UNIVERSIDADE FEDERAL DO CARIRI
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM DESENVOLVIMENTO REGIONAL SUSTENTÁVEL

JOHN WEBERT CRUZ FRANCELINO

DETERMINAÇÃO DO RISCO DE CONTAMINAÇÃO POR AGROTÓXICOS NOS PERÍMETROS IRRIGADOS DA BACIA DO RIO SALGADO

CRATO - CE
2021

JOHN WEBERT CRUZ FRANCELINO

DETERMINAÇÃO DO RISCO DE CONTAMINAÇÃO POR AGROTÓXICOS NOS PERÍMETROS IRRIGADOS DA BACIA DO RIO SALGADO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento Regional Sustentável da Universidade Federal do Cariri, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Desenvolvimento Regional Sustentável. Área de concentração: Meio Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Francisco José de Paula Filho

CRATO - CE

2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Cariri
Sistema de Bibliotecas

F884d Francelino, John Webert Cruz.
Determinação do risco de contaminação por agrotóxicos nos perímetros irrigados da bacia do Rio Salgado/ John Webert Cruz Francelino. – Juazeiro do Norte, 2021.
92 f. il. color. enc.; 30 cm.
(Inclui Bibliografia p.39-47).

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Cariri, Centro de Ciências Agrárias e Biodiversidade, Mestrado em Desenvolvimento Regional Sustentável, Crato, 2021.
Área de Concentração: Meio Ambiente

Orientação: Prof. Dr. Francisco José de Paula Filho.

1. Águas subterrâneas; 2. Monitoramento ambiental; 3. Desenvolvimento sustentável. I. Título.

CDD 551.49

Bibliotecário: João Bosco Dumont do Nascimento – CRB 3/1355

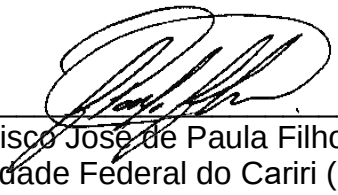
JOHN WEBERT CRUZ FRANCELINO

DETERMINAÇÃO DO RISCO DE CONTAMINAÇÃO POR AGROTÓXICOS NOS PERÍMETROS IRRIGADOS DA BACIA DO RIO SALGADO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento Regional Sustentável da Universidade Federal do Cariri, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Desenvolvimento Regional Sustentável. Área de concentração: Meio Ambiente.

Aprovada em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

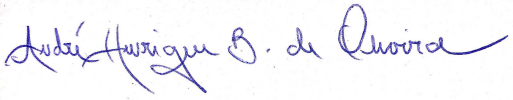


_____

Prof. Dr. Francisco José de Paula Filho (Orientador)
Universidade Federal do Cariri (UFCA)

_____

Prof. Dr. Francisco Roberto de Azevedo (Co-Orientador)
Universidade Federal do Cariri (UFCA)



_____

Prof. Dr. André Henrique Barbosa de Oliveira
Universidade Federal do Ceará (UFC)

À minha família, dedico!

AGRADECIMENTOS

Á Deus, por ser meu guia durante a caminhada, Às pessoas que mais amo… minha mãe, Maria Lucia; meu pai, Francisco Alves (in memoriam); minha esposa Eidla Mikaelle; minha filha Nayra Eilidh, que sempre acreditaram em mim, me apoiando e incentivando. Vocês fazem parte da minha vida e contribuíram de maneira especial para a realização de mais essa etapa em minha vida. Obrigada pelo apoio incondicional e pela PACIÊNCIA, algo muito necessário para os que estão à minha volta. Amo todos vocês!!!

Ao Prof. Dr. Francisco José de Paula Filho, pela PACIÊNCIA e apoio em durante esse período,

Aos professores participantes da banca examinadora Prof. Dr. André Henrique e Prof. Dr. Roberto Azevedo pelo tempo, pelas valiosas colaborações e sugestões.

Aos colegas da turma de mestrado pelo companheirismo e os professores do PRODER pelas maravilhosas contribuições repassadas.

