BAUDO, 1990; TREMBLAY, 2005).

Figura 2. Representação do equilíbrio dos COHs entre as componentes ambientais nos ambientes aquáticos.



Fonte: Adaptado de Tremblay *et al.* (2005).

O sedimento de fundo presente nos ambientes aquáticos é composto principalmente por duas frações: a fração inorgânica e a orgânica, as quais interagem de forma diferente com os COHs. Especificamente em relação à sorção de COHs pelo geosorvente em ambientes aquáticos, a parte orgânica se divide em material condensado e amorfo, os quais são compostos por componentes de origem e processos diferenciados no ambiente, tendo em comum a capacidade de sorção.

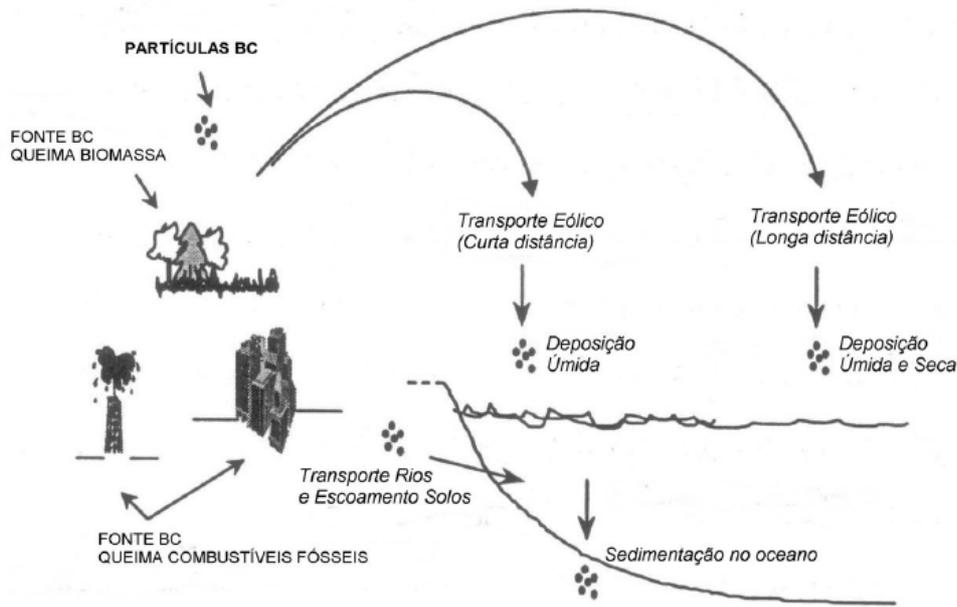
### 3.1.7 Composição da Matriz Sedimentar

#### 3.1.7.1 Black Carbon

*Black Carbon* (BC) é definido como resíduos oriundos de processos de combustão incompleta da queima de biomassa e combustíveis fósseis (material altamente compacto), como por exemplo, fuligem de carbono grafitizado proveniente de rochas sedimentares (LUZ *et al.*, 2007). Essa fração carbonácea encontrada no sedimento representa uma fração significativa de carbono orgânico total (1 – 20%) (DICKENS *et al.*, 2004), sendo definidos como um grupo de compostos de natureza orgânica, sendo exclusivamente de origem terrestre, existindo relatos na literatura da presença desse material também em compartimentos marinhos (EGLINGTON *et al.*, 2003).

BC pode ser sintetizado de forma inerte e ser distribuída universalmente através dos ciclos hidrológico, eólico e terrestre através de duas rotas principais: Condensação de partículas voláteis grafitizadas (fuligem) ou pela formação de resíduos sólidos de carbonização direta de biomassa (carvão vegetal) (EGLINGTON *et al.*, 2003).

Figura 3. Dispersão de *Black Carbon* (BC) no ambiente.

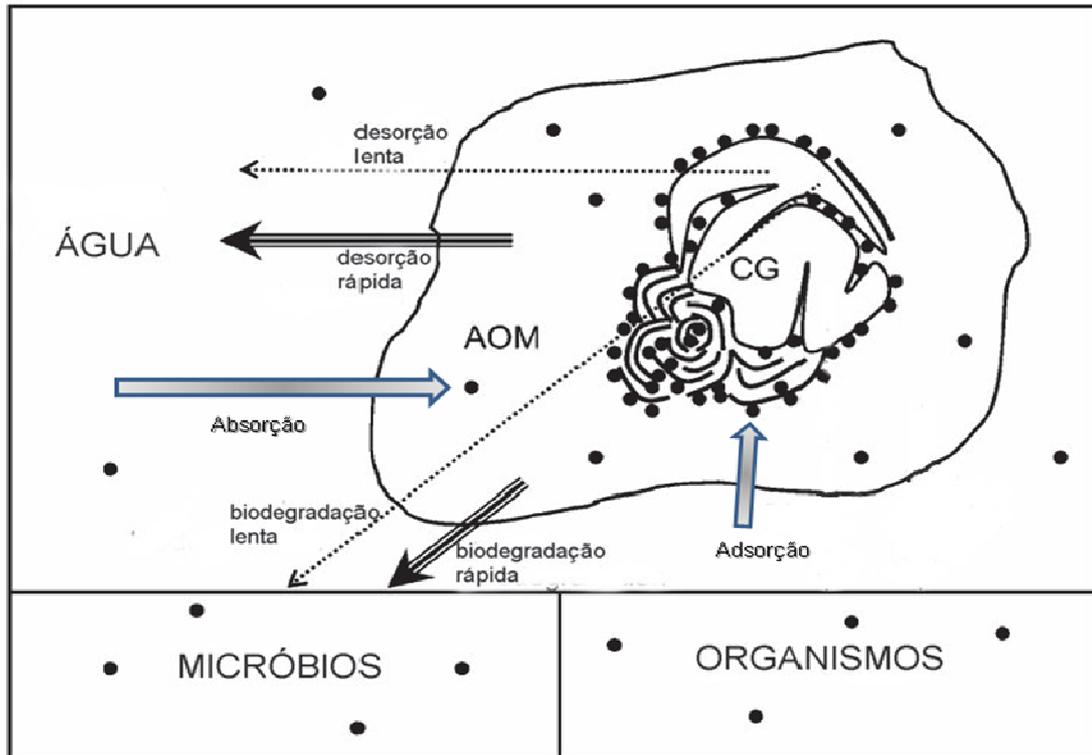


Fonte: Accardi-Dey, (2002).

Os parâmetros que governam a dispersão do BC no meio são: o tamanho das partículas, processos de deposição e reatividade (MASIELLO, 2004). Partículas maiores tendem a se depositar a pequenas distâncias da fonte, enquanto que partículas menores tendem a ficar retidas no ar e na água por mais tempo podendo ser carregadas por longas distâncias. Uma vez atingindo áreas costeiras, o material será preservado no aporte sedimentar (ACCARDI-DEY, 2002) podendo vir a tornar-se disponível na coluna d'água através de processos de ressuspensão (MITRA *et al.*, 2002) (Figura 3).

A sorção de contaminantes orgânicos (p.ex.: HPAs, PCBs e OCs) em matrizes sedimentares segue um modelo de dupla sorção (CORNELISSEN *et al.*, 2005). Nesse modelo, a interação da matéria orgânica (MO) com o contaminante no meio é regida sob aspectos: Uma absorção, não competitiva, com a fração amorfa (MOA); e um fenômeno de adsorção (superfície), onde haverá uma maior competição pelos sítios adsorventes, surgindo assim o conceito “geosorventes carbonáceos” (GC) (Figura 4).

Figura 4. Sorção de contaminantes nos domínios da MO, onde GC representa os geosorventes carbonáceos e MOA representa a fração amorfa da MO.



Fonte: Cornelissen *et al.*, 2005, modificado.

Devido a esses fenômenos de interação com a fração BC que compõem a MO, várias POPs que possuem reconhecida toxicidade ambiental, estando nesse patamar incluso compostos OCs (agrotóxicos, PCBs, dibenzo-p-dioxinas policloradas, PBDEs entre outros), estarão associados ao sedimento tornando-se susceptíveis a processos de dispersão/retenção em zonas costeiras (KOELMANS *et al.*, 2006).

### 3.1.7.2 Composição da fração orgânica do sedimento

Um dos fatores importantes na adsorção de agrotóxicos é a quantidade de MO encontrada nos sedimentos. Os sedimentos estuarinos possuem características físicas distintas (textura e tamanho do grão) bem como diferentes concentrações e composição de MO, responsáveis pela retenção desses contaminantes no assoalho estuarino (ALVES, 2005).

A disponibilização de um poluente adsorvido na superfície do sedimento para o meio aquoso é também regida pela competição existente entre moléculas nas amostras. Esse fato ocorre devido à complexidade, do ponto de vista analítico, que amostras ambientais possuem devido a grande quantidade de “compostos interferentes” em sua composição. Granulometria, estrutura molecular, polaridade, parâmetros físico-

químicos do contaminante, bem como a forma e a presença de grupos funcionais do geosorvente governam esse tipo de competição contaminante-partícula (CHEN *et al.*, 2000).

Os agrotóxicos retidos não ficam necessariamente fixados permanentemente aos sedimentos, podendo ser reciclados pela ação de agentes biológicos e químicos. A biodisponibilidade de um contaminante depende de múltiplos fatores, entre os quais a cinética de sorção e as características do sedimento (ALVES, 2005).

### 3.1.8 Importância de regiões estuarinas

Estuário é um termo advindo da palavra latina *aestuarium*, a qual significa pântano ou canal, que por sua vez, é derivada da palavra *aestum*, que significa maré, ou movimento das ondas (LEÃO, 2004). Estuário pode ser definido ainda como um ambiente que é constituído por um corpo d'água costeiro semifechado, que apresenta uma conexão livre com o mar aberto, e no qual a água do mar é mensuravelmente diluída pela água doce derivada da drenagem continental (LEÃO, 2004).

Os estuários são ecossistemas fundamentais na manutenção dos estoques pesqueiros de regiões tropicais e subtropicais, servindo de berçário para muitas espécies que constituem a base da economia de muitas comunidades que dela dependem. Outro papel de destaque exercido nesses ambientes é o aporte de matéria orgânica (MO) para águas adjacentes, funcionando como uma espécie de “transformador” de nutrientes em MO que é exportado para regiões costeiras (LEÃO, 2004).

Ao longo da história, as civilizações se desenvolveram em áreas estuarinas, devido sua importância econômica e militar. O crescimento da atividade econômica em estuários é explicado por sua elevada produtividade biológica bem como na implantação de áreas portuárias caracterizando-se como uma importante via de acesso para o interior do continente. Com o desenvolvimento das cidades, o aporte de contaminantes de várias classes químicas para essas áreas também sofreu um aumento representativo (MIRANDA *et al.*, 2002).

Os sedimentos encontrados em zonas estuarinas possuem diversas origens como da plataforma continental, de bacias de drenagem, de erosão das margens, do vale fluvial, da atividade biológica e de poluentes (aporte antrópico). Processos

hidrodinâmicos (mares e salinidade) aliados a variáveis meteorológicas (ventos, luminosidade, pluviosidade e umidade) são parâmetros que governam a dinâmica sedimentar em estuários (MIRANDA *et al.*, 2002).

Os estuários do semiárido nordestino sofrem diversos tipos de impactos ambientais como barramentos, dragagens, atividades como carcinicultura entre outros. Com o desenvolvimento do agronegócio vivido pela região Nordeste nos últimos anos, grandes quantidades de insumos agrícolas (agrotóxicos e fertilizantes) têm entrado nestes ambientes (FREITAS, 2010).

Os estuários são reservatórios de efluentes domésticos e industriais, bem como *runoff* urbano e agrícola que introduzem uma grande quantidade de compostos químicos, considerados contaminantes ambientais. Um dos principais destinos e subsequentes fontes de agrotóxicos para outros compartimentos ambientais são os sedimentos. Os agrotóxicos em geral distribuem-se entre a fração sólida e líquida nos ambientes aquáticos, essa característica é fundamental quanto ao destino do contaminante no ambiente, bem como na sua disponibilidade para a biota. Agrotóxicos que possuem muita interação com o MPS em zonas fluviais, provavelmente serão retidos na zona estuarina, enquanto os que possuem pouca interação com o MPS, permanecerão dissolvidos em solução, podendo ser carreados até áreas oceânicas adjacentes (LIMA, 2011). Entretanto, agrotóxicos intermediários, em termos de ligação com o MPS, têm o seu destino incertos, uma vez que vários equilíbrios entre a zona fluvial e estuarina podem ocorrer.

As baixas taxas hidrodinâmica de ambientes estuarinos favorecem a deposição sedimentar de material granulométrico fino (argila e silte). Associado às partículas finas, ocorre à deposição de MO que, atuando junto ao fenômeno de saturação da água de solo de mangue, causando depleção da concentração de oxigênio (SOUZA *et al.*, 2008). A MO armazenada confere a este ecossistema um papel importante na produção de recursos, uma vez que os estuários podem desempenhar um papel de enriquecimento de águas marinhas por exportação. Devido a esta característica, os estuários atuam como reservatório de várias classes de contaminantes (PETERS *et al.*, 1997).

As zonas estuarinas são caracterizadas por serem áreas muito sensíveis onde é encontrada uma complexa rede de inter-relações de natureza físico-química, biológica

e geológica. O aporte de contaminantes de forma pontual e difusa causa à contaminação dos compartimentos ambientais (água, ar e sedimento) causando diminuição dos recursos pesqueiros, redução da balneabilidade do local gerando problemas de saúde pública (MIRANDA *et al.*, 2002).

Estes ecossistemas servem de abrigo, local de alimentação, reprodução e crescimento para organismos cujo ciclo vital desenvolve-se em seus domínios. A localização geográfica favorável, concentração de nutrientes e elementos dissolvidos, bem como a constante renovação das águas, constituem um ambiente propício para o desenvolvimento da fauna e flora (MIRANDA *et al.*, 2002).

Assim, em função da alta densidade populacional de organismos, os estuários desempenham papel fundamental na manutenção da vida aos sistemas costeiros, à porção terrestre adjacente e às regiões oceânicas, principalmente em locais como a costa nordestina brasileira. Esta recebe a influência da Corrente Sul Equatorial, de caráter oligotrófico (pobre em nutrientes), e cuja ação dos ventos alísios impede a ocorrência de ressurgências costeiras, sendo os estuários e regiões costeiras responsáveis pela produtividade, devido à drenagem continental e regeneração bêntica (BRANDINI *et al.*, 1997).

A necessidade de aproximar-se dos recursos levou à ocupação destas áreas, com conseqüente pressão antrópica ao ambiente, que ocorre na forma de construção de vilas, implicando na derrubada da vegetação para construção e utilização do espaço físico; formação de centros urbanos às margens dos estuários, com o lançamento de efluente e eventual comprometimento da qualidade da água, e na produção de resíduos industriais, que promovem a degradação mesmo em grandes distâncias, devido ao carreamento dos poluentes à jusante dos rios. De igual maneira, a implantação de atividades portuárias em estuários ou nas proximidades destes exercem alterações na hidrodinâmica da região, com efeito, na estrutura das comunidades biológicas (BRANDINI *et al.*, 1997).

### 3.1.9 Estudos do impacto de agrotóxicos organoclorados no Ceará e no Brasil

Mesmo diante de um cenário global de sérias restrições, a utilização de agrotóxicos OCs em solos cearenses sempre foi motivo de preocupação. Araújo *et al.* (1986) relataram em seu estudo a presença de resíduos de agrotóxicos OCs em amostras de leite bovino no estado do Ceará. O estudo apontou, dentre outros compostos, a presença de *o,p*-DDT e seu principal metabólito (*o,p*-DDE), ambos com elevada toxicidade no ambiente. Belfort *et al.* (2004) determinaram resíduos de OCs em hortaliças produzidas na serra da Ibiapaba-CE e comercializadas na cidade de Teresina-PI. No estudo foram encontradas concentrações de Aldrin e BHC acima do tolerável pela ANVISA (0,10 µg/g), bem como a presença dos agrotóxicos endossulfan e lindano em várias amostras analisadas.

Meyer *et al.* (2003) levantaram a hipótese de agrotóxicos OCs terem sido os responsáveis pela elevada incidência de câncer em trabalhadores da zona rural da região serrana do Rio de Janeiro. Já Vieira *et al.* (2001) detectaram resíduos de DDT e seus metabólitos no solo de áreas consideradas endêmicas de leishmaniose no Rio de Janeiro. Os níveis encontrados foram superiores a 210 ng/g, mesmo após uma década de sua aplicação.

Da Silva *et al.* (2003) relataram em seu estudo baixas concentrações de agrotóxicos OCs e PCBs em peixes coletados na Baía de Guanabara em 1999. O mesmo cenário foi observado por Caldas *et al.*, (1999) quando baixas concentrações de OCs foram encontrados na água, sedimentos e peixes no Lago Paranoá em Brasília-DF. O DDT e seus metabólitos apresentaram a maior concentração média alcançando níveis de 25,8 ng/g em peixes.

Em algumas regiões da Amazônia, O DDT também foi empregado com o objetivo de combater os vetores de doenças como a malária e a leishmaniose. Torres *et al.* (2002) verificaram a presença de DDT, DDD e DDE em amostras de solo, sedimentos e peixes da Amazônia, chegando a atingir para o DDT uma concentração em torno de 0,05 ng/g. No estado do Mato Grosso, a estocagem irregular de DDT causou a contaminação do solo e do lençol freático sendo detectados níveis em torno de 180 µg/g nas amostras analisadas (DALLA VILLA *et al.*, 2006).