Aos amigos do Laboratório de Avaliação de Contaminantes Orgânicos (LACOr-LABOMAr) e do Laboratório de Análises de Traço (LAT-DQAFQ pela amizade, confiança e ensinamentos durante a realização deste trabalho.

A FARMACE e UFCA pelo suporte na utilização dos equipamentos e estrutura analítica para realização do trabalho.

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

“Quando tudo está perdido sempre existe um caminho, quando tudo estar perdido sempre existe uma luz”. Legião urbana

RESUMO

O Brasil é um dos grandes produtores agropecuários do mundo e um grande consumidor de insumos, incluindo os agroquímicos. Apesar dos benefícios no controle de pragas, o uso indiscriminado desses ativos pode acarretar diversos prejuízos ambientais. A maioria dos pesticidas e fertilizantes usados na agricultura incluem alta concentração de metais pesados, dos quais estão incluídos o cádmio e cobre que por sua vez são considerados altamente tóxicos tanto para o homem com para as plantas, além de ser uma das principais fontes de contaminação do solo e das águas. Sendo assim, esse trabalho busca realizar o levantamento dos principais ingredientes ativos de agrotóxicos comercializados em áreas específicas da bacia do rio Salgado, Ceará, Brasil, e seus respectivos riscos de contaminação da água e solo. Realizou-se a amostragem de solo em 18 pontos da bacia, nos perímetros irrigados de Icó e Mauriti, no ano de 2019, com o objetivo de detectar e quantificar carreadores geoquímicos e metais pesados e relacioná-los às propriedades físico-químicas do solo. Bem como, o inventário dos produtos comercializados na região de estudo foi levantado por meio do cadastro online da SEMACE e sistema AGROFIT online. Para identificar o potencial de contaminação das águas, aplicaram-se os índices GOSS superficiais e GUS, GSI, LIX, EPA, LEACH, RLPI para subterrâneas. Foram realizadas análises da composição físico-química (pH, MO), detecção de pesticidas por HPLC e metais no solo. Verificou-se 57 princípios ativos com classe química definida e o composto denominado óleo mineral. Quanto ao potencial de periculosidade ambiental, a maioria dos ativos (51.48 %) pertence classe II (produto muito perigoso) e natureza toxicológica 43.56 % são classe III (medianamente tóxicos). Predominam frações arenosas e baixos níveis de matéria orgânica, que associados intensificam o risco a contaminação dos solos e corpos hídricos na área de estudo. Os teores de MO nos dois perímetros irrigados variaram de 0.8% e 5.4% em Mauriti e de 0.8% a 4.1% em Icó. As frações humificadas do solo representam 8.1% e 6.1 % do carbono orgânico em Mauriti e Icó, respectivamente. Os solos apresentam elevados teores de Deltametrina, que variam de 32 a 1560 ng g-1, e Cipermetrina, de 28 a 1463 ng g-1. O presente estudo contribui para o desenvolvimento de ações e públicas voltadas à promoção da sustentabilidade desta região semiárida.

Palavras-chave: Águas subterrâneas, Monitoramento ambiental, Desenvolvimento sustentável.