# **CAPÍTULO 4**

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

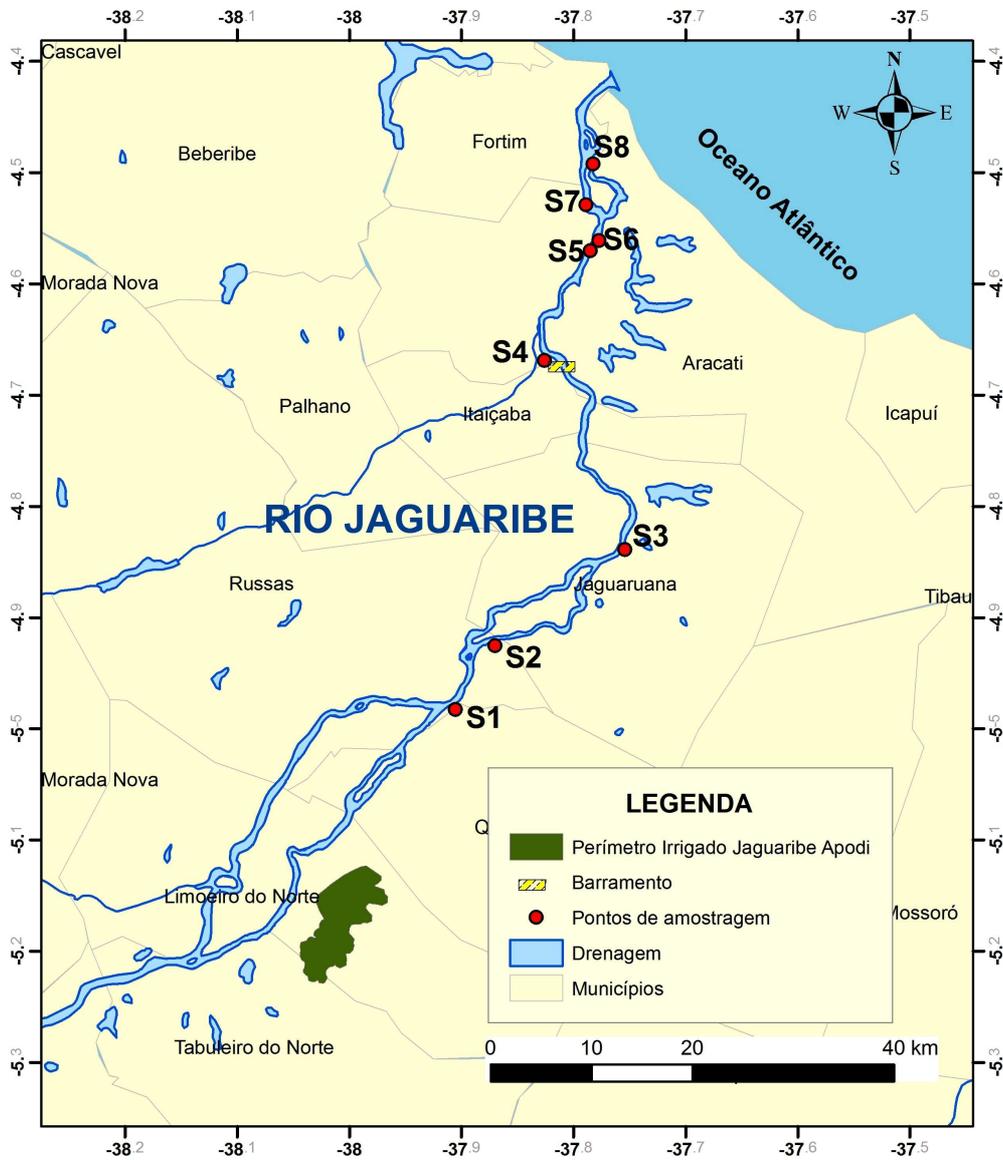
### 4.1 Área de estudo

O rio Jaguaribe (*jaguar-y-pe* que significa “rio das onças” em tupi-guarani) é o maior curso d’água que compõem a bacia hidrográfica do Jaguaribe. Possui uma extensão total de 610 km sendo o maior curso d’água do estado. A bacia do Jaguaribe ocupa uma área de aproximadamente 51,9% do território cearense (75.669 km<sup>2</sup>) entre as coordenadas 4° 30’ e 7° 45’ de latitude Sul e 37° 30’ e 41° 00’ de longitude Oeste. Sua nascente está localizada na serra da Joanhina no município de Tauá, passando a receber o nome de Jaguaribe a 4 km de distância da cidade de Tauá, na confluência dos rios Carrapateira e Trici, desaguando no Oceano Atlântico no município de Fortim. Devido sua grande oferta hídrica disponibilizada para a população sua bacia é considerada uma das mais importantes em termos socioeconômicos do estado do Ceará.

A bacia hidrográfica do rio Jaguaribe é dividida em cinco sub-bacias segundo dados da Companhia de Gerenciamento de Recursos Hídricos (COGERH). São elas: Alto Jaguaribe (16%), Médio Jaguaribe (7%), Baixo Jaguaribe (4%), Rio Salgado (9%) e Rio Banabuiú (13%).

A zona de estuário do rio Jaguaribe (CE) (Figura 5) possui seu limite inferior no município de Fortim, e o limite superior no município de Itaiçaba. A partir da capital sede do estado, Fortaleza, percorreu-se uma distância aproximada de 160 km, em relação ao município de Aracati, maior cidade da região.

Figura 5. Mapa de localização dos pontos de amostragem neste estudo.



Fonte: o autor

Na região pode ser encontrada uma grande diversidade de solos, predominando, os solos neossolos flúvicos, muito utilizados na agricultura. Apresentam fertilidade limitada, pouca profundidade e alta susceptibilidade a processos intempéricos. Também são encontradas pequenas áreas de ocorrência de solos do tipo argissolos eutróficos caracterizados por apresentarem profundidade média e possuir grande potencial agrícola (IPECE, 2009).

As principais formações geológicas encontradas na região são: a Formação Açu, Formação Jandaíra e Embasamento cristalino (IPECE, 2009). Os ventos sopram a uma velocidade média de 7,5 m/s e a evapotranspiração atinge uma média anual de 3.215 mm. A região possui um índice de insolação de 3.030 horas/ano (IPECE, 2009).

A zona estuarina do rio Jaguaribe está inserida na sub-bacia do baixo Jaguaribe e compreende desde sua foz situada na cidade de Fortim até a cidade de Itaiçaba onde se pode evidenciar uma barreira física no curso do rio (barramento) (Figura 5). É nessa bacia que estão localizadas os maiores complexos de irrigação do estado do Ceará dentre eles o Perímetro de Irrigação Tabuleiro de Russas e o Jaguaribe-Apodi.

O Perímetro Irrigado Tabuleiros de Russas está localizado nos municípios de Russas, Limoeiro do Norte e Morada Nova, mais precisamente no baixo vale do Jaguaribe, na chamada zona de transição norte dos Tabuleiros de Russas. A área é constituída por uma faixa contínua de terras agricultáveis ao longo da margem esquerda do Rio Jaguaribe, desde a cidade de Russas até a confluência do rio Banabuiú, no Estado do Ceará. A precipitação média anual, na área do perímetro irrigado, de acordo com as informações coletadas no posto da FUNCEME de Limoeiro do Norte é de 720 mm. O período chuvoso do ano está compreendido no primeiro trimestre do ano (entre os meses de fevereiro a abril), onde ocorrem, em média, cerca de 50% das precipitações anuais, enquanto que o período menos chuvoso situa-se no trimestre de setembro a novembro, com 1% do total anual. A média do número de dias de chuva/ano é da ordem de 60 dias. O clima é caracterizado como seco, muito quente, apresentando uma quadra chuvosa distribuída irregularmente ao longo do ano (inverno úmido), e com temperaturas médias anuais superiores a 18°C (DNOCS, 2011).

O Perímetro Irrigado Jaguaribe - Apodi teve a sua implantação em 1989 e hoje abrange uma grande área do município de Limoeiro do Norte - CE. Foi construído pelo DNOCS e possui uma área irrigável total de 5.393 ha, porém, apenas 2.935 ha são cultivadas, sendo que o restante da área ainda não foi ativada ou se destina à preservação (DNOCS, 2011).

## 4.2 Materiais

Para a etapa de extração dos analitos (agrotóxicos) presentes na matriz ambiental (sedimentos) foram utilizados os solventes Hexano (HEX), Acetato de etila (EtOAc) e Diclorometano (DCM). Para a construção da curva analítica (análise quantitativa) foi utilizado uma solução “mix” contendo padrões de 10 agrotóxicos OCs (10 µg/g) obtidos da *AccuStandard* (USA): *p,p*-DDD, *o,p*-DDE, *o,p*-DDT, endossulfan, heptacloro, hexaclorobenzeno,  $\alpha$ -BHC,  $\beta$ -BHC,  $\gamma$ -HCH (Lindano) e metoxicloro.

A sílica-gel (70 - 230 mesh) e o cobre em pó foram adquiridos da MERCK (USA), enquanto que a alumina e o sulfato de sódio anidro ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) da RIEDEL-DE HAEN e VETEC, respectivamente. Os adsorventes (sílica-gel e alumina) bem como o  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anidro, foram previamente ativados por 24 h a 250° C, enquanto que o cobre em pó, por lavagem com HCl (0,1M) seguido de lavagem com acetona e armazenamento por imersão em hexano.

Durante a etapa de extração foram utilizados os seguintes materiais de laboratórios: banho ultrassom (Elmasonic modelo E120 H); liofilizador (*MCC* modelo ABA-5); rotaevaporador (*Fisatom* modelo 801) e vidrarias auxiliares. A determinação e quantificação dos agrotóxicos OCs foram realizadas utilizando um cromatógrafo gasoso interfaciado com um espectrômetro de massas (CG-EM) (Figura 6) e um cromatógrafo gasoso acoplado a detector por captura de elétrons (CG-DCE). A identificação dos agrotóxicos OCs (análise qualitativa) foi confirmada através da biblioteca NIST05 (quando usado CG-EM) e através da comparação do tempo de eluição com os padrões analíticos (quando usado CG-DCE).

Figura 6. Cromatógrafo a gás acoplado a um detector por espectrômetro de massas (CG/EM) Shimadzu, modelo QP2010 Plus.



Fonte: o autor

O procedimento de limpeza da vidraria foi realizado por imersão em sabão desengordurante alcalino seguido de lavagem com solvente acetona e mantida por aquecimento a 250 °C durante 12 horas.

#### 4.3 Validação do método cromatográfico

Validação de um método cromatográfico é a comprovação, através do fornecimento de evidência objetiva, de que os requisitos para uma determinada aplicação ou usos específicos pretendidos foram atendidos (NBR ISO 9000). Não existe um consenso nem quais parâmetros devem ser utilizados quando o assunto é a avaliação de um processo de validação de um determinado método analítico (LANÇAS, 2004b), no entanto, grande parte dos trabalhos considera que os parâmetros essenciais para a validação de um método analítico são: faixa de linearidade, repetibilidade, reprodutibilidade, recuperação, limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) (LANÇAS, 2004b). Para a validação, principalmente da eficiência de separação e quantificação dos agrotóxicos OCs foram considerados os parâmetros: Faixa linear de trabalho (curva de calibração), seletividade, fidelidade (repetibilidade e reprodutibilidade), limites de detecção e quantificação.

As análises cromatográficas de OCs foram realizadas por CG – EM e CG – DCE através do método da curva de calibração. Na primeira etapa, foi realizada uma

varredura espectral do cromatograma da amostra padrão no modo de aquisição de dados “SCAN” no CG-EM. Esse procedimento é fundamental para obter os fragmentos massa-carga ( $m/z$ ) de cada analito e os respectivos tempos de retenção (análise qualitativa) para cada composto na corrida cromatográfica. De posse destas informações, uma nova corrida foi injetada novamente no CG – EM desta vez no modo de aquisição de dados “SIM”. Esse artifício analítico é fundamental para um ganho de sensibilidade da determinação dos compostos analisados pelo método cromatográfico. Em seguida foram realizadas análises quantitativas dos OCs nos extratos oriundas das amostras do rio Jaguaribe por CG – EM e CG-DCE através do método do padrão interno (Tabela 4). As condições analíticas utilizadas na CG-DCE seguem metodologia proposta por Flores *et al.* 2004.

Tabela 4. Condições cromatográficas utilizadas na análise de agrotóxicos OCs.

	Condições cromatográficas	
	<i>CG-EM</i>	<i>CG-DCE</i>
Fase Móvel (Gás de arraste)	He	N <sub>2</sub>
Fase Estacionária	DB-5	BP-5
Temperatura do injetor (°C)	260	250
Detector	EM ( <i>SIM-SCAN</i> )	DCE ( <i>fonte 63Ni</i> ).
Temperatura do detector (°C)	300	300
Temperatura da Interface (°C)	300	-
Temperatura inicial (°C)	60	180
Tempo de corrida (min)	60,86	17,0
Temperatura final (°C)	290	280
Volume de injeção	2 µL	1 µL
Modo de injeção	<i>Splitless</i>	<i>Split (1:5)</i>

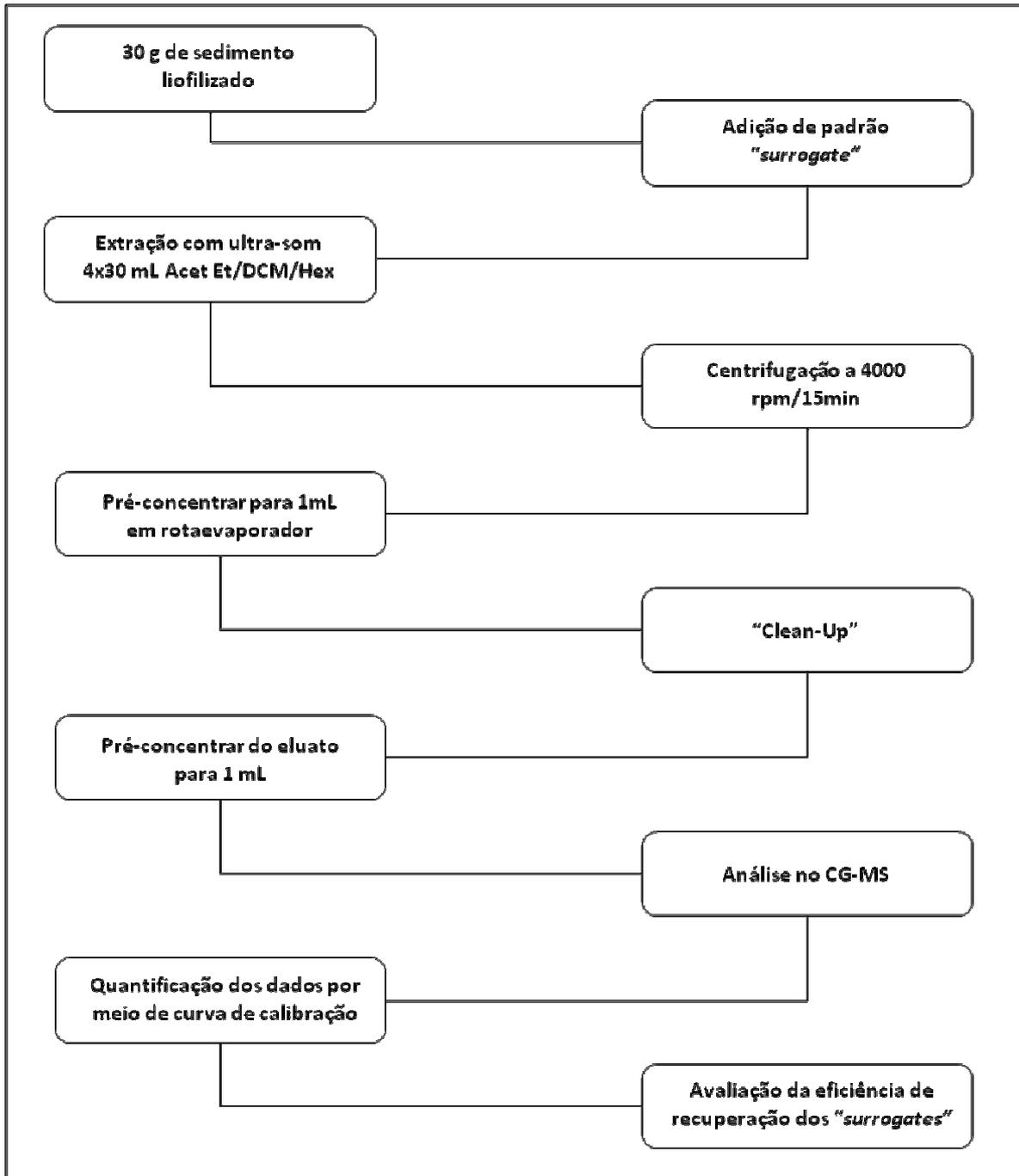
Fonte: o autor

#### **4.4 Coleta e preparo de amostra**

##### *4.4.1 Coleta e pré-tratamento das amostras de sedimento*

A amostragem foi realizada durante o mês de Julho de 2011, sendo percorrido a zona fluvial (Município de Russas, Jaguaruana e Itaiçaba) e estuarina do rio Jaguaribe (Município de Aracati e Fortim), a fim de coletar amostras de sedimento superficial, conforme pode ser verificado no mapa de localização (Figura 5). Os locais de coleta foram denominados de S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7 e S8. As amostras foram coletadas com o auxílio de um amostrador de mão em aço inoxidável. Em seguida as amostras foram identificadas e armazenadas sob baixa temperatura em recipientes de alumínio. Todo o aparato utilizado durante esta etapa foi higienizado com os solventes utilizados durante o trabalho: Acetato de etila (EtOAc), Diclorometano (DCM) e Hexano (HEX). No laboratório as amostras foram armazenadas congeladas ( $\pm 0^{\circ}\text{C}$ ) até a etapa de preparo das amostras (liofilização, extração e análise final) conforme o fluxograma de trabalho descrito (Figura 7).