ABSTRACT

Brazil is one of the largest agricultural producers in the world and a major consumer of inputs, including agrochemicals. Despite the benefits in pest control, the indiscriminate use of these assets can cause several environmental losses. Most pesticides and fertilizers used in agriculture include a high concentration of heavy metals, which include cadmium and copper, which in turn are considered highly toxic to both humans and plants, as well as being one of the main sources of contamination. soil and water. Therefore, this work seeks to survey the main active ingredients of pesticides sold in specific areas of the Salgado River basin, Ceará, Brazil, and their respective risks of water and soil contamination. Soil sampling was carried out at 18 points in the basin, in the irrigated perimeters of Icó and Mauriti, in 2019, with the aim of detecting and quantifying chemical markers and heavy metals and relating them to the physicochemical properties of the soil. As well as, the inventory of products sold in the study region was surveyed through SEMACE's online registration and online AGROFIT system. To identify the potential for water contamination, the superficial GOSS and GUS, GSI, LIX, EPA, LEACH, RLPI indices were applied for underground. Analyzes of the physical-chemical composition (pH, MO), detection of pesticides by HPLC and metals in the soil were carried out. There were 57 active ingredients with defined chemical class and the compound called mineral oil. As for the potential for environmental hazard, most of the assets (51.48%) belong to class II (very dangerous product) and toxicological nature 43.56% are class III (moderately toxic). Sandy fractions and low levels of organic matter predominate, which associated intensify the risk of contamination of soils and water bodies in the study area. The levels of OM in the two irrigated perimeters varied from 0.8% and 5.4% in Mauriti and from 0.8% to 4.1% in Icó. The humidified fractions of the soil represent 8.1% and 6.1% of the organic carbon in Mauriti and Icó, respectively. The soils have high levels of Deltamethrin, which vary from 32 to 1560 ng g-1, and Cypermethrin, from 28 to 1463 ng g-1. The present study contributes to the development of actions and publics aimed at promoting the sustainability of this semi-arid region.

Keywords: Groundwater, Environmental monitoring, Sustainable development.

.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Vias de exposição dos metais-traço ao homem. 22
Figura 2. Delimitação da área de estudo. 25
Figura 3. Mapa da Bacia do Rio Salgado. 28
Figura 4. a) Coleta de amostragem em Icó e Mauriti, b) Amostras sendo maceradas em moinho de solo, c) Peneira utilizada para granulometria e d) Fração areia não passante pela peneira. 32
Figura 5. Amostras na chapa aquecedora com o sistema de condensação. 33
Figura 6. Precipitado recolhido da amostra e sua duplicata pronto para ter seu pH ajustado, registrado em 13 de maio de 2019. 34
Figura 7. Sistema de filtração a vácuo em filtro de membrana. 34
Figura 8. Frações alcalinas após filtração em tubos de centrífuga, registrado em 14 de julho de 2019. 34
Figura 9. a) Amostras na chapa aquecedora com sistema de condensação, b) Digestão parcial ácida em banho-maria e c) Análise de espectrofotometria de absorção atômica por chama. 37
Figura 10. Cromatógrafo Liquido. 39
Figura 11. Informações sobre a quantidade dos agrotóxicos mais comercializados no Brasil no período de 2009 a 2017. 41
Figura 12. Histórico de consumo de agrotóxicos e afins nos anos de 2009 a 2017 da classe I de Periculosidade Ambiental. 44
Figura 13. Histórico de consumo de agrotóxicos e afins nos anos de 2009 a 2017 da classe II de Periculosidade Ambiental. 44
Figura 14. Histórico de consumo de agrotóxicos e afins nos anos de 2009 a 2017 da classe III de Periculosidade Ambiental. 45
Figura 15. Histórico de consumo de agrotóxicos e afins nos anos de 2009 a 2017 da classe IV de Periculosidade Ambiental. 46
Figura 16. Percentagem por classe de agrotóxicos. 46
Figura 17. Percentagem das classes tóxicas e ambientais. 49
Figura 18. Comparação entre a classificação toxicológica registrada e reclassificação. 50
Figura 19. Avaliação do índice de vulnerabilidade das águas subterrâneas GUS, GIS, LIX, EPA. 51
Figura 20. Classificação do modelo de GOSS. 55

Figura 21. Porcentagens das frações areia e silte-argila dos municípios de Icó e Mauriti. 56
Figura 22. Frações alcalinas após filtração em tubos de centrífuga, registrado em 14 de julho de 2019. 58
Figura 23. Concentração dos metais a) Fe e b) Cu, nos sedimentos de Icó e Mauriti. 62
Figura 24. Análise de PCA para das amostras de Icó. 66
Figura 25. Análise de PCA para das amostras de Mauriti. 66
Figura 26. Cromatograma do Branco. 67
Figura 27. Cromatograma do Padrão. 67
Figura 28. Curva analítica Cipermetrina. 68
Figura 29. Curva analítica Deltametrina. 68
Figura 30. Análise de PCA para das amostras de Icó. 76
Figura 31. Análise de PCA para das amostras de Mauriti. 77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades físico-químicas dos agrotóxicos em estudo. 22
Tabela 2. Descrição dos equipamentos. 27
Tabela 3. Descrição dos reagentes. 28
Tabela 4. Critérios de avaliação de modelos utilizados para estimar a probabilidade de contaminação dos agrotóxicos. 31
Tabela 5. Representação das varáveis listadas para análise de FAAS. 38
Tabela 6. Condições cromatográficas utilizada na análise. 42
Tabela 7. Dados de outras regiões e estados. 50
Tabela 8. Avaliação dos índices de vulnerabilidade das águas subterrâneas RLPI e LEACH. 56
Tabela 9. Teores das frações das substâncias húmicas (SH), carbono total, teores relativos das SH ao carbono total, e as relações entre frações, no solo de Icó. 62
Tabela 10. Teores das frações das substâncias húmicas (SH), carbono total, teores relativos das SH ao carbono total, e as relações entre frações, no solo de Mauriti. . 62
Tabela 11. Variância do componente analisado. 67
Tabela 12. Resultados das variáveis geradas. 67
Tabela 13. Dados da precisão. 73
Tabela 14. Limite de detecção e quantificação dos analitos estudados. 73
Tabela 15. Concentração (ng g^{-1}) dos ativos encontrados nas amostras. 75

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 14

2 OBJETIVO 17

2.1 Objetivos Específicos 17

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA 18

3.1 Desenvolvimento Sustentável 18

3.2 Os Pesticidas e o Semiárido Brasileiro 20

3.2.1 Piretróides 21

3.3 Metais Traços 23

3.4 Carregadores Geoquímicos – Matéria orgânica, ácidos húmicos, fúlvicos, argilominerais no solo (silte + argila) 24

4 MATERIAIS E MÉTODOS 26

4.1 Área de estudo 26

4.2 Equipamentos e Reagentes 27

4.3 Avaliação do potencial de contaminação dos recursos hídricos 29

4.4 Caracterização do solo 32

4.4.1 Amostragem e Preparação de amostra 32

4.4.2 Análise granulométrica 33

4.5 Preparação e Análise química do solo 34

4.5.1 Determinação de substâncias Húmicas e %MO do solo 34

4.5.2 Determinações de Metais Traços 37

4.5.3 Extração e Clean UP 40

4.5.4 Controle de Qualidade analítico e Quantificação de Cipermetrina e Deltametrina 41

4.6 Análise Estatística 42

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 44

5.1 Comercialização de Pesticidas 44

5.2. Inventário de Agrotóxicos e Avaliação do Potencial de Contaminação Química dos Recursos Hídricos no Semiárido Cearense 49
5.3. Caracterização do Solo 60
5.4 Quantificação de Metais Traços 64
5.5. Controle de qualidade e análise de Cipermetrina e Deltametrina 70
5.5.1. Especificidade 70
5.5.2. Linearidade 71
5.5.3. Precisão 72
5.5.4. Limite de Quantificação e detecção (LQ ou LOQ). 73
5.5.5. Exatidão recuperação PS (%) 74
5.5.6. Quantificação de Agrotóxicos 75
6 CONCLUSÕES 80
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 83

1 INTRODUÇÃO

É de amplo conhecimento que o Brasil constitui um dos grandes produtores e exportadores de produtos agropecuários no mundo. Uma das estratégias adotadas para garantir a produção e melhorar a produtividade da agricultura é o uso de agroquímicos. Segundo o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis - IBAMA, durante o ano de 2013, foram vendidas 495.764,55 toneladas de substâncias ativas (defensivos agrícolas, praguicidas, pesticidas e até biocidas) no Brasil, corresponde ao valor de 11.454 milhões de dólares americanos (SINDAG, 2014).