Figura 7. Fluxograma do procedimento de extração e análise de agrotóxicos organoclorados em sedimentos adotados neste trabalho.



Fonte: o autor

## 4.5 Extração dos agrotóxicos organoclorados

### 4.5.1 Procedimento de extração

30 gramas de sedimento seco (liofilizado) foram submetidas à extração sólido-líquido auxiliados por sonicação utilizando um banho ultrassom. Utilizou-se 30 mL de mistura extratora dos solventes (HEX, DCM e EtOAc), na proporção estequiométrica 1:1:1, em regime de quadruplicata, por 20 minutos cada. Após a extração, as frações foram misturadas, centrifugadas e pré-concentradas até 2 mL, utilizando um sistema rota – evaporador (temperatura ambiente). Os solventes foram selecionados a partir das constantes eluotrópicas dos analitos de interesse.

A etapa de *clean-up* na determinação de compostos orgânicos em matrizes ambientais é imprescindível visto a complexidade da matriz em que esses compostos estão inseridos quando nos referirmos à questão dos interferentes analíticos (LANÇAS, 2004). Para isso, foram utilizados colunas de vidro de 50 cm de comprimento por 1 cm de diâmetro interno. A eluição dos compostos na coluna ocorreu após a saída do volume morto (10 mL).

A construção da coluna (*clean-up*) seguiu-se a técnica de “*slurry*” (suspensão da fase estacionária em solvente) sendo em seguida preenchida pelo material adsorvente. A ordem de preenchimento seguiu a seguinte sequência: 8,0 gramas de sílica gel, 4,0 gramas de alumina ( $Al_2O_3$ ), 2,0 gramas de cobre em pó e 1,0 g de sulfato de sódio ( $Na_2SO_4$ ). Em seguida, a coluna foi condicionada com o volume de 10 mL de HEX, tornando-se pronta para a adição do extrato obtido na etapa anterior (extração). Foi adicionado na coluna de *clean-up* 100 mL da mistura eluente (HEX, DCM e EtOAc). Após a eluição, o extrato foi pré-concentrado em rota-evaporador e em seguida por fluxo de  $N_2$  até 1mL.

#### 4.6 Análises Granulométricas

O estudo da medida do tamanho dos fragmentos de minerais, rochas e solos que estão na forma de grãos é chamado de granulometria (SUGUIO, 1998).

##### 4.6.1 Determinação da Fração de “Finos”

O peneiramento úmido tem como objetivo separar o teor de finos, definida como fração silte - argila (diâmetro < 0,062 mm) das frações granulares arenosas do sedimento (diâmetro > 0,062 mm). A amostra pesada anteriormente (100g) foi lavada em uma peneira de malha 0,062 mm sob água corrente. A fração lamosa que passou através da malha foi recolhida em um recipiente que será estocada para determinação do teor de finos das amostras (silte - argila). A caracterização do teor de finos das amostras foi realizada através do método da pipetagem.

A fração retida na peneira foi recolhida com o auxílio de uma pisseta e transferida para um recipiente sendo levada á estufa para secagem (60°C). Esta fração arenosa da amostra será caracterizada posteriormente através do método do peneiramento seco. Através do método da pipetagem é possível obter o percentual das frações do sedimento inferiores a 0,062 mm. Inicialmente foram pesados 5 béckers de 50 mL para cada amostra para a análise do teor de finos. As amostras ao serem lavadas em água corrente na malha de 0,062 mm foram coletadas e estocadas (decantação do sedimento fino). Em seguida o excesso de água foi retirado através de um sifão, tendo o cuidado de não perturbar o material sedimentado no fundo. Em seguida o sedimento foi transferido para uma proveta (1000 mL) com o auxílio de uma pisseta. Adicionou-se 0,67g de oxalato de sódio até o menisco da proveta. Os dados passaram por um tratamento estatístico através do programa ANASED 5.0i licenciado para o Laboratório de Geologia Marinha e Aplicada da UFC na qual foram determinados os teores da fração arenosa e do teor de finos.

#### 4.7 Determinação do teor de *Black Carbon* (BC)

Os níveis de BC nas amostras de sedimento foram determinados pelo método da oxidação térmica adaptado segundo proposto por Luz *et al.* (2007). BC definido como o teor de carbono percentual que sofreu redução (BC<sub>térmico</sub>), após a retirada de carbonatos e de material não - BC após tratamento térmico (GUSTAFSSON *et al.*, 1997).

Cerca de 10 mg de sedimento liofilizado e macerado ( $< 63\mu\text{m}$ ) foram pesados em uma balança analítica (precisão 0,01 mg) diretamente em “barcas” de porcelana onde foram tratadas com HCL (6M) para remoção de carbonatos e levados até a secura em uma placa aquecedora ( $100^{\circ}\text{C}$ ). Após as amostras esfriarem (temperatura ambiente), foram calcinadas em um forno mufla (QUIMIS, Modelo Q318M24). As condições operacionais do forno mufla utilizadas foram as seguintes: temperatura a  $375^{\circ}\text{C}$  ( $\pm 5^{\circ}\text{C}$ ) sob fluxo de ar permanente por 24 h, seguindo a rampa de aquecimento descrita abaixo:

- Taxa de subida:  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  até  $300^{\circ}\text{C}$  e  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  até  $375$ .

- Taxa de descida  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  até  $300^{\circ}\text{C}$  e  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  até  $27^{\circ}\text{C}$  (temperatura ambiente).

Após a oxidação térmica do material não - BC que compõe a MO presente nas amostras, o material restante ( $\text{BC}_{\text{térmico}}$ ) foi quantificado. Os teores de BC foram determinados em um analisador elementar EA 1110 CHNS, Carlo Erba *Instrument*.

#### **4.8 Determinação de Substâncias Húmicas**

A Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS) recomenda um método padronizado para a extração das substâncias húmicas em materiais sólidos. O fracionamento das frações húmicas (ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e humina) é baseado na variação dos diferentes coeficientes de solubilidade que cada fração possui mediante variação do pH do meio (SWIFT, 1996; MACHADO, 1999). As informações obtidas são úteis na caracterização de amostras de solos e sedimentos, como indicadores dos efeitos de manejo, bem como para estudos que avaliam a dinâmica do carbono em matrizes sólidas (SWIFT, 2001), fornecendo uma informação complementar ao teor de carbono orgânico total (COT).

##### *4.8.1 Extração e Fracionamento*

Amostras de sedimento contendo aproximadamente 30 mg de carbono orgânico total (COT) foram pesadas em balança analítica (precisão 0,01 mg). Em seguida, as amostras foram transferidas para tubos de centrífuga (50 mL) onde foram adicionados 20 mL de NaOH ( $0,1\text{ mol. L}^{-1}$ ). Agitou-se manualmente ficando em repouso durante 24 h. Em seguida, as amostras foram centrifugadas ( $5,0\text{ g}/30\text{ min.}$ ). Na

sequência, foram adicionados 20 mL de NaOH ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) em cada amostra agitando-as manualmente até o desprendimento do precipitado formado (ressuspensão), onde as amostras foram deixadas em repouso durante 1 h. Após o repouso, as amostras foram centrifugadas novamente ( $5,0 \text{ g} / 30 \text{ min}$ ) onde o sobrenadante foi coletado junto ao extrato alcalino (pH 13,0). O precipitado foi reservado. Em seguida, ajustou-se o pH dos extratos até pH ácido ( $1,0 \pm 0,1$ ), adicionando gotas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (20%). A solução foi posta para decantação (18 h). O precipitado obtido foi filtrado em membrana de  $0,45 \mu\text{m}$  sob vácuo. O filtrado foi colhido para a determinação das substâncias húmicas através de titulação volumétrica. Na determinação dos ácidos fúlvicos, as amostras foram diluídas com  $\text{H}_2\text{O}$  destilada em balão volumétrico (50 mL). Para a determinação dos ácidos húmicos, foram adicionados ao precipitado uma alíquota de NaOH ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ), lavando completamente o filtro, aferindo seu volume para 50 mL usando  $\text{H}_2\text{O}$  destilada.

#### *4.8.2 Determinação dos teores das frações de Ácidos Húmicos e Ácidos Fúlvicos*

Foi transferido uma alíquota de 5mL da solução de ácido húmico e/ou fúlvico para tubos de digestão. Em seguida, adicionou-se 1mL de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ( $0,042 \text{ mol L}^{-1}$ ) e 5mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado a cada amostra e em quatro tubos contendo 5mL de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada (brancos). Os tubos contendo as amostras e dois dos quatro brancos foram levados para digestão por 30min. Após a digestão, os extratos foram transferidos quantitativamente para um erlenmeyer de 125 mL (amostras + dois brancos aquecidos + dois brancos sem aquecimento) onde foram adicionados 3 gotas de indicador FERROIN para realizar a titulação com sulfato ferroso amoniacal ( $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$ ) sob agitação.

### **4.9 Análise de Componente Principal (ACP)**

A análise de componentes principais foi realizada pelo software Statistic 5. A ACP é uma ferramenta estatística multivariada que consiste em transformar um conjunto de variáveis originais em outro conjunto de variáveis de mesma dimensão denominadas de componentes principais. Os componentes principais apresentam propriedades importantes: cada componente principal é uma combinação linear de todas as variáveis parentais, independentes entre si, sendo estimado com o propósito de reter, o máximo de informação, em termos da variação total contida nos dados. A análise de componentes principais é associada à ideia de redução de massa de dados, com menor

perda possível da informação. Procura-se redistribuir a variação observada nos eixos originais de forma a se obter um conjunto de eixos ortogonais não correlacionados. Esta técnica pode ser utilizada para geração de índices e agrupamento de indivíduos.

Essa ferramenta consiste em reescrever as coordenadas de um conjunto de dados em outro sistema que seja mais conveniente para sua análise. Estas novas coordenadas geradas são os resultados das combinações lineares das variáveis originais e são representadas sobre eixos ortogonais, sendo obtidas em ordem decrescente de variância. Devido à ortogonalidade dos eixos, as componentes principais não se correlacionam (BERTHOUEX, 2002).

A função do fator de análise elementar é determinar o número de fatores comuns e sua respectiva carga fatorial. O fator de escore obtido para cada agrotóxico, gerado pelo PCA, representa um coeficiente de correlação. Com isto, altos valores são associados à grande significância. Os fatores foram obtidos por PCA para a determinação do número de fatores a ser retido na matriz, utilizando o software Statistic 5, com rotação ortogonal varimax e normalização por método *kaiser* (BERTHOUEX, 2002).

# CAPÍTULO 5

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

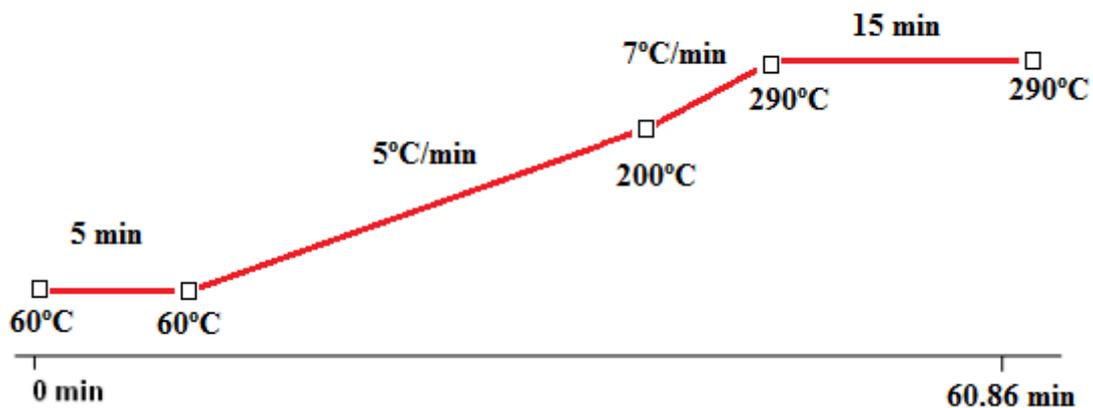
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. Desenvolvimento e validação dos procedimentos de análise

#### 5.1.1 Programa de temperatura e resolução dos picos cromatográficos

A coluna cromatográfica é o “coração” de uma análise cromatográfica sendo responsável pela separação dos analitos de interesse (LANÇAS, 2004b). A programação de temperatura do sistema cromatográfico deve apresentar uma boa resolução na separação dos picos referentes aos compostos analisados em um menor tempo de análise, reduzindo custos. As rampas de aquecimento utilizadas na separação de agrotóxicos OCs por CG-EM, está representada na Figura 8.

Figura 8. Rampa de aquecimento utilizado na separação de agrotóxicos OCs por CG-EM.



Fonte: o autor

#### 5.1.1.1 Identificação dos agrotóxicos OCs e seus respectivos tempos de retenção

Foi realizada inicialmente uma varredura na amostra (modo “SCAN”) com o intuito de obter os tempos de retenção dos compostos retidos na coluna cromatográfica utilizando o programa de temperatura selecionado. Uma vez de posse dessas informações (tempo de retenção) foi realizada uma nova corrida cromatográfica, dessa vez no modo “SIM” (monitoramento de íon selecionado) a fim de obter uma maior sensibilidade analítica e uma melhor resolução na separação dos compostos monitorados durante a análise. Desta forma, os compostos foram identificados por ordem de eluição na coluna cromatográfica e seus respectivos tempos de retenção.

### 5.1.2. Validação do método cromatográfico de análise de agrotóxicos OCs

#### 5.1.2.1 Faixa Linear de Trabalho (Curva de Calibração)

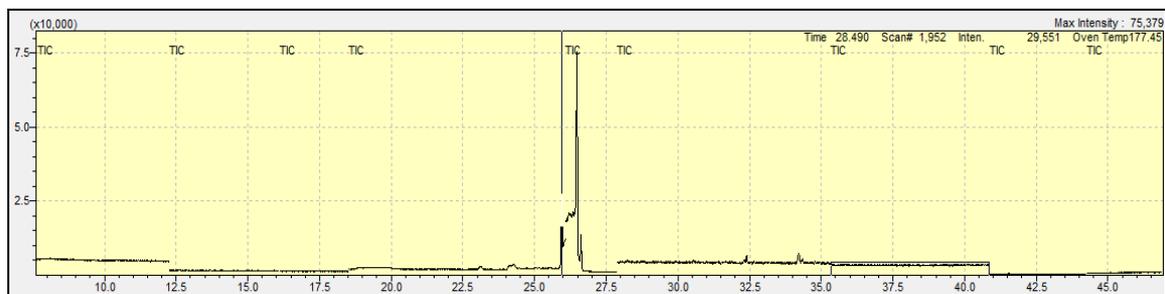
A linearidade é a resposta obtida em função da concentração do analito, a qual deve ser estudada em um intervalo de concentração apropriado. Normalmente é determinado por intermédio de gráficos de calibração (curva de calibração) os quais são produzidos com 5 a 6 pontos. Neste Trabalho foram construídas curvas de calibração para dez agrotóxicos OCs. As soluções padrão dos OCs foram preparadas com as seguintes concentrações: 10; 50; 200; 1000 e 5000  $\mu\text{g.mL}^{-1}$ . A Tabela 6 mostra os coeficientes de correlação ( $R$ ) e as curva de calibração dos respectivos agrotóxicos monitorados durante o trabalho.

Valores de coeficiente de correlação  $R > 0,90$  são aceitáveis (INMETRO, 2003; SILVA, 2011). Brito *et al.* (2003) afirma que, em se tratando de validação de métodos analíticos (cromatográficos), valores que se encontram no intervalo  $0,91 < R < 0,99$  possuem correlação fortíssima com a respectiva equação da reta que representam.

#### 5.1.2.2 Seletividade

A seletividade indica a capacidade que um método analítico possui em determinar um analito de interesse na presença de outros compostos, sendo considerado um parâmetro fundamental na análise de amostras ambientais (matrizes complexas). Em métodos cromatográficos, uma forma de se avaliar a seletividade é observando a presença de picos na região do tempo de retenção do analito de interesse através da injeção de amostras em branco (LANÇAS, 2004b). Foram utilizados ensaios do branco, bem como do processo de *clean-up* (coluna e solventes de extração). Como pode ser verificado na Figura 9, somente aparecem picos referentes aos solventes.

Figura 9. Cromatograma do Branco do solvente no CG-EM.



Fonte: o autor

### 5.1.2.3 Fidelidade em função da repetibilidade e reprodutibilidade.

A fidelidade expressa o grau de dispersão entre uma série de medidas obtidas a partir de ensaios múltiplos para uma mesma amostra, podendo ser estabelecida através da repetibilidade (LANÇAS, 2004b)

Em uma análise cromatográfica é importante conhecer a repetibilidade de pelo menos dois parâmetros: o tempo de retenção (*RT*) e área do pico. A repetibilidade do *RT* é de grande importância por ser caracterizado como um parâmetro usado em análise quantitativa e no caso da repetibilidade da área é fundamental na quantificação dos compostos de interesse (LANÇAS, 2004b). A fidelidade do *RT* foi obtida através de injeções (quadruplicata) durante dois experimentos realizados em diferentes ocasiões utilizando dados de área e *RT* do padrão interno (PI) azobenzeno (Tabela 5).