Contudo, apesar dos benefícios quanto ao controle de pragas em campos de cultivo, o uso indiscriminado desses diferentes ativos pode acarretar diversos prejuízos ambientais (GAMA *et al*., 2013; ALI *et al*., 2014). De acordo com Gonçalves (2016), a forma como o mundo gerencia os produtos químicos poderá desempenhar um papel fundamental para uma sociedade sustentável no século XXI. Seu uso de maneira indevida compromete a qualidade do solo e de mananciais hídricos (FORNAZIER *et al*., 2018).

De acordo com Megenat et al. (2020) A maioria dos pesticidas e fertilizantes usados na agricultura incluem alta concentração de metais pesados, dos quais estão incluídos o cádmio e cobre que por sua vez são considerados altamente tóxicos tanto para o homem com para as plantas, além de ser uma das principais fontes de contaminação do solo e das águas.

Nesse contexto, os recursos hídricos enfrentam muitas pressões e intensas tensões em todo o mundo. Devido às mudanças climáticas extremas, crescimento populacional e poluição por conta das atividades industriais e agrícolas. A previsão da poluição do recurso hídrico é uma tarefa muito complexa e o conceito de vulnerabilidade pressupõe que o ambiente natural possa fornecer uma proteção contra os contaminantes (ZUQUETTE *et al*., 2009).

Diante do exposto, surgem os métodos baseados em modelos matemáticos para avaliação da vulnerabilidade dos recursos hídricos, com a função de auxiliar na tomada de decisão para prever o comportamento das substâncias no solo e quantificação. Porém, para aplicação desses métodos é necessária filtrar as

informações de forma a garantir que não sejam limitadas pela qualidade e quantidade de dados disponíveis (ZUQUETTE *et al*., 2009; ODLING *et al*., 2015).

Conforme Ferreira (2001) e Marins *et al*. (2004), há uma tendência e interesse crescente na determinação de metais traço e pesticidas como carregadores geoquímicos do ambiente, sendo considerados poluentes perigosos. carreadores geoquímicos são compostos quimicamente estáveis e resistentes à degradação, utilizados para monitorar as condições ambientais. O destino e o transporte desses compostos dependem das características da matriz ambiental, sua origem, características físico-químicas e sua divisão entre partículas e fases dissolvidas (VENTURINI *et al*., 2015). A utilização simultânea de vários marcadores pode oferecer uma melhor discriminação entre fontes e indicar as ferramentas mais adequadas para rastrear o transporte e destino de poluentes orgânicos.

Contudo, a identificação, quantificação e atribuição de fontes de poluentes orgânicos são muito importantes para minimizar os inputs no ambiente (RETNAM *et al*., 2013). Para avaliar a ocorrência destes elementos é necessário que haja um entendimento dos seus comportamentos dentro do ecossistema. Faz-se necessária uma avaliação do comportamento desse composto no ambiente, através do potencial de contaminação e das reações de complexação que ocorrem em um determinado ambiente, como as interações da matéria orgânica, substâncias húmicas (SH) e Fúlvicas (SF) com os íons de metais presentes no meio. Essa interação pode ser influenciada por algumas variáveis, tais como carga e heterogeneidade química do material húmico (BEZERRA *et al*., 2009).

Embora casos de intoxicação comecem a aparecer, ainda existe escassez de dados a respeito da situação ambiental da bacia do rio Salgado, Ceará, no que tange ao risco potencial de contaminação por agrotóxicos no solo e em águas para consumo humano, originárias do aquífero médio da Bacia Sedimentar do Araripe (ANDRADE *et al*., 2012).

É evidente a necessidade de se congregar informações sobre a concentração de resíduos de agroquímicos no solo para que haja o desenvolvimento de políticas de uso sustentável dessas substâncias. Assim, podem-se avaliar os impactos causados pelo uso de agrotóxicos e metais pesados na bacia do rio Salgado. Visto que, atualmente, a contaminação das águas superficiais e subterrâneas por esses ativos é um problema global e se intensifica, principalmente, quando se trata de uma região com déficit hídrico como a região Nordeste do Brasil. Pelo fato de que, nesses locais

a capacidade de diluição/depuração das águas pode ser comprometida pela baixa taxa de renovação das águas superficiais e subterrâneas.

2 OBJETIVO

Diante do exposto, o presente trabalho busca realizar o levantamento dos principais ingredientes ativos de agrotóxicos comercializados em áreas específicas da bacia do rio Salgado, Brasil, e seus respectivos riscos de contaminação da água e solo, por meio de modelos de avaliação. Pretende-se, ainda, detectar e quantificar carreadores geoquímicos e metais pesados, relacionando-os às propriedades físico-químicas do solo, a partir da avaliação laboratorial de amostras de solo coletadas.

2.1 Objetivos Específicos

• Elaborar um inventário dos principais agrotóxicos utilizados na bacia do Rio Salgado;

• Realizar a caracterização físico-química das amostras de solo;

• Identificar e quantificar metais-traço (Cu, Ni, Zn, Fe, Mn, Cr, Co, Al, Cd e Pb), no solo por Espectrofotometria de Absorção Atômica de Chama (FAAS).

• Aplicar metodologia otimizada para análise de piretróides no solo.

• Identificar e quantificar agrotóxicos piretróides (cipermetrina e deltametrina) nas amostras de solo da bacia do Salgado.

• Estimar o impacto ambiental causado ao solo e à água subterrânea decorrente da deposição de marcadores moleculares no solo.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Desenvolvimento Sustentável

Sustentabilidade pode ser definida como a capacidade de um sistema humano, natural ou misto de se adaptar ou suportar à mudanças endógenas ou exógenas por tempo indeterminado. Contudo, o desenvolvimento sustentável vai além, pois é um canal de mudança e melhoria contínua que mantém ou aumenta esse atributo do sistema, ao responder às necessidades das populações presentes sem comprometer as das populações futuras. De uma forma mais simplificada, a sustentabilidade é o objetivo final e o desenvolvimento sustentável são as metas, os objetivos e esforços para se chegar à sustentabilidade (HANDMER; DOVERS, 1992).

O livro Primavera Silenciosa, escrito pela bióloga marinha Raquel Carson em 1962, traz os grandes acontecimentos que alteraram o rumo da história e despertaram a consciência ambiental. Essa obra aborda também as consequências geradas na cadeia alimentar e na saúde humana, pelo uso de pesticidas nas lavouras, principalmente o DDT. Mas, foi na década de 1970 que surgiram estudos pioneiros sobre a preocupação como a relação economia e meio ambiente. Esses estudos levaram um grupo de empresários integrantes do Clube de Roma a solicitar uma avaliação sobre a projeção em longo prazo do uso de pesticidas para a economia e para a sociedade (HANDMER; DOVERS, 1992).

Afirmar que o uso de agrotóxicos na agricultura pode ser sustentável é um tema sensível e complexo, ainda palco de inúmeros debates na atualidade. Ao menos, é de senso comum que algumas atitudes podem amenizar os impactos, ao promover o uso racional desse insumo por parte dos produtores, tais como, aplicar a dosagem indicada, utilizar EPI e seguir as demais regras de aplicação, se responsabilizar pelo destino correto das embalagens, dentre outros. Para Costa e Godinho (2012), no tocante a avaliação do impacto dessa atividade, julga essencial o estabelecimento de quadros de indicadores que permitam operacionalizar um sistema de indicadores, integrando informações de entidades, associações, agricultores, municípios, entidades reguladoras, universidades e politécnicos, e todas as outras, relacionadas com o uso de pesticidas e seu impacto.