Tabela 5. Dados da estimativa da fidelidade através da repetibilidade do PI.

	<i>Área do Pico</i>	<i>Tempo de Retenção (RT)</i> ( <i>min</i> )	<i>Área do Pico</i>	<i>Tempo de Retenção</i> ( <i>RT</i> ) ( <i>min</i> )
	Exp1	Exp1	Exp2	Exp2
	30.134	27.251	34.295	27.208
	28.47	27.212	28.013	27.105
	34.457	27.256	21.281	27.195
	30.134	27.251	34.295	27.208
Média	31.020	27.240	27.863	27.169
Desvio Padrão	2.19	0.02	4.60	0.04
CV (%)	7.04	0.06	16.52	0.15

Fonte: o autor

Para a estimativa da repetibilidade do método analítico, o cálculo do *CV* para os dados de *RT* obtidos foi inferior a 1%, sendo considerados valores satisfatórios (LANÇAS, 2004b). O coeficiente de variação (% *CV*) possui uma relação com o nível de concentração do analito encontrado nas amostras (WOOD, 1999). O autor ainda afirma que para níveis de concentração na ordem de ng/g são aceitáveis valores de *CV* menores que 20%.

#### 5.1.2.4 Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ)

O Limite de Detecção (LD) corresponde à quantidade mínima de um determinado analito que pode ser detectada em um sistema de análise. Na prática, o LD é a menor concentração que pode ser visualizada no sistema de detecção, diferenciando com certo nível de confiança do ruído do sistema (LANÇAS, 2004b). O Limite de Quantificação (LQ) é definido como a menor quantidade de analito que pode ser quantificada com exatidão e com uma fidelidade determinada aceitável (LANÇAS, 2004b).

O LD e o LQ foram estimados através da análise do branco da coluna. Desta forma, o LD variou de 1,47 - 8,74 ng/g e o LOQ de 4,44 - 26,51 ng/g no CG-EM (Tab.7). O método utilizado foi baseado em parâmetros da curva analítica sugerido pela (IUPAC, 1989), estando de acordo com as equações 1 e 2.

$$LD = 3,3 \times s/S \quad (1)$$

Onde:

$s$  = Estimativa do desvio padrão da resposta.

$S$  = Coeficiente angular da reta.

$$LQ = 10 \times s/S \quad (2)$$

Onde:

$s$  = Estimativa do desvio padrão da resposta.

$S$  = Coeficiente angular da reta.

O método cromatográfico apresentou figuras de méritos satisfatórios para os dez agrotóxicos OCs avaliados. Observou-se que o CG-EM possui uma boa sensibilidade e seletividade na detecção dos analitos de interesse (Tabela 6).

Tabela 6. Figuras de méritos analíticos do método cromatográfico por CG-EM.

ANALITOS	Faixa de Trabalho ( $\mu\text{g/L}$ )	(R)	LD ( $\mu\text{g/L}$ )	LQ ( $\mu\text{g/L}$ )	Tr (min)
$\gamma$ -HCH (lindano)	100-5000	0,956	3,71	11,24	28,8
$\alpha$ -BHC	100-5000	0,999	2,12	6,42	29,1
$\beta$ -BHC	100-5000	0,930	3,21	9,72	29,9
Hexaclorobenzeno	100-5000	0,961	1,47	4,44	30,2
Heptacloro	100-5000	0,999	4,61	13,95	33,1
Endossulfan	100-5000	0,998	8,74	26,51	36,9
<i>o,p</i> -DDE	100-5000	0,950	1,68	5,11	37,8
<i>p,p</i> -DDD	10-5000	0,991	6,01	18,23	38,8
<i>o,p</i> -DDT	100-5000	0,910	1,69	5,13	39,1
Metoxicloro	10-5000	0,991	1,81	5,47	40,5

Fonte: o autor

As figuras de mérito referentes à análise por CG-DCE estão descritas segundo Flores *et al.* (2004). Doong *et al.* (2002) avaliando a distribuição de resíduos de contaminantes OCs em sedimentos superficiais estuarinos em Taiwan, obtiveram concentrações na ordem de ng/g utilizando CG-DCE. Os mesmos níveis de concentrações (1,95- 23,85 ng/g) de resíduos de OCs (HCH, *o,p*-DDT, *o,p*-DDE e *p,p*-DDD) foram observados em amostras de sedimentos no rio Huaihe (China) utilizando CG-DCE.

Kim *et al.* (2008) observou em seu estudo a eficiência de diferentes métodos de extração e quantificação de agrotóxicos OCs em sedimentos. Foi observado no estudo que a sensibilidade cromatográfica utilizando um detector por captura de elétrons (CG-DCE) é maior (por um fator de 5 para os compostos aldrin, dieldrin, endrin, por um fator de 3 para *o,p*-DDT e seus metabólitos (*p,p*-DDD e

*o,p*-DDE) e por um fator de 2 para o heptacloro) que a observada utilizando a técnica de cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massas (CG-EM). Além disso, as faixas de limites de detecção (LD) foram muito mais estreitas para GC/DCE (0,002-0,005 µg/kg) em relação ao observado para CG-EM (0,03-0,5 µg/kg). Portanto, CG-DCE se apresenta como um método de triagem mais adequada em termos de sensibilidade e seletividade analítica, sendo o método GC-EM indicado para confirmação dos resultados encontrados (KIM *et al.*, 2008).

## 5.2 Dinâmica ambiental de agrotóxicos organoclorados na sub-bacia do baixo Jaguaribe - CE

Agrotóxicos OCs foram determinados pela primeira vez na matriz sedimentar (superficial) ao longo da sub - bacia do baixo Jaguaribe - CE, estando os níveis sumarizados na Tabela 7. Foram quantificados os OCs: hexaclorobenzeno;  $\gamma$ -HCH (Lindano); heptacloro; *o,p*-DDE; *o,p*-DDT; *p,p*-DDD e metoxicloro. Os OCs:  $\alpha$ -BHC;  $\beta$ -BHC e endossulfan estiveram abaixo do LD e LQ dos métodos analíticos propostos neste trabalho.

Tabela 7. Concentração dos OCs nas áreas de amostragem.

Agrotóxicos OCs	Concentração dos OCs (ng/g)							
	Domínio Fluvial				Domínio Estuarino			
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
Hexaclorobenzeno	2,45	1,55	2,08	2,35	2,09	2,16	1,82	1,31
Lindano ( $\gamma$ -HCH)	Nd*	Nd*	0,70	1,38	1,67	1,12	3,15	0,58
Heptacloro	6,38	1,65	14,84	24,29	30,52	20,88	51,89	16,69
<i>o,p</i> -DDE	0,59	0,55	0,51	1,96	2,39	2,76	2,83	3,11
<i>o,p</i> -DDT	0,98	0,89	0,81	2,45	3,23	3,45	2,98	3,45
<i>p,p</i> -DDD	0,49	0,45	0,41	1,35	1,78	1,90	1,61	2,42
Metoxicloro	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	3,17	5,34	2,95	Nd*

Fonte: o autor

Nd=Não detectado

Os níveis de OCs variaram de não detectado a 14,84 ng/g em ambiente de domínio fluvial, e em domínio estuarino, a variação foi de não detectado a 51,89 ng/g (Tabela 7). O heptacloro apresentou os maiores níveis dentre os OCs monitorados (1,65-51,89 ng/g) quantificado em ambiente de domínio estuarino da sub-bacia do baixo Jaguaribe-CE (Tabela 7). Por sua vez, o lindano ( $\gamma$ -HCH) apresentou as menores concentrações (0,70 – 3,15 ng/g) nas amostras de sedimento superficial analisadas. Os metabólitos *o,p*-DDE (0,51-3,11 ng/g) e *p,p*-DDD (0,41-2,42 ng/g) apresentaram níveis

abaixo em relação ao composto parental *o,p*-DDT (0,81-3,45 ng/g). O metoxicloro apresentou concentração abaixo do LD e LQ nas amostras de sedimento superficial em domínio fluvial.

Os níveis encontrados na área estudada apresentaram a mesma magnitude com os relatados por Souza *et al.* (2008) e Sun *et al.* (2010). Os autores reportam aos níveis encontrados em sedimentos superficiais em zona costeira da China e na Baía de Guanabara no Brasil, ao intenso *input* realizado no passado de OCs em atividades agrícolas (SUN *et al.*, 2010) e no lançamento de efluentes industriais (SOUZA *et al.*, 2008). GUZZELA *et al.*, (2005) documentaram a distribuição destes agrotóxicos OCs em sedimentos superficiais monitorados na porção estuarina do rio Ganges-Índia.

Tabela 8. Níveis de OCs detectados nas amostras de sedimento superficial da zona costeira do rio Jaguaribe-Brasil e em outros locais pelo mundo.

<i>Locais</i>	<i>Faixa de concentração (ng/g)w</i>							<i>Referência</i>
	<i>γ-HCH</i>	<i>BHC</i>	<i>Heptacloro</i>	<i>o,p-DDE</i>	<i>o,p-DDT</i>	<i>p,p-DDD</i>	<i>Metoxicloro</i>	
Rio Jaguaribe-Brasil	1,31 – 2,45	0,58 – 3,15	1,65 – 51,89	0,51 – 3,11	0,81 – 3,45	0,73 – 8,73	2,95 – 3,17	Este estudo
Baía de Guanabara-Brasil	0,64 – 2,04	0,16 – 0,60	0,18 – 3,98	0,2 – 1,16	0,47 – 2,12	1,53 – 16,05	Nd	Souza <i>et al.</i> 2008
Rio Huaihe-China	0,89 – 4,69	Nd	Nd	0,03 – 5,72	0,91 – 5,33	0,18 – 8,64	Nd	Sun <i>et al.</i> 2010
Bohai-China	0,16 – 3,17	0,07 – 1,11	0,04 – 0,84	Nd	0,55 – 5,67	Nd	Nd	Hu <i>et al.</i> 2009
Rio Tajan-Neka-Iran	Nd	0,001 - 0,01	0,005 – 0,007	Nd	0,005 - 0,01	0,049 – 0,093	Nd	Kalantari e Ebadi (2006)
Baía Laizhou-China	<LD – 0,05	<LD – 0,17	Nd	0,03 – 0,33	<LD – 0,21	0,01 – 0,23	Nd	Zhong <i>et al.</i> 2011
Zona Costeira -Portugal	1,1 – 13,0	Nd	Nd	0,19 – 5,20	0,23 – 11,4	0,29 – 2,60	0,28 – 9,1	Carvalho <i>et al.</i> 2009
Rio Densu-Gana	0,28 – 1,04	Nd	0,17 – 1,03	0,14 – 1,67	0,04 – 0,45	Nd	<LD – 0,10	Mensah <i>et al.</i> 2012
Baía Xinghua-China	0,27–1,32	Nd	Nd	0,03–17,05	0,03 – 8,01	0,01 – 3,40	Nd	Zhang, <i>et al.</i> 2011
Lagos Andinos-Chile	<LD – 0,39	0,01 – 0,20	Nd	0,02 – 0,78	Nd	Nd	Nd	Borghini <i>et al.</i> 2005
Rio Qiantang-China	0,24 – 54,5	Nd	0,30 – 28,1	0,12 – 40,1	0,28 – 9,61	0,1 – 13,56	Nd	Zhou <i>et al.</i> 2006
Baía Daya-China	Nd	Nd	0,09 – 0,37	1,02 – 6,08	0,81 – 4,26	0,35 – 6,56	0,1 – 0,48	Wang <i>et al.</i> 2008
Lago Poyang-China	0,25 – 3,46	0,31 – 2,21	1,35 – 15, 24	0,13 – 0,25	0,02 – 0,17	9,45 – 48,59	Nd	Lu <i>et al.</i> 2012
Singapura-Índia	0,70 – 13,4	Nd	0,90 – 9,00	0,60 – 4,70	0,50 – 4,20	1,30 – 4,00	0,4 – 1,2	Wurl <i>et al.</i> 2005
Rio Danúbio-Romênia	0,70 – 2,80	<LD – 0,20	Nd	0,40 – 5,30	0,20 – 0,80	0,30 – 7,90	Nd	Covaci <i>et al.</i> 2006
Rio Danúbio-Romênia	0,01 – 0,79	0,01 – 1,30	<LD – 0,032	<LD – 0,17	0,001 – 1,0	0,001 – 33,0	Nd	Fillmann <i>et al.</i> 2002
Mar Egeu-Turquia	0,04	0,04 – 0,08	0,12 – 0,78	0,07 – 13,1	0,03 – 0,86	0,03 – 3,31	Nd	Kucuksezgin <i>et al.</i> 2012
Taiwan-China	0,13–0,52	Nd	Nd	0,14 – 0,22	0,15 – 1,12	Nd - 0,16	Nd	Chang <i>et al.</i> 2006

Fonte: o autor

<LD= Abaixo do Limite de Detecção

Nd = Não Detectado

As maiores concentrações dos OCs monitorados neste estudo foram encontradas em ambiente de domínio estuarino da sub-bacia do baixo Jaguaribe-CE. Alves (2005) relata a importância dos sedimentos como agente deposicional de OCs em estuários. A natureza hidrofóbica dos OCs acarreta uma grande afinidade físico-química pela matéria orgânica presente no sedimento. A presença de OCs em sedimento é atribuída a fenômenos de “sorção competitiva” do OCs (adsorbato) e pelos sítios ativos do sedimento (adsorvente) que é influenciada por parâmetros como estrutura e tamanho dos poros, polaridade, bem como a presença de grupos funcionais no material adsorvente. Bayen (2012) ressalta a importância da salinidade em zonas estuarinas exercendo influência, juntamente com as propriedades físico-químicas, na biodisponibilidade de contaminantes orgânicos para o meio. Turner *et al.* (2001) relatam um aumento da sorção de contaminantes orgânicos em sedimento estuarinos associado ao aumento da salinidade do meio. Diante do exposto, os estuários atuam como reservatórios de contaminantes orgânicos (OCs) transportados ao longo da sub-bacia do baixo Jaguaribe vindo a causar desequilíbrios no ambiente.

O somatório de DDT e seus metabólitos ( $\Sigma$ DDT) variou na faixa de 0,41-3,45 ng/g. As maiores concentrações  $\Sigma$ DDT foram observadas no ponto S8 (2,42-3,45 ng/g) situado na foz do rio Jaguaribe (manguezal). Fillman *et al.* (2002) reportam-se aos níveis de lançamento do agrotóxico DDT “técnico” em ambientes costeiros, na qual apresenta a seguinte composição: 75% de *p,p*-DDT; 15% *o,p*-DDT; 5% *p,p*-DDE e cerca de 5% de *p,p*-DDD. A presença dos metabólitos *p,p*-DDD e *o,p*-DDE no meio também está associada a processos de degradação microbiana (biorremediação) sob condições anaeróbicas e aeróbicas, respectivamente, a partir do composto parental (*o,p*-DDT), na qual pode ser avaliada através do conceito de tempo de residência destes contaminantes no ambiente. O tempo de residência do *o,p*-DDT e seus metabólitos é relatado na literatura como uma estimativa da fonte destes agrotóxicos, bem como se esse *input* é recente ou ocorreu no passado. É calculado através da relação:  $[p,p\text{-DDD}] + [p,p\text{-DDE}] / [o,p\text{-DDT}]$ .

Na sub-bacia do baixo Jaguaribe - CE foram observados valores de taxa de residência para esses compostos na faixa de 1,10 – 1,60 nas amostras de sedimento superficial, em ambas as áreas de domínios fluvial e estuarino (Tabela 9). Valores acima de 1,0 apontam para uma predominância de processos de degradação no meio na qual

originam-se os metabólitos *p,p*-DDD e *p,p*-DDE em relação ao composto parental (*o,p*-DDT) em sedimentos de áreas costeiras caracterizando assim um aporte destes OCs no passado (LIN *et al.*, 2012; HONG *et al.*, 1999). Essa evidência é plausível uma vez que estes OCs tiveram seu comércio/produção restringida em meados da década de 80 em todo o mundo. Yang *et al.* (2012) remete a esses coeficientes (> 1,0) ao uso extensivo no passado de *o,p*-DDT em solos agrícolas na cidade de Zangzhou na China, prática bastante difundida por agricultores no passado. As características pedológicas do solo como grau de mobilização do solo, coeficiente de permeabilidade, bem como a atividade microbiana e os níveis de aeração do solo influenciam diretamente na degradação do *o,p*-DDT, e conseqüentemente, na síntese de seus principais metabólitos (YANG *et al.*, 2012). No entanto, o conceito de tempo de residência não descarta a possibilidade de eventuais lançamentos pontuais recentes do ΣDDT no meio ambiente de forma irregular (YANG *et al.*, 2005).

Qiu, (2004, 2005) remete a presença de *o,p*-DDT no aporte sedimentar do lago Taihu na China ao lançamento do agrotóxico OC Dicofol. Barreto, (2006) também relata em seu estudo o uso do agrotóxico Dicofol em culturas de algodão na região de Tianguá - CE. O Dicofol é um OC na qual apresenta em sua composição 15% de DDT residual em sua formulação (QIU *et al.*, 2005). Diante do exposto, o aporte de *o,p*-DDT, bem como seus metabólitos detectados na sub-bacia do baixo Jaguaribe podem ter relação direta devido ao uso do agrotóxico Dicofol, bem como o uso no passado na agricultura ou em programas de combate a insetos vetores de doenças.

Tabela 9. Tempo de Residência na matriz sedimentar para o agrotóxico DDT e seus produtos de degradação na sub-bacia do baixo Jaguaribe.

Agrotóxicos	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
	Domínio Fluvial			Domínio Estuarino				
<i>p,p</i> -DDE	0,59	0,55	0,51	1,96	2,39	2,76	2,83	3,11
<i>o,p</i> -DDT	0,98	0,89	0,81	2,45	3,23	3,45	2,98	3,45
<i>p,p</i> -DDD	0,49	0,45	0,41	1,35	1,78	1,9	1,61	2,42
<u><i>p,p</i>-DDE + <i>p,p</i>-DDD</u>								
<i>o,p</i> -DDT	1,10	1,12	1,13	1,35	1,29	1,35	1,49	1,60

Fonte: o autor

Foram observados maiores concentrações de *o,p*-DDE (0,51-3,11 ng/g) em comparação com *p,p*-DDD (0,41-2,42 ng/g) (Tabela 8). Esta tendência também foi observada por Tolosa *et al.* (1995). No entanto, em condições ambientais a formação do

*p,p*-DDD (via anaeróbia) é termodinamicamente mais favorecida do que a do *o,p*-DDE (via aeróbia) (YUAN *et al.*, 2001; SUN *et al.*, 2010). Wurl *et al.* (2005) detectaram níveis semelhantes de *p,p*-DDD em sedimentos na zona costeira de Singapura em relação à zona estuarina do rio Jaguaribe (1,30 – 4,00 ng/g). Os níveis observados para o metabólito *p,p*-DDD são mais altos em relação ao composto parental (*p,p*-DDT) o que é justificado pelo tempo na qual o *p,p*-DDT não é lançado no ambiente, provavelmente devido a restrições governamentais que o composto vem sofrendo desde meados da década de 80.

Os níveis de agrotóxicos OCs determinados em áreas costeiras nos arredores da Baía de Bohai-China são um reflexo da presença durante muitos anos de um parque industrial de produção de agrotóxicos na região (HU *et al.*, 2009). Assim como o observado no rio Jaguaribe, a contaminação de sedimentos superficiais por DDT do rio Hai-China, que compõem a bacia de Bohai, é atribuído ao uso intensivo desse composto na agricultura local. Kalantari e Ebadi (2006) relatam como principais responsáveis para contaminação de sedimentos por agrotóxicos OCs as atividades humanas, como a aplicação de agrotóxicos em atividades agrícolas, residenciais e comerciais. Ying *et al.* (1999) em um monitoramento dos estuários de Zhujiang, Minjiang and Haihe na China também encontraram concentrações semelhantes de agrotóxicos OCs em relação aos encontrados no rio Jaguaribe. A faixa observada para o DDT e seus metabólitos (*p,p*-DDD e *o,p*-DDE) foi de 0,1-11,1 ng/g.

Durante muitos anos a produção de DDT e HCH técnico, principais responsáveis pela contaminação do rio Hai-China (HU *et al.*, 2009), foi realizada pelas empresas *Tianjin Chemical Company*® e *Dagu Chemical Company*®, estando desde 1983 à produção destes compostos banida em território Chinês. No entanto, a síntese de Lindano ( $\gamma$ -HCH) pela *Dagu Chemical Company*® não havia cessado até meados de 2000 (TAO *et al.*, 2008).

Foram detectados níveis preocupantes de  $\gamma$ -HCH (0,7 – 3,15 ng/g) (Tabela 8) na zona estuarina do rio Jaguaribe. A presença deste contaminante em ambientes costeiros têm sido motivo de preocupação mundial há alguns anos, tendo sido relatado por CHANG *et al.* (2006). Neste estudo foram detectados concentrações de  $\gamma$ -HCH mais baixos do que os níveis de *o,p*-DDT. De acordo com Rissato *et al.* (2006) isso é reflexo das diferenças nas propriedades físico-químicas entre os dois compostos, como por

exemplo maiores coeficientes de solubilidade em água, pressão de vapor e biodegradabilidade do  $\gamma$ -HCH em comparação com *o,p*-DDT.

Mensah *et al.* (2012) relatam uma distribuição irregular nos níveis de isômeros de HCH nas amostras de sedimento no rio Densu (Gana), semelhantes aos observados neste estudo. A comercialização de HCH técnico na forma do agrotóxico *Gammalin 20*® até meados de 2007 na região, bem como reações de isomerização (degradação metabólica) no ambiente são apontados como causa principal para a dispersão desses contaminantes.

### 5.3 Avaliação da forma de transporte e deposição de OCs no rio Jaguaribe

#### 5.3.1 Distribuição do teor de Black Carbon

O teor de *Black Carbon* foi quantificado pela primeira vez ao longo da bacia do rio Jaguaribe, apresentando níveis bastante semelhantes em relação a outros estudos (Tabela 10).

Tabela 10. Teores de *Black Carbon* na sub-bacia do baixo Jaguaribe e em diversas regiões do mundo.

<i>Regiões</i>	<i>% BC</i>	<i>Compartimento ambiental</i>	<i>Referências</i>
Rio Jaguaribe-CE	0,02 - 0,98	Sedimentos superficiais	Este estudo
Baia de Guanabara	0,03 – 0,31	Sedimentos Superficiais	Luz <i>et al.</i> 2007
Rio Mississipi, EUA	0,04 – 0,78	Sedimentos Superficiais	Mitra <i>et al.</i> 2002
Estuários, Nova Inglaterra	0,2 – 0,7	Sedimentos	Gustafsson <i>et al.</i> 1997
Boston Harbor	0,26 – 0,60	Sedimentos Superficiais	Accardi-Dey <i>et al.</i> 2002

Fonte: o autor

Os teores da fração BC determinados no aporte sedimentar do Rio Jaguaribe, variaram de 0,02 – 0,98% e estão em consonância com os teores encontrados em diversos ambientes costeiros pelo mundo (Tabela 10).

Gustafsson *et al.* (1997) relataram a presença de teores de BC na faixa de 0,2-0,7% em amostras de sedimento estuarino na Inglaterra. O estudo atribui os valores observados ao aumento acelerado do consumo de combustíveis fósseis de origem antropogênica como causa principal para o fato.

Em ambos os estudos, Mitra *et al.* (2002); Eglinton *et al.* (2003) relataram a influência da fração BC como meio de dispersão de contaminantes orgânicos no aporte de carbono de zonas fluviais para oceânicas. O teor de BC encontrado em sedimentos superficiais no Rio Mississipi-EUA (0,04-0,78) apresentou a mesma magnitude do observado no rio Jaguaribe (0,02 - 0,98%).

A mesma faixa foi determinada em Boston Harbor (0,26 - 0,60%) (ACCARDI-DEY *et al.*, 2002). Em áreas costeiras, o material BC depositado é preservado nos sedimentos podendo vir a sofrer processos de ressuspensão, sendo reintroduzidos na coluna d'água (MITRA *et al.*, 2002).

### 5.3.2 Distribuição do teor ácidos húmicos e fúlvicos

O conteúdo de matéria orgânica presente nas amostras coletadas variou entre 1,22 e 12,89% (Tabela 11). Apenas da estação de coleta S7 apresentou um teor de MO acima de 10%, o que é pertinente por estar situada em área de estuário (zona de manguezal) onde o aporte deposicional de MO é bastante elevado devido a intensos processos biogeoquímicos existentes nessas áreas (MIRANDA *et al.*, 2002). Os teores de AH e AF encontrados, principalmente nas amostras do estuário (S6 e S7), são bastante significativos os quais se correlacionam com os níveis de agrotóxicos OCs detectados nessa região.

Tabela 11. Composição da matéria orgânica do sedimento do rio Jaguaribe.

Pontos de Amostragem	% Matéria Orgânica (M.O)	Ácidos Húmicos (A.H)(mg/g)	Ácidos Fúlvicos (A.F)(mg/g)
Domínio Fluvial			
S1	2.11	0.045	0.050
S2	2.48	0.043	0.046
S3	1.22	0.083	0.052
Domínio Estuarino			
S4	1.44	0.118	0.122
S5	3.49	0.288	0.229
S6	3.76	0.368	0.248
S7	12.89	0.713	0.670
S8	9.01	0.259	0.420

Fonte: o autor

Os níveis de substâncias húmicas detectados nas amostras do estuário do rio Jaguaribe são condizentes com a concentração de OCs detectados neste tipo de ambiente. Resíduos de  $\gamma$ -HCH em sedimento são relatados por Waliszewski *et al.*

(2004); Kumar *et al.* (2005) como produtos de reações de isomerização no sedimento ocasionados pela presença de substâncias húmicas e agentes bacteriológicos no meio.

A composição de natureza orgânica presente no sedimento apresenta-se como um complexo sistema de substâncias carbônicas, cuja dinâmica é mantida pela contínua renovação de resíduos orgânicos de diversas naturezas e por uma constante transformação, sob ação de fatores climáticos, biológicos, químicos e físicos, que por definição, são processos de estabilização do húmus em função de aspectos quantitativos e qualitativos detectados no ecossistema. A MO ocupa o papel mais importante, dentre os componentes que governam os processos de sorção de moléculas orgânicas no sedimento (JÚNIOR *et al.*, 2009).

O termo sorção refere-se a todos os processos de retenção de substâncias pelo sedimento, não existindo distinção entre adsorção, partição, absorção e precipitação (KOSKINEN *et al.*, 1990). Para moléculas orgânicas, com baixa solubilidade em água, como a maioria dos agrotóxicos OCs, estas substâncias tem a partição favorecida para fração orgânica do sedimento (governado pelo *K<sub>oc</sub>*), e em razão da sua baixa solubilidade, a partição pode ser ampliada para algumas substâncias. De forma geral, quanto menor a solubilidade do composto, maior a sua partição à fração orgânica do solo (JÚNIOR *et al.*, 2009).

Nos modelos recentemente propostos, é observado que a estrutura das substâncias húmicas contém espaços vazios de diferentes tamanhos, onde poderiam alojar-se esses compostos orgânicos hidrofílicos e/ou hidrofóbicos, como agrotóxicos OCs e outros contaminantes. A natureza heterogênea dos ácidos húmicos e seus agregados coloidais eleva o número potencial de sítios de ligações (ativos) para uma ampla faixa de compostos de diversas naturezas físico-químicas (SCHNITZER, 1978).

Apesar do caráter predominantemente inorgânico do sedimento (matéria orgânica inferiores a 10%), esses teores sugerem intensos processos de ciclagem no reservatório e/ou deposição gradual de material de origem orgânica, além da comunidade bentônica, podendo gerar significativos aportes de biomassa de natureza orgânica ao sedimento (HEGGIE *et al.*, 2002).

No meio ambiente os ácidos húmicos podem ligar íons metálicos dissolvidos de rochas e minerais, interagindo com outros componentes do solo, tais

como as partículas de argilas, afetando deste modo, a estabilidade coloidal, e com isso a estabilidade estrutural da matriz podendo ainda servir como uma ponte entre biocidas usados na agricultura, inibindo deste modo o seu transporte no meio ambiente (QUEIROZ; 2007).

Segundo Queiroz, (2007) o movimento decrescente do agrotóxico *o,p*-DDT em camadas orgânicas de solos de floresta é devido a sua insolubilidade em água, e preferência as substância húmicas. Em contrapartida, os ácidos fúlvicos podem atuar como catalisadores na decomposição química de certos herbicidas em virtude dos grupos funcionais presentes em sua estrutura.

### 5.3.3 Caracterização granulométrica do sedimento

A análise granulométrica realizada nas amostras de sedimento da sub-bacia do baixo Jaguaribe estão agrupados na Tabela 12. Na Figura 10 está ilustrada a composição textural das amostras coletadas ao longo de toda a área de estudo. Observou-se um maior predomínio do teor de finos (silte + argila) em comparação com as frações maiores cascalho e areia nas estações de coleta S7 (77.52%) e S8 (50.74%).

Tabela 12. Análise Granulométrica das amostras de sedimento superficial do rio Jaguaribe.

Pontos de Amostragem	Cascalho (%)	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)
Domínio Fluvial				
S1	0,85	81,53	7,45	10,12
S2	0,29	74,48	12,99	12,23
S3	0,73	82,91	4,01	12,36
Domínio Estuarino				
S4	2,92	89,09	1,49	6,49
S5	0,67	74,37	8,50	16,46
S6	4,66	73,45	7,99	13,88
S7	0,38	22,1	39,01	38,52
S8	1,20	48,06	24,99	25,74

Fonte: o autor

Altos níveis foram encontrados do agrotóxico heptacloro (51,89 ng/g) nas amostras coletadas nas estações S7 e S8 localizadas na zona estuarina do rio Jaguaribe. No Brasil, o uso do heptacloro é proibido desde 2004, sendo permitido o uso restrito no manejo da indústria de madeira (MARANHO, 2006). Uma das justificativas plausíveis para a presença deste agrotóxico proibido no país é o considerável teor de material fino (silte e argila), bem como o conteúdo orgânico (%MO) da matriz sedimentar observado

nesta região. A literatura relata uma forte tendência de agrotóxicos OCs estarem adsorvidos ao teor de MO que compõem a matriz sedimentar em ambientes aquáticos.

Alves, (2003) verificou um forte interação (adsorção) de OCs com a MO associada ao sedimento fino. Propriedades físico-químicas como a hidrofobicidade de OCs (elevado *K<sub>ow</sub>*) e elevados coeficientes de partição a matéria orgânica (*K<sub>oc</sub>*), são apontados como justificativa para tal fenômeno, tornando indisponível a concentração destes poluentes para a coluna d'água (ALVES, 2003). Marini, (2012) em uma abordagem semelhante ao adotado neste estudo no Mar Mediterrâneo, remete os elevados níveis de  $\gamma$ -HCH (lindano) ao alto teor de material fino (silte e argila) presente nas amostras.

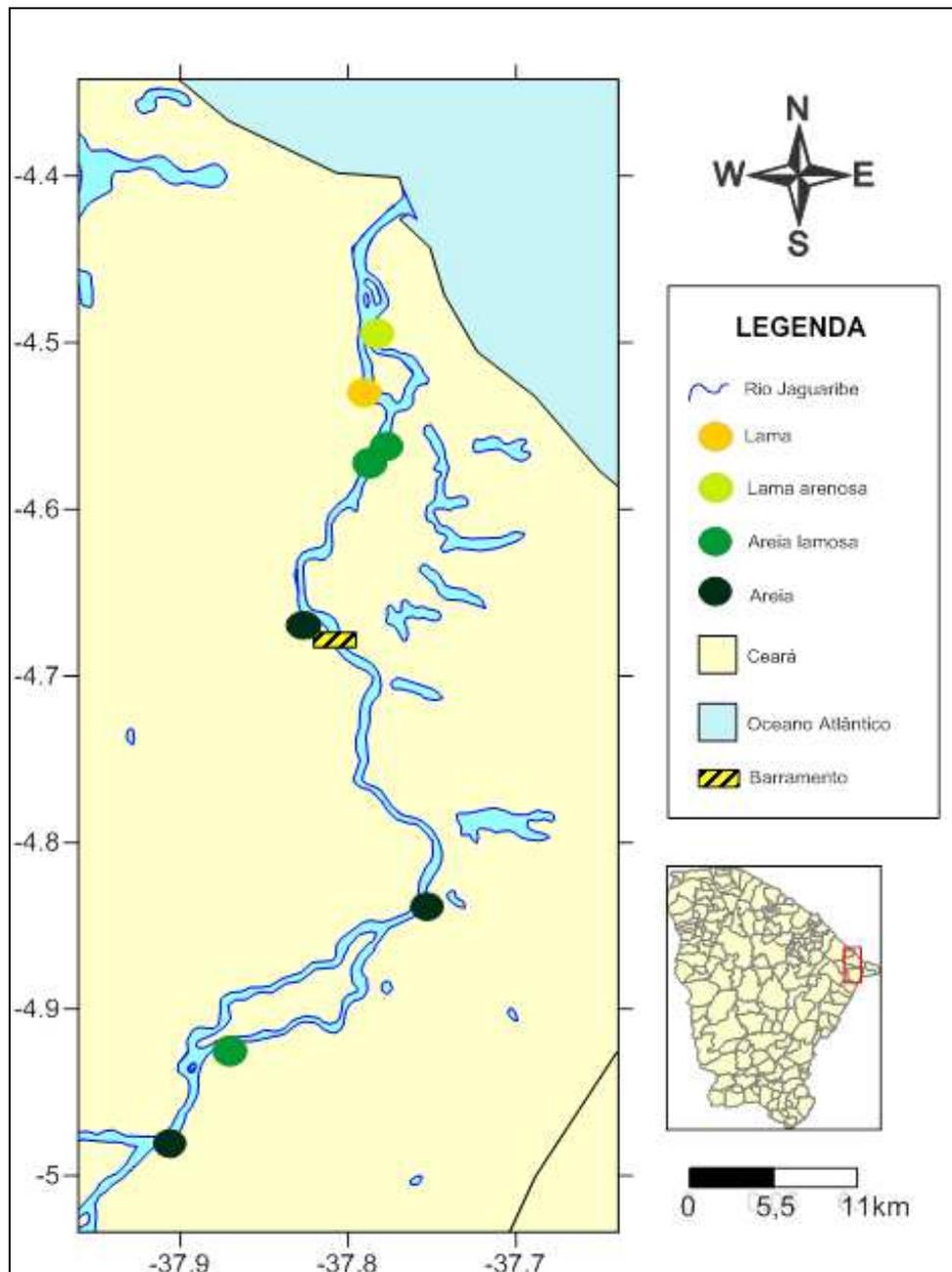
Mendes, (1984) ressalta que, em ambientes de alta energia caracterizam-se por depósitos grossos e bem selecionados, enquanto que os de baixa energia são caracterizados por sedimentos finos e mal selecionados. Sendo a seleção promovida por fatores hidrodinâmicos e/ou aerodinâmicos, é possível que, em ambientes distintos, se alcancem resultados similares. Logo, uma textura lamosa está associada a sedimentos com um grau de seleção tendendo a moderadamente selecionados, provavelmente estão associados a depósitos fluviais que o rio com descargas mais uniformes depositam sedimentos mais finos e melhor selecionados (Tabela 13).

Tabela 13. Caracterização granulométrica de sedimentos superficiais da sub-bacia do baixo Jaguaribe-CE.

Pontos de Amostragem	Diagrama Triangular	Larsonneur	Folk e Ward
Domínio Fluvial			
S1	Areia	Lama Terrígena Arenosa	Areia muito fina
S2	Areia lamosa	Lama Terrígena Arenosa	Areia muito fina
S3	Areia	Lama Terrígena Arenosa	Areia muito fina
Domínio Estuarino			
S4	Areia	Areia Litoclástica Média	Areia média
S5	Areia lamosa	Lama Terrígena Arenosa	Silte Grossa
S6	Areia lamosa	Lama Terrígena Arenosa	Areia fina
S7	Lama	Lama Terrígena	Silte fino
S8	Lama Arenosa	Lama Terrígena Arenosa	Silte grossa

Fonte: o autor

Figura 10. Caracterização granulométrica dos sedimentos ao longo da sub-bacia do baixo Jaguaribe.



Fonte: o autor

#### 5.4 Fatores governantes dos processos de deposição de agrotóxicos OCs na sub-bacia baixo Jaguaribe-CE

As dez variáveis analisadas apresentaram correlações significativas segundo o modelo proposto pela Análise de Componentes Principais. As correlações entre as variáveis propostas observadas em ambiente fluvial podem ser observadas na Figura 11. Pode-se observar que as duas novas componentes geradas (CP1 e CP2) explicam

respectivamente 67,24 e 32,08% da variância total dos dados, correlacionando 100% das informações, antes distribuídas em 10 variáveis e agora em apenas duas dimensões.

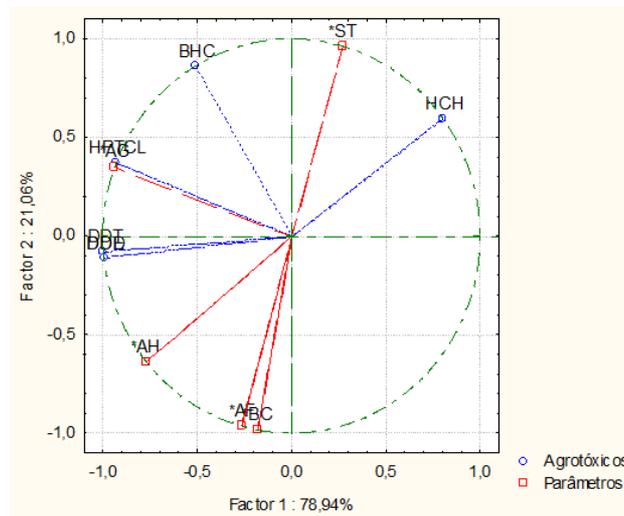
Componentes vetoriais agrupados em um mesmo quadrante sugerem elevado grau de significância estatística dos dados. Em ambiente de domínio fluvial, pode se observar os agrotóxicos *o,p*-DDE, *o,p*-DDT, *p,p*-DDD apresentando forte correlação com as frações húmicas (AH e AF) e BC do sedimento. Para o composto  $\gamma$ -HCH verifica-se alto grau de significância com a fração silte. Os agrotóxicos hexaclorobenzeno (BHC) e heptacloro possuem forte correlação com a fração argila da matriz sedimentar. Pode se inferir que a deposição dos agrotóxicos  $\gamma$ -HCH (lindano), heptacloro e BHC em ambiente fluvial é governada pelo teor de finos (silte + argila) ao longo da sub-bacia do baixo Jaguaribe. Marini, (2012) remete aos níveis de  $\gamma$ -HCH encontrados em amostras de sedimento do mar mediterrâneo ao elevado aporte de material fino (silte e argila). A deposição ambiental dos agrotóxicos *o,p*-DDE, *o,p*-DDT, *p,p*-DDD ao longo da área de estudo é regida pelas frações húmicas, bem como pelo teor de BC depositado na matriz sedimentar. Um comportamento semelhante de OCs com as frações foram observados por Wurl, (2005) em estudos de avaliação ambiental de sedimentos na zona costeira de Singapura.

Tabela 14. Matriz do peso fatorial das variáveis nos dois componentes principais selecionados em ambiente fluvial do Baixo Jaguaribe.

	<i>CP1</i>	<i>CP2</i>
Hexaclorobenzeno	-0,547858	0,836571
$\gamma$ -HCH	0,776261	0,630412
Heptacloro	-0,944559	0,328342
<i>o,p</i> -DDE	-0,987468	-0,157822
<i>o,p</i> -DDT	-0,992255	-0,124214
<i>p,p</i> -DDD	-0,987468	-0,157822
Metoxicloro (MTXCL)	0,157822	-0,987468
Ácidos Húmicos (AH)	-0,741703	-0,670729
Ácidos Fúlvicos (AF)	-0,217616	-0,976035
Black Carbon (BC)	-0,132783	-0,991145
Silte (ST)	-0,228864	0,973458
Argila (AG)	-0,951292	0,308293
% Variância Explicada	67,92	32,08
% Variância Acumulada	100	

Fonte: o autor

Figura 3. ACP para os agrotóxicos OCs detectados em ambiente fluvial.



Fonte: o autor

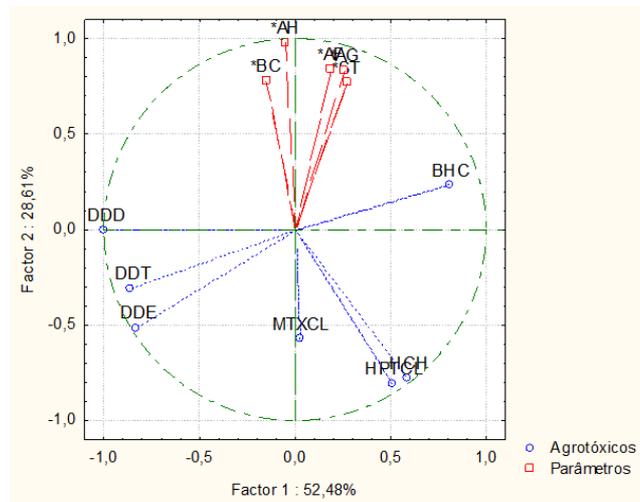
A correlação entre as variáveis propostas observadas em ambiente estuarino pode ser observada na Figura 12. Verificou-se que as duas novas componentes geradas (CP1 e CP2) explicam respectivamente 52,48 e 28,61% da variância total dos dados, concentrando 81,09% das informações antes dissolvidas em 11 dimensões. O componente vetorial hexaclorobenzeno (BHC) apresenta alto grau de significância estatística com as variáveis AH, silte e argila. Segundo a ACP é possível afirmar que os parâmetros que governam os processos deposicionais do agrotóxico hexaclorobenzeno na zona estuarina do rio Jaguaribe são as frações finas do sedimento (silte e argila), bem como a fração de ácido húmico. Baixos graus de significância com a matriz sedimentar foram evidenciados para os outros agrotóxicos monitorados neste ambiente. O elevado aporte de matéria orgânica aliada a predominância de material sedimentar fino em ambientes estuarinos (p.ex. manguezal), contribuem para uma grande retenção de contaminantes orgânicos (p. ex.: agrotóxicos) em seu leito (PETERS *et al.*, 1997).

Tabela 15. Matriz do peso fatorial das variáveis nos dois componentes principais selecionados em ambiente estuarino do Baixo Jaguaribe.

	<i>CP1</i>	<i>CP 2</i>
Hexaclorobenzeno	0,806396	0,231043
$\gamma$ -HCH	0,588784	-0,777246
Heptacloro	0,509678	-0,809693
<i>o,p</i> -DDE	-0,827968	-0,514297
<i>o,p</i> -DDT	-0,859297	-0,310709
<i>p,p</i> -DDD	-0,996315	-0,004642
Metoxicloro	0,023435	-0,573415
Ácidos Húmicos	-0,048526	0,977457
Ácidos Fúlvicos	0,186923	0,836820
Black Carbon	-0,151446	0,776094
Silte	0,269839	0,767237
Argila	0,260610	0,831635
% Variância Explicada	52,48	28,61
% Variância Acumulada	81,09	

Fonte: o autor

Figura 12. ACP para os agrotóxicos OCs detectados em ambiente estuarino.



Fonte: o autor

## **5.5. Avaliação do risco ambiental de áreas impactadas por agrotóxicos organoclorados**

A grande importância socioeconômica associada a extração de recursos advindos de zonas costeiras, trouxe a necessidade da elaboração de protocolos que avaliem a qualidade de compartimentos ambientais (sedimento, água, ar, etc.) que compõem estes ecossistemas. O Conselho Canadense de Ministros do Meio Ambiente (CCME) propôs um documento que contempla, dentre outros tópicos, a avaliação de parâmetros que visam a qualidade de sedimentos contaminados tanto de origem fluvial quanto marinho (Tabela 16) (CANADÁ, 2002). O padrão de qualidade temporário (PQT) e o nível de efeito provável (NEP) são parâmetros de avaliação da significância toxicológica de ecossistemas biológicos, relacionados aos níveis de contaminação ocasionados por compostos deletérios (orgânicos e inorgânicos) presentes em matrizes sedimentares, atuando como ferramentas na tomada de decisões governamentais de proteção e monitoramento ambiental ao redor do mundo (CANADÁ, 2002).

As concentrações de agrotóxicos OCs em sedimento abaixo do PQT, normalmente não provocam efeitos adversos sobre os organismos aquáticos, enquanto as concentrações acima do NEP estão associadas a efeitos biológicos adversos (CANADÁ, 2002).

Pode ser evidenciado um elevado percentual de amostras contaminadas pelos agrotóxicos heptacloro (100%) e  $\gamma$ -HCH (75%) em domínio estuarino do rio Jaguaribe. O mesmo comportamento foi verificado nas amostras de domínio fluvial (Tabela 16). Em um estudo realizado no Lago Menzala (Egito), os impactos ocasionados na biota estão diretamente relacionados aos níveis de  $\gamma$ -HCH detectados nas amostras de sedimento (BARAKAT, 2012). Por se tratar de uma área de estuário, as concentrações destes poluentes na sub-bacia do baixo Jaguaribe são alarmantes devido ao elevado potencial de risco ambiental e ecológico para a biota local.

No Brasil, não existe uma legislação específica para verificação do risco ambiental e ecológico de sedimentos em ambientes estuarinos. A única resolução CONAMA relatada na literatura (344 de 25 de Março de 2004), contempla apenas uma avaliação do potencial de risco ambiental de sedimentos contaminados oriundos de áreas de dragagem.

De acordo com esta Resolução, os níveis de *p,p*-DDD aceitáveis são de 3,54 - 8,51 ng/g em sedimentos de ambientes predominantemente de águas doces, e de 1,22- 7,81 ng/g em amostras de sedimento onde existe predomínio de águas salobras. Como pode ser observado, foi detectada a presença de *p,p*-DDD (2,42 ng/g) em área de estuário (Ponto S6) caracterizando a região como uma área de baixa probabilidade de efeitos adversos a biota. Para o agrotóxico  $\gamma$ -HCH (lindano), os níveis detectados estão na faixa de 0,70–3,15 ng/g nas amostras de sedimento analisadas. Segundo a CONAMA 344 de 2004, concentrações nesta ordem (3,15 ng/g) caracterizam o ambiente como alta probabilidade de risco ecológico tanto em sedimentos de origem fluvial (água doce) como de origem estuarina (água salobra).

Tabela 16. Níveis de PQT, NEP e incidência (%) de OCs nas amostras de sedimento do rio Jaguaribe segundo Agência Ambiental Canadense (CANADÁ, 2002).

Fonte: o autor

Agrotóxicos	Água Doce					Água <i>Marinha</i>				
	PQT(ng/g)	NEP(ng/g)	% < PQT	PQT<%<NEP	%>NEP	PQT(ng/g)	NEP(ng/g)	%<PQT	PQT<%<NEP	%>NEP
Hexaclorobenzeno	NC	NC	ND	ND	ND	NC	NC	ND	ND	ND
$\gamma$ -HCH (Lindano)	0,94	1,38	25	ND	25	0,32	0,99	ND	ND	75
$\alpha$ -BHC	NC	NC	ND	ND	ND	NC	NC	ND	ND	ND
$\beta$ -BHC	NC	NC	ND	ND	ND	NC	NC	ND	ND	ND
Heptacloro	0,60	2,74	ND	25	75	0,60	2,74	ND	ND	100
Endossulfan	NC	NC	ND	ND	ND	NC	NC	ND	ND	ND
<i>o,p</i> -DDE	1,42	6,75	75	25	ND	2,07	374	ND	100	ND
<i>p,p</i> -DDD	3,54	8,51	100	ND	ND	1,22	7,81	ND	100	ND
<i>o,p</i> -DDT	1,19	4,77	75	25	ND	1,19	4,77	ND	100	ND
Metoxicloro	NC	NC	ND	ND	ND	NC	NC	ND	ND	ND

NC= Substâncias não contempladas pela Agência Canadense de Qualidade de Sedimentos Marinhos

ND= Não detectado

Tabela 17. Avaliação do potencial de risco ambiental de OCs em sedimentos.  
 Fonte: o autor

Agrotóxicos	Níveis no rio Jaguaribe (ng/g )		Conama 344, Março de 2004 (ng/g <sup>1</sup> )		CCME, 2002 (ng/g )	
	Água Doce	Água Salobra	Água Doce	Água Salobra	Água Doce	Água Marinha
Hexaclorobenzeno	1,55 - 2,45	1,31 - 2,16	-	-	-	-
Lindano ( $\gamma$ -HCH)	0,70 - 1,38	0,58 - 3,15	0,94 - 1,38	0,32 - 0,99	0,94 - 1,38	0,32 - 0,99
$\alpha$ -BHC	-	-	-	0,32 - 0,99	-	-
$\beta$ -BHC	-	-	-	0,32 - 0,99	-	-
Heptacloro	1,65 - 24,29	16,69 - 51,89	-	-	-	-
Endossulfan	-	-	-	-	-	-
<i>o,p</i> -DDE	0,51 - 1,96	2,39 - 3,11	1,42 - 6,75	2,07 - 374	1,42 - 6,75	2,07 - 374
<i>p,p</i> -DDD	0,41 - 1,35	1,61 - 2,42	3,54 - 8,51	1,22 - 7,81	3,54 - 8,51	1,22 - 7,81
<i>o,p</i> -DDT	0,81 - 2,45	2,98 - 3,45	1,19 - 4,77	1,19 - 4,77	1,19 - 4,77	1,19 - 4,77

Os níveis detectados para os outros OCs não estão enquadrados dentro das faixas de risco apresentados pelas normas vigentes. Esse fato não descaracteriza esses compostos como potenciais contaminantes da biota devido aos elevados riscos toxicológicos atribuídos aos inúmeros estudos de contaminação relatados na comunidade científica.

# CAPÍTULO 6

## CONCLUSÕES

## 6. CONCLUSÕES

O estudo de avaliação dos parâmetros que governam a mobilidade de agrotóxicos em matrizes ambientais sólidas (sedimentos) na região da sub-bacia do baixo Jaguaribe-CE é um trabalho pioneiro que inicia uma nova perspectiva no desenvolvimento de ações voltadas para atividades de avaliação de impacto ambiental na região do semiárido cearense.

Através das técnicas de CG-EM e CG-DCE foram possíveis a detecção de sete dos dez agrotóxicos organoclorados propostos no estudo: hexaclorobenzeno;  $\gamma$ -HCH (lindano); heptacloro; *o,p*-DDE; *o,p*-DDT, *p,p*-DDD e metoxicloro.

Os níveis de OCs no sedimento superficial da sub-bacia do baixo Jaguaribe variaram de não detectado a 14,84 ng/g em ambiente de domínio fluvial, e em domínio estuarino, a variação foi de não detectado a 51,89 ng/g. Os níveis de OCs verificados em domínio estuarino foram maiores que os da porção fluvial, sendo justificados pela capacidade dos estuários, especialmente zonas de manguezais, em reterem contaminantes orgânicos hidrofóbicos. Os níveis encontrados na região de estudo são oriundos do histórico *input* de OCs utilizado na atividade agrícola, bem como no lançamento de efluentes industriais e programas de combate a insetos vetores de doenças.

Observou-se uma predominância dos metabólitos (*o,p*-DDE e *p,p*-DDD) em relação ao seu parental (*o,p*-DDT). Esse fato aponta para um lançamento destes OCs no passado, uma vez que é justificado pelas restrições no comércio e distribuição desses OCs em vários países inclusive o Brasil. Outro fator que deve ser levado em conta é sua natureza físico-química, na qual acarreta em uma elevada persistência em ecossistemas costeiros do semiárido brasileiro.

Através da avaliação dos parâmetros deposicionais dos OCs na sub-bacia do baixo Jaguaribe, verificou-se que a fração governante na interação dos compostos  $\gamma$ -HCH, heptacloro, *o,p*-DDT, BHC e metoxicloro com a matriz sedimentar é o teor de finos (silte + argila). Os OCs *p,p*-DDD e *o,p*-DDE são governados pelas frações húmicas (AH e AF) e o teor de *Black Carbon* (BC).

Pode ser evidenciado um elevado percentual de amostras contaminadas pelos agrotóxicos heptacloro (100%) e  $\gamma$ -HCH (75%) em domínio estuarino do rio Jaguaribe. Segundo as normas ambientais vigentes no país, a sub-bacia do baixo é classificada como um ambiente que apresenta alta probabilidade de risco ecológico tanto em sedimentos de domínio fluvial (água doce) como estuarino (água salobra).

# CAPÍTULO 7

## REFERÊNCIAS

## 7. REFERÊNCIAS

ACCARDI-DEY, A.; GSCHWEND, P. M. **Assessing the Combined Roles of Natural Organic Matter and Black Carbon as Sorbents in Sediments**. Environmental Science and Technology, vol. 36, p. 21 - 29, 2002.

AGUILLAR, A.; BORREL, A.; REIJNDERS, P. J. H. **Geographical and temporal variations in levels of organochlorine contaminants in marine mammals**. Marine Environmental Research, vol. 53, p. 83 - 116, 2002.

ALVES, S. R.; OLIVEIRA-SILVA, J. J. **Avaliação de ambientes contaminados por agrotóxicos. É veneno ou é remédio? Agrotóxicos, saúde e ambiente**. Rio de Janeiro: ed. Fiocruz, p. 137-145, 2003.

ALMEIDA, F. V.; CENTENO, A. J.; BISINOTI, M. C.; JARDIM, W. F. **Substâncias Tóxicas Persistentes (STP) no Brasil**. Química Nova, vol. 30, n. 8, p. 1976 - 1985, 2007.

ALVES, F. A. O. V. **Pesquisa de Agrotóxicos Organoclorados em Sedimentos e Rizo - sedimentos do Estuário do Rio Douro**. 2005. Dissertação (Mestrado em Química) - Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, 2005.

AMARAL, C. R., **Análise da viabilidade socioambiental da fruticultura irrigada do Baixo Jaguaribe, Ceará**. 2007. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) – Pós graduação em Desenvolvimento e meio ambiente - PRODEMA. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.

ANDRADE, E. M.; ARAÚJO, L. de F. P.; ROSA, M. de F.; GOMES, R. B.; LOBATO, F. A. de O. **Fatores determinantes da qualidade das águas superficiais na bacia do Alto Acaraú, Ceará, Brasil**. Ciência Rural, vol. 37, n. 6, 2007.

ANDRÉA, M. M. **Contaminação do solo por pesticidas**. Centro de Proteção Ambiental do Instituto Biológico. Disponível em: [http://www.geocities.com/~esabio/agua/contaminacao\\_pesticidas.htm](http://www.geocities.com/~esabio/agua/contaminacao_pesticidas.htm). Acesso em: 22 de jan. 2012.

ARAÚJO, L. F. P.; ZAPATA, J. F. F.; MARTINS, C. B.; MAIA, G. A.; BARROSO, M. A. T.; CRAVEIRO, A. A. **Organochlorine pesticide residues research in the milk of the Ceara state - Brazil**. *Ciência Agrônômica*, vol. 17, p. 49 - 54, 1986.

ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological Profile for Metoxychlor**. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 2002, 290p.

BARRA, R.; COLOMBO, C.; EGUREN J.; JARDIM, W. F.; GAMBOA, G. N.; MENDONZA, G. **Regionally Based Assessment of Persistent Toxic Substances - Eastern and Western South America Regional Report**. *Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 1, p. 185, 2005.

BARAKAT, A. O.; MOSTAFA, A.; WADE, T. L.; SWEET, S. T.; EL SAYED, N. B. **Assessment of persistent organochlorine pollutants in sediments from Lake Manzala, Egypt**. *Marine pollution bulletin*, vol. 64, p. 1713 – 1720, 2012.

BARRETO, F. M. S. **Contaminação da água subterrânea por pesticidas e nitrato no município de Tianguá, Ceará**. Tese (Doutorado em Saneamento Ambiental) - Universidade Federal de Ceará, Fortaleza, 2006.

BAUDO, R.; GIESY, J.; MUNTAU, H. **Sediments: Chemistry and Toxicity of in-place Pollutants**. CRC Press, Boca Raton, Florida, p. 12–20, 1990.

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.

BAYEN, S. **Occurrence, bioavailability and toxic effects of trace metals and organic contaminants in mangrove ecosystems: A review**. *Environmental International*, vol. 48, p. 84 – 101, 2012.

BERNT, K. E.; HAMMIL, M. O.; LEBEUF, M.; KOVACS, K. M. **Levels and patterns of PCBs and OC pesticides in harbor and grey seals from the St. Lawrence Estuary, Canada**. *Science Total Environment*, vol. 243/244, p. 243 - 262, 1999.

BERTHOUEX, P. M.; BROWN, L. C. **Statistic for environmental engineers**, 2º ed. Boca Raton: Lewis Publishers, 489 f., 2002.

BELFORT, C. C.; LIMA, M. J. O.; NERY, E. B. **Ocorrência de Resíduos de Agrotóxicos do Grupo Organoclorado Em Hortaliças Comercializadas Em Teresina-Pi**. Universidade Federal do Piauí - Centro de Ciências Agrárias – Departº Fitotecnia, 2004.

BORGHINI, F.; GRIMALT, J. O.; SANCHEZ-HERNANDEZ, J. C.; BARRA, R.; GARCÍA, C. J. T.; FOCARDIA, S. **Organochlorine compounds in soils and sediments of the mountain Andean Lakes**. Environmental Pollution, vol. 136, p. 253 - 266, 2005.

BRANDINI, F. P.; LOPES, R. M.; GUTSSIT, K. S.; SPACH, H. L.; SASSI, R. **Planctologia na plataforma continental do Brasil: diagnose e revisão**. Paraná: REVIZEE, 196 p, 1997.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância Sanitária. **Manual de Vigilância da Saúde de Populações Expostas a Agrotóxicos**. Organização Pan-Americana de Saúde/Organização Mundial de Saúde. Brasília, 1997.

BRASIL. **Lei 7802, de 11 de julho de 1989**. Diário Oficial da União, República Federativa do Brasil, Brasília, 12/07/1989. Disponível em <http://www.planalto.gov.br/ccivil/leis/>, Acesso em: 08 set. 2011.

BRITO, N. M.; JÚNIOR, O. P. A.; POLESE, L.; RIBEIRO, M. L. **Validação De Métodos Analíticos: Estratégia e Discussão. Pesticidas**. Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente, Curitiba, vol. 13, p. 129 - 146, 2003.

CALDAS, E. D.; COELHO, R.; SOUZA, L. C. K. R.; SIBA, S. C. **Organochlorine Pesticides in Water, Sediment, and Fish of Paranoá Lake of Brasilia, Brazil**. Bulletin Environmental Contamination and Toxicology, vol. 62, p. 199 – 206, 1999.

CANADÁ. Canadian Council of Ministers of the Environment. **Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life**, 1999. Atualizado em 2002.

CARVALHO, P. N.; RODRIGUES, P. N. R.; BASTO, M. C. P.; VASCONCELOS, M. T. S. D. **Organochlorine pesticides levels in Portuguese coastal areas.** Chemosphere, vol. 75, p. 595 - 600, 2009.

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

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, *in press*, 2012.

CHANG, S.; DOONG, R. **Concentration and fate of persistent organochlorine pesticides in estuarine sediments using headspace solid-phase microextraction.** Chemosphere, vol. 62, p. 1869 - 1878, 2006.

CHEN, Z. M.; WANG, Y. H. **Chromatographic methods for the determination of pyrethrin and pyrethroid pesticide residues in crops, foods and environmental samples.** Journal of Chromatography, vol. 754, n. 1, p. 367 - 395, 1996.

CHEN, W.; KAN, A. T.; FU, G.; TOMSON, M. B. **Factors affecting the release of hydrophobic organic contaminants from natural sediments.** Environmental Toxicology and Chemistry, vol. 19, p. 2401 - 2408, 2000.

CHEN, J. L.; WONG, Y. S.; TAM, N. F. Y. **Static and dynamic sorption of phenanthrene in mangrove sediment slurry.** Journal of Hazardous Materials, vol. 168, n. 2, p. 1422 - 1429, 2009.

CHI, F. H.; AMY, G. L. **Transport of anthracene and benz(a)anthracene through iron quartz and three aquifer materials in laboratory columns.** Chemosphere, vol. 55, n. 4, p. 515 - 524, 2004.

CORNELISSEN, G.; GUSTAFSSON, M.; BUCHELI, T. D.; JONKER, M. T. O.; KOELMANS, A.; VAN NOORT, P. C. M. **Extensive sorption of organic compounds to black carbon, coal, and kerogen in sediments and soils: mechanisms and consequences for distribution, bioaccumulation, and biodegradation.** Environmental science technologies, vol. 39 (18), p. 6881-6895, 2005.

COVACI, A.; GHEORGHE, A.; HULEA, O.; SCHEPENS, P. **Levels and distribution of organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in sediments and biota from the Danube Delta, Romania.** Environmental pollution, vol. 140, p. 136 - 149, 2006.

DALLA VILLA, R.; CARVALHO DORES, E. F. G.; CARBO, L. F. C. **Dissipation of DDT in a heavily contaminated soil in Mato Grosso, Brazil.** Chemosphere, vol. 64, p. 549 - 554, 2006.

DA SILVA, A. M. F.; LEMES, V. R. R.; BARRETO, H. H. C.; OLIVEIRA, E. S.; DE ALLELUIA, I. B.; PAUMGARTTEN, F. J. R. **Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in edible fish species and dolphins from Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil.** Environmental Contamination and Toxicology, vol. 70, p. 1151 - 1157, 2003.

DICKENS, A. F.; GÉLINAS, Y.; MASIELLO, C. A.; WAKEHAM, S.; HEDGES, J. I. **Reburial of Fossil Organic Carbon in Marine Sediments.** Nature, vol. 427, p. 22, 2004.

DOONG, R. A.; PENG, C. K.; SUN, Y. C.; LIAO, P. L. **Composition and distribution of organochlorine pesticide residues in surface sediments from the Wu-Shi River estuary, Taiwan.** Marine Pollution Bulletin, vol. 45, p. 246 – 253, 2002.

DNOCS. **Projetos: perímetro irrigado Jaguaribe Apodi.** Disponível em: <<http://201.30.148.11/~apoena/php/projetos/projetos.php>> Acesso em: agosto/2011.

ECOBICHON, D.J. **Toxic Effects of Pesticides.** Toxicology, vol. 565, p. 573 - 574, Pergamon Press, New York, 1991.

EGLINGTON, T. I.; REPETA, D. J. **Organic Matter in the Contemporary Ocean. Treatise on Geochemistry.** H. Elderfield. The Oceans and Marine Geochemistry, vol. 6, p. 145 - 180, 2003.

EHLERS, G. A. C.; LOIBNER, A. P. **Linking organic pollutant (bio)availability with geosorbent properties and biomimetic methodology: A review of geosorbent characterization and (bio)availability prediction.** Environmental Pollution, vol. 141, p. 494 - 512, 2006.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA- **Estratégia de controle de podridões em pós-colheita de melão: uma revisão.** Fortaleza: EMBRAPA, 2008.

EPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Contaminated sediment strategy. Office of water.** Washington, D.C. EPA-823-R- 98-001. Disponível na internet: <http://www.epa.gov/OST/cs/manage/contents.html>, Acesso em 01 de janeiro de 2012.

EPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **List of IRIS Substances. IRIS (Integrated Risk Information System), U. S. EPA.** Disponível em <http://www.epa.gov/iris/subst/index.html>, Acesso em 01 de janeiro 2012.

FERNANDES, M. B.; SKJEMSTAD, J. O.; JOHNSON, B. B.; WELLS, J. D. & BROOKS, P. **Characterization of Carbonaceous Combustion Residues. Morphological, Elemental and Spectroscopic Features.** Chemosphere, vol. 51, p. 785 - 795, 2003.

FILLMANN, G.; READMAN, J. W.; TOLOSA, I.; BARTOCCI, J.; VILLENEUVE, J. P.; CATTINI, C.; MEE, L. D. **Persistent organochlorine residues in sediments from the Black Sea.** Marine Pollution Boletim, vol. 44, p.122 – 133, 2002.

FLORES, ARACELI VERONICA; QUEIROZ, MARIA ELIANA LOPES RIBEIRO DE; NEVES, ANTONIO AUGUSTO; GOULART, SIMONE MACHADO. **Extração e**

**análise de organoclorados em sedimentos do Ribeirão São Bartolomeu, Viçosa-MG.** Analytical, vol. 13, p. 42 - 47, 2004.

FRIBERG, L. T. **The rationale of biologic monitoring of chemicals – with special reference to metals.** In: Am. Ind, Hyg. Assoc. J., vol. 46, p. 633 - 42, 1985.

FREITAS, B. M. C. **Marcas da modernização da agricultura no território do Perímetro Irrigado Jaguaribe-Apodi: uma face da atual reestruturação socioespacial do Ceará.** 181f. Dissertação (Mestrado em Geografia) – Universidade Estadual do Ceará, Fortaleza, 2010.

GEYER, H.; SHEUNERT I.; KORTE, F. **Bioconcentration potential of organic environmental chemicals in humans.** Regulatory Toxicology Pharmacology, vol. 6, p. 313 - 47, 1986.

GOLTERMAN, H. L.; SLY, P. G.; THOMAS, R. L. **Study of the relationship between water quality and sediment transport.** Paris: Unesco, 1983.

GUSTAFSSON, O.; HAGHSETA, F.; CHAN, C.; MACFARLANE, J.; GSCHWEND, P. M. **Quantification of the Dilute Sedimentary Soot Phase: Implications for PAH Speciation and Bioavailability.** Environmental Science Technology, vol. 31, p. 203-209, 1997.

GUZZELA, L.; ROSCIOLI, C.; VIGANO, L.; SAHA, M.; SARKAR, S. K.; BHATTACHARYA, A. **Evaluation of the concentration of HCH, DDT, HCB, PCB and PAH in the sediments along the lower stretch of Hugli estuary, West Bengal, northeast India.** Environmental International, vol. 31, p. 523 –534, 2005.

HAO, H.; SUN, B.; ZHAO, Z. **Effect of land use change from paddy to vegetable field on the residues of organochlorine pesticides in soils.** Environmental Pollution, vol. 156, p. 1046 – 1052, 2008.

HAYES, W. J.; LAWS, E. R. **Chlorinated hydrocarbon insecticides.** Handbook of Pesticide Toxicology. vol. 2, p. 752, 1984.

HEGGIE, D.; FREDERICKS, D.; SMITH, C.; RADKE, L.; MURRAY, E.; ATKINSON, I. **Sediment Nutrient Fluxes and Eutrophication**. Geoscience Australia, Canberra, p. 165 - 168, 2002.

HONG, H.; CHEN, W.; XU, L.; WANG, X.; ZHANG, L. **Distribution and fate of organochlorine pollutants in the Pearl River estuary**. Marine Pollution Bulletin, vol. 39, p. 376 – 82, 1999.

HU, L.; ZHANG, G.; ZHENG, B.; QIN, Y.; LIN, T.; GUO, Z. **Occurrence and distribution of organochlorine pesticides (OCPs) in surface sediments of the Bohai Sea, China**. Chemosphere, vol. 77, p. 663 – 672, 2009.

IARC - INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. **Lists of IARC Evaluations**. Disponível em <http://monographs.iarc.fr/monoeval/crthall.html>, acesso em 01 janeiro 2012.

IWATA, H.; TANABE, S.; SAKAI, N.; TATSUKAWA, R. **Distribution of persistent organochlorines in the oceanic air and surface seawater and the role of ocean on their global transport and fate**. Environmental Science and Technology, vol. 27, p. 1080 – 1098, 1993.

IBAMA - DILIQ, **Relatório de Consumo de ingredientes ativos de Agrotóxicos e afins no Brasil**, Publicação Restrita, Brasília, 2003.

IBGE – **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística**. <http://www.ibge.gov.br>, Acesso em 30 de novembro de 2011

INMETRO. Orientações **sobre validação de métodos de ensaios químicos - DOQ-CGCRE-008**. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial, 2003, 35 p.

IPECE - **Instituto de Pesquisa e Estratégia Econômica do Estado do Ceará**, vinculado a Secretaria de Planejamento e Gestão (SEPLAG). <http://www.ipece.ce.gov.br>, Acesso em Junho de 2009.

IPECE – **Instituto de Pesquisa e Estratégia Econômica do Estado do Ceará**. Perfil Básico Municipal – Limoeiro do Norte, Fortaleza–CE, 2008. <http://www.ipece.ce.gov.br>, Acesso em Junho de 2009.

IPECE – **Instituto de Pesquisa e Estratégia Econômica do Estado do Ceará**. Agronegócio Cearense: Um Balanço de 2010 e Desempenho no 1º Trimestre de 2011, Fortaleza–CE, 2011. <http://www.ipece.ce.gov.br>, Acesso em dezembro de 2011.

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry. **Global availability of information on agrochemicals**. <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/>, Acesso em 27/12/2011.

IUPAC-International Union of Pure and Applied Chemistry. **Nomenclature for automated and mechanised analysis** (Recommendations 1989). Pure and Applied Chemistry, vol. 61, n. 9, p. 1657 - 1664, 1989.

JAGA, K., DHARMANI, C. **Global surveillance of DDT and DDE levels in human tissues**. Journal Occupational Environmental Health, vol. 16, p. 7 – 20, 2003.

JUNIOR, R. S. O.; REGITANO, J. B. **Química e Mineralogia do Solo**. Parte II: Aplicações. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciências do Solo-SBCS, p. 187-248, 2009.

KALANTARI, M. R.; EBADI, A. G. **Study and Measurement of some persistent organochlorine residues in sediments from the two great rivers (Tajan and Neka) of Mazandaran province (Iran)**. Journal of Applied Sciences, vol. 5/6, p. 1028 – 1032, 2006.

KIM, M-S.; KANGA, T. W.; PYOB, W.; YOON, J.; CHOI, K.; HONG, J. **Determination of organochlorine pesticides in sediment using graphitized carbon black solid-phase extraction and gas chromatography/mass spectrometry**. Journal of Chromatography, vol. 1208, p. 25 - 33, 2008.

KLEIVANE, L.; SKAARE, J. U. **OC contaminants in northeast Atlantic Minke whales (*Balaenoptera acutorostrata*)**. Environmental Pollution, vol. 101, p. 231-239, 1998.

KOELMANS, A.; JONKER, M. T. O.; CORNELISSEN, G.; BUCHELI, T. D.; VAN NOORTA, P. C. M. & GUSTAFSSON, O. **Black Carbon: The reverse of this dark side. Review**. Chemosphere, vol. 63, p. 365-377, 2006.

KOSKINEN, W. C.; HARPER, S. S. **The retention process: mechanisms**. Ed. **Pesticides in the soil environment: Processes, impacts and modeling**. Madison, Soil Science Society of America, p. 51-57, (Book Series, 2), 1990.

KUCUKSEZGIN, F.; GONUL, L. T. **Distribution and ecological risk of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in surface sediments from the Eastern Aegean**. Marine Pollution Boletim, vol. 64, p. 1713 – 1720, 2012.

KUMAR, M.; CHAUDHARY, P.; DWIVEDI, M.; KUMAR, R.; PAUL, D.; JAIN, R. K.; GARG, S. K.; KUMAR, A. **Enhanced biodegradation of beta and delta-hexachlorocyclohexane in the presence of alpha- and gamma-isomers in contaminated soils**. Environmental Science Technology, vol. 39, p. 4005 – 4011, 2005.

LACERDA, N. B.; OLIVEIRA, T. S. **Agricultura irrigada e a qualidade de vida dos agricultores em perímetros do Estado do Ceará, Brasil**. Revista Ciência Agronômica, vol. 38, n. 2, p. 216-223, 2007.

LANÇAS, F. M.; **Extração em Fase Sólida (SPE)**. 4ª edição. São Carlos: Rima Editora, vol. 1, 96 p, 2004a.

LANÇAS, F. **Validação de métodos cromatográficos de análise**. Editora Rima: São Paulo, p. 9-28, 2004b.

LARA, W. H.; BATISTA, G. C., **Pesticidas**. Química Nova, vol. 15, n. 2, p. 161 - 165, 1992.

LEÃO, B. M. **Biomassa, Taxonomia e Ecologia do fitoplâncton do Estuário do Rio Igarassu (Pernambuco, Brasil)**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal Rural de Pernambuco - UFRPE, 64 p., 2004.

LICK, W. J. **Sediment and contaminant transport in surface waters**. CRC press, Boca Raton, FL. 2009.

LIMA, D. M. **Metodologia para quantificação e avaliação da partição de agrotóxicos no estuário do Rio Jaguaribe-Ce**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará – LABOMAR, 98 p., 2011.

LIN, T.; HU, L.; SHI, X.; LI, Y.; GUO, Z.; ZHANG, G. **Distribution and sources of organochlorine pesticides in sediments of the coastal East China Sea**. Marine Pollution Bulletin, vol. 64, p. 1549 – 1555, 2012.

LIU, Z; LEE, C. **The role of organic matter in the sorption capacity of marine sediments**. Marine Chemistry, vol.105, n. 3, p. 240 - 257, 2007.

LOHMANN, R.; MacFARLANE, J. K.; GSCHWEND, P. M. **Importance of Black Carbon to Sorption of Native PAHs, PCBs and PCDDs in Boston and New York Harbor Sediments**. Environmental Science Technology, vol. 39, p. 141 - 148, 2005.

LU, M.; ZENG, D. C.; LIAO, Y.; TONG, B. **Distribution and characterization of organochlorine pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediment from Poyang Lake, China**. Science of the Total Environment, vol. 433, p. 491 – 497, 2012.

LUZ, L. G. **Investigação sobre o Carbono Negro em Sedimentos da Baía de Guanabara e Manguezais: Distribuição e Influência na Sorção de HPAs**. Dissertação de Mestrado, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2007.

MACHADO, P. L. O. A. **Método para a extração de substâncias húmicas do solo – ácido húmico e ácido fúlvico**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 4 p, Comunicado Técnico, vol. 1, 1999.

MARANHO, L. A. **Biomagnificação do Heptacloro num modelo de simulação em condições ex-situ.** Dissertação de Mestrado, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

MARINI, M.; BETTI, M.; GRATI, F.; MARCONI, V.; MASTROGIACOMO, A. R.; POLIDORI, P.; SANXHAKU, M. **Evaluation of lindane diffusion along the southeastern Adriatic coastal strip (Mediterranean Sea): A case study in an Albanian industrial area.** Marine Pollution Bulletin, vol. 64, p. 472 – 478, 2012.

MASIELLO, C. A. **New Directions in Black Carbon Organic Geochemistry.** Marine Chemistry, vol. 92 , p. 201 - 213, 2004.

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

MENDES, J. C. **Elementos de estratigrafia.** São Paulo: T. A. Queiroz, 1984.

MENSAH, H. K.; ATIEMO, S. M.; PALM, L. M. N. D.; ARTHUR, S. B.; TUTU, A. O.; FOSU, P. **Determination of organochlorine pesticide residue in sediment and water from the Densu river basin, Ghana.** Chemosphere, vol. 86, p. 286 – 292, 2012.

MEYER, A.; CHRISMAN, J.; MOREIRA, J. C.; KOIFMAN, S. **Cancer mortality among agricultural workers from Serrana Region, State of Rio de Janeiro, Brazil.** Environmental Research, vol. 93, p. 264-271, 2003.

MICHEL. M.; BUSZEWSKI, B.; **Optimization of a matrix-solid phase dispersion method for determination analysis of carbendazin residues in plant material.** Journal of Chromatography, vol. 800, n.1 - 2, p. 309 - 314, 2004.

MIRANDA, L. B.; CASTRO, B. M.; KJERFVE, B. **Princípios de Oceanografia de Estuários.** São Paulo, SP, Edusp, 2002.

MIRANDA FILHO, K. C. **Níveis Plasmáticos dos hormônios tireóides e esteróides e concentrações de compostos organoclorados no elefante-marinho do Sul, Mirounga leonina, na ilha Elefante, Antártida.** Tese de Doutorado, FURG, Rio Grande-RS, 242p., 2004.

MITRA, S.; BIANCHI, T. S.; McKEE, B. A.; SUTULA, M. **Black Carbon from the Mississippi River: Quantities, Sources, and Potential Implications for the Global Carbon Cycle.** Environmental Science Technology, vol. 36, p. 2296 - 2302, 2002.

NBR ISO/IEC 9000:2000 **Sistemas de gestão da qualidade - Fundamentos e vocabulário.**

OEHME, M.; HAUGEN, J. E.; SCHLABACH, M. **Seasonal changes and relations between levels of organochlorines in Arctic ambient air: first results of an all year-round monitoring program at Ny-Alesund, Svalbard, Norway.** Environmental Science Technology, vol. 30, p. 2294 – 2304, 1996.

OEN, A. M. P.; CORNELISSEN, G.; BREEDVELD, G. D. **Relation between PAH and black carbon contents in size fractions of Norwegian harbor sediments.** Environmental Pollution, vol. 141, p. 370 - 380, 2006.

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, vol. 31, n. 5, p. 1190 - 1198, 2008.

PATNAIK, P. **Guia Geral - Propriedades Nocivas das Substâncias.** Tradução de Ricardo Maurício Soares Baptista. Belo Horizonte: Ergo, 536 p. 2003.

PETERS, E. C.; GASSMAN, N. J.; FIRMAN, J. C.; RICHMOND, R. H.; POWER, E. A. **Ecotoxicology of tropical marine ecosystems.** Environmental Toxicology and Chemistry, vol. 16, p. 12–40, 1997.

PURNOMO, A. S.; MORIB, T.; KAMEIC, I.; KONDOB, R. **Basic studies and applications on bioremediation of DDT: A review.** International Biodeterioration & Biodegradation. vol.65, p.921-930, 2011.

QIU, X.; ZHU, T.; JING, L.; PAN, H.; LI, Q.; MIAO, G.; GONG, G. **Organochlorine pesticides in the air around the Taihu Lake, China.** Environmental Science and Technology, vol. 38, p. 1368 – 1374, 2004.

QIU, X.; ZHU, T.; YAO, B.; HU, J.; HU, S. **Contribution of dicofol to the current DDT pollution in China.** Environmental Science and Technology, vol. 39, p. 4385 – 4390, 2005.

QUEIROZ, J. P. C. **Estudo sobre a distribuição do herbicida 2,4-D nos solos da Região de São Pedro da Serra – RJ e sua importância ambiental.** Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais e Metalurgia)– Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

RIBANI, M.; BOTOLLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, C. S. F.; MELO, L. F. C. **Validação em Métodos Cromatográficos e Eletroforéticos.** Química Nova, vol. 27, n. 5, p. 771 - 780, 2004.

RISSATO, S. R.; GALHIANE, M. S.; XIMENES, V. F.; ANDRADE, R. M. B.; TALAMONI, J. L. B.; LIBÂNIO, M.; ALMEIDA, M. V.; APON, B. M.; CAVALARI, A. A. **Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in soil and water samples in the Northeastern part of São Paulo State, Brazil.** Chemosphere, vol. 65, p. 1949 – 1958, 2006.

RITTER, L.; SOLOMON, K. R.; FORGET, J. STEMEROFF, M.; O'LEARY, C. A **Review of Selected Persistent Organic Pollutants.** Draft Interim Report: International Program on Chemical Safety, WHO, Geneva, Switzerland, 1995.

ROCHA, A. A. **Monitoramento de agrotóxicos em áreas irrigadas por pivô central na microbacia do Tijunheiro, Município de Morrinhos, Goiás.** Tese de Doutorado, 145p, Centro de Energia Nuclear da Agricultura-CENA-USP, Piracicaba-SP, 2011.

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.

SCHNITZER, M.; KHAN, S. U. **Soil Organic Matter.** Elsevier, Amsterdam, p. 1, 1978.

SCHWARZENBACH, R. P.; GSCHWEND, P. M.; IMRODEM, D. M. **Environmental organic chemistry,** vol. 1, 685 p., 1993.

SEVERINSEN, T.; SKAARE, J. U.; LYDERSEN, C. **Spatial distribution of persistent organochlorines in Ringed Seal (*Phoca hispida*) blubber.** Marine Environmental Research, vol. 49, p. 291 - 302, 2000.

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

SINDAG – **Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola.** Notícias. Disponível em: [http://www.sindag.com.br/noticia.php?News\\_ID=2114](http://www.sindag.com.br/noticia.php?News_ID=2114)  
Acesso: 8 mar 2011.

SKALSKY, H.L.; GUTHRIE, F. E. **Binding of insecticides to human serum proteins.** Toxicology Applied Pharmacology, vol. 43, p. 229 -235, 1978.

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

SUN, J.; FENG, J.; LIUB, Q.; LI, Q. **Distribution and sources of organochlorine pesticides (OCPs) in sediments from upper reach of Huaihe River, East China.** Journal of Hazardous Materials, vol. 184, p. 141–146, 2010.

SUGUIO, K. **Dicionário de Geologia Sedimentar e áreas afins.** Rio de Janeiro. Bertrant Brasil. 1998.

SWIFT, R. S. **Organic matter characterization. Methods of soil analysis.** Madison: Soil Science Society of America/ American Society of Agronomy, Soil Science Society of America Book Series, vol. 5, p. 1011 - 1020, 1996.

SWIFT, R. S. **Sequestration of carbon by soils.** Soil Science, vol. 166, p. 858 - 871. 2001.

TAO, S.; LIU, W.; LI, Y.; YANG, Y.; ZUO, Q.; LI, B.; CAO, J. **Organochlorine pesticides contaminated surface soil as reemission source in the Haihe Plain, China.** Environmental Science Technology, vol. 42, p. 8395 – 8400, 2008.

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, vol. 96, p. 21– 34, 2005.

TOLOSA, I.; BAYONA, J. M.; ALBAIGÉS, J. **Spatial and temporal distribution, fluxes, and budgets of organochlorinated compounds in northwest Mediterranean sediments.** Environmental Science Technology, vol. 29, p. 2519 – 2527, 1995.

TORRES, J. P. M.; PFEIFFER, W. C.; MARKOWITZ, S.; PAUSE, R.; MALM, O.; JAPENGA, J. **Dichlorodiphenyltrichloroethane in Soil, River Sediment, and Fish in the Amazon in Brazil.** Environmental research, vol.88, p. 134 – 139, 2002.

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

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **Proposed Guidelines for Carcinogenic Risk Assessment**. Washington, DC: EPA, 1996.

USGS - UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY. **Pesticides in stream sediment and aquatic biota**, 1999 Disponível na internet: <http://ca.water.usgs.gov/pnsp/rep/fs09200/>, Acesso em 01 de janeiro de 2012.

VEIGA, M. M. **Agrotóxicos: Eficiência econômica e injustiça socioambiental**. Ciência & Saúde Coletiva, vol. 12, n. 1, p. 145 - 152, 2007.

VIEIRA, E. D. R.; TORRES, J. P. M.; MALM, O. **DDT environmental persistence from its use in a vector control program: a case study**. Environmental Research, vol. 86, p. 174 - 182, 2001.

WALISZEWSKI, S. M.; CARVAJAL, O.; INFANZON, R. M.; TRUJILLO, P.; AGUIRRE, A. A.; MAXWELL, M. **Levels of organochlorine pesticides in soils and rye plant tissues in a field study**. Journal Agricultural Food Chemistry, vol. 52, p. 7045–7050, 2004.

WANG, Z.; YAN, W.; CHI, J.; ZHANG, G. **Spatial and vertical distribution of organochlorine pesticides in sediments from Daya Bay, South China**. Marine Pollution Bulletin, vol. 56, p. 1578 - 1585, 2008.

WEBER, W. J.; LEBOEUF, E. J.; YONG, T. M.; HUANG, W. **Contaminant interactions with geosorbent organic matter: insights draw from polymer sciences – Review**. Water Research, vol. 35, p. 853 - 868, 2001.

WOOD, R. **How to validate analytical methods**. Trends Analytical Chemistry, vol. 18, p. 624 - 632, 1999.

WURL, O.; OBBARD, J. P. **Organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in Singapore's coastal marine sediments**. Chemosphere vol. 58, p. 925–933, 2005.

YANEZ, L.; ORTIZ-PEREZ, D.; BATRES, L. E.; BORJA-ABURTO, V. H.; DÍAZ-BARRIGA, F. **Levels of dichlorodiphenyltrichloroethano and deltamethrin in humans and environmental samples in malarious areas of Mexico.** Environmental Research, vol. 88, p. 174 - 181, 2002.

YANG, D.; QI, S-H.; ZHANG, J-Q.; TAN, L-Z.; ZHANG, J-P.; ZHANG, Y.; XU, F.; XING, X-L.; HU, Y.; CHEN, W.; YANG, J-H.; XU, M-H. **Residues of Organochlorine Pesticides (OCPs) in Agricultural Soils of Zhangzhou City, China.** Pedosphere, vol. 22(2), p. 178 – 189, 2012.

YANG, R-Q.; JIANG, G-B.; ZHOU, Q-F.; YUAN, C-G.; SHI, J-B. **Occurrence and distribution of organochlorine pesticides (HCH and DDT) in sediments collected from East China Sea.** Environment International, vol. 31, p. 799 – 804, 2005.

YING, W.; ZHANGA, J.; ZHOUB, Q. **Persistent organochlorine residues in sediments from Chinese river/estuary systems.** Environmental Pollution, vol. 105 p. 143 - 150, 1999.

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, vol. 158, n. 5, p. 1343 - 1347, 2010.

YUAN, D.; YANG, D.; WADE, T. L.; QIAN, Y. **Status of persistent organic pollutants in the sediment from several estuaries in China.** Environmental pollution, v. 114, p. 101 - 111, 2001.

ZHANG, J.; QI, S.; XING, X.; TAN, L.; GONG, X.; ZHANG, Y.; ZHANG, J. **Organochlorine pesticides (OCPs) in soils and sediments, southeast China: A case study in Xinghua Bay.** Marine Pollution Bulletin, vol. 62, p. 1270 – 1275, 2011.

ZHONG, G.; TANG, J.; ZHAO, Z.; PAN, X.; CHEN, Y.; LI, J.; ZHANG, G. **Organochlorine pesticides in sediments of Laizhou Bay and its adjacent rivers, North China.** Marine Pollution Bulletin, vol. 62, p. 2543 – 2547, 2011.

ZHOU, J. L., MASKAOUI, K., QIU, Y. W., HONG, H. S., WANG, Z. D. **Polychlorinated biphenyls congeners and organochlorine insecticides in the water column and sediments of Daya Bay, China.** Environmental Pollution, vol. 113, p. 373 – 384, 2001.

ZHOU, R.; ZHU, L.; YANG, K.; CHEN, Y. **Distribution of organochlorine pesticides in surface water and sediments from Qiantang River, East China.** Journal of Hazardous Materials, vol. 37, p. 68 – 75, 2006.