Nesse contexto, a gestão ambiental é uma ferramenta que deve ser introduzida nas atividades realizadas pelas unidades de produção agrícola regional. No caso do

Brasil, os instrumentos de gestão ambiental pública são essencialmente compostos por instrumentos de comando e controle, atribuindo-se penalidades. A implementação de uma gestão ambiental dentro das organizações, incorporando uma variável ambiental junto à produção, utilizando racionalmente os recursos naturais, adotando novas tecnologias que permitam minimizar os impactos ambientais é uma estratégia que possibilita utilizar de maneira mais eficiente os recursos naturais como, por exemplo, a água (NEUMANN; LOCH, 2002).

A agricultura moderna busca constante elevação a produtividade e aumento dos lucros, através de uso de defensivos agrícola ou pesticidas, principalmente herbicidas, inseticidas e fungicidas, causando em alguns casos a contaminação e o desequilíbrio ambiental (GRÜTZMACHER *et al*., 2008).

O modelo de produção agrícola brasileiro baseia-se na utilização de defensivos agrícolas para compensar problemas do processo produtivo (VEIGA, 2007). Nesse âmbito, os defensivos agrícolas foram introduzidos na agricultura brasileira como uma tentativa de prevenir ou eliminar as pragas que prejudicam a produtividade nesse setor, buscando aumentar a eficiência econômica do processo produtivo rural (GAMA *et al.,* 2013).

No entanto, as preocupações com a deterioração da qualidade do meio ambiente têm aumentado e levado a buscar métodos alternativos de exploração agrícola, com uso de práticas sustentáveis (VIEIRA *et al*., 2015).Nos últimos anos, observa-se maior preocupação quanto às fontes de contaminação e a utilização correta do meio ambiente. As práticas agrícolas, entretanto, são responsáveis por grande parte da degradação desses recursos. Além disso, a aplicação indiscriminada de pesticidas pelos agricultores pode resultar em graves problemas de contaminação do solo (SILVA *et al.*, 2007).9

Conforme ressaltam Guilherme, Lrg et al. (2015) Os metais geralmente estão presentes em fertilizantes inorgânicos como subprodutos inorgânicos ou poluentes. No entanto, alguns metais, como zinco, ferro e cobre são nutrientes para as plantas e são incluídos intencionalmente em formulações de fertilizantes. É sabido que a exposição a níveis suficientemente elevados de metais (nutrientes ou não) podem causar sérios danos a saúde. E além disso, atuam como fortes contaminantes do solo e da água.

O crescimento econômico deve optar pelo controle que minimize os impactos ambientais e proporcione equidade social. A utilização de tecnologias que reduzam o impacto ambiental na produção agrícola é de suma importância para que fique assegurada a capacidade de satisfazer as necessidades das futuras gerações, ou seja, a sustentabilidade (LAGO, A. E PÁDUA, 1984).

3.2 Os Pesticidas e o Semiárido Brasileiro

Os pesticidas são compostos importantes para a agricultura por possibilitarem a produção de grande quantidade de alimentos necessários para atender a demanda que é cada vez maior, associada à evolução dos padrões de vida da sociedade moderna e aos avanços tecnológicos nos mais variados setores (KURZ, 2007).

No entanto, a agricultura no Brasil está subordinada ao modelo químico-dependente, em que os agrotóxicos são, certamente, o produto mais conhecido desse modelo e, atualmente, apresenta grande discussão sobre os mesmos, por uma série de determinações, a exemplo da liberação acelerada de agrotóxicos por parte do governo federal (LIMA et al., 2019).

Conforme o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (Ibama), sobre a comercialização de agrotóxicos no Brasil, em 2017 foram comercializados 563,46 mil toneladas, com destaque para os formulados a base dos ingredientes ativos: Glifosato; 2,4-D; Mancozebe; Acefato; Atrazina; Clorotalonil; Dicloreto de Paraquate; Malationa; Enxofre e Corpirifós.

Conforme os aspectos regulatórios brasileiros os pesticidas e afins são definidos como “produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, (BRASIL, 2002). A classificação é feita de acordo com seu emprego na cultura agrícola: inseticidas herbicidas, fungicidas, acaricidas, moluscocidas, rodenticida, bactericidas entre outros (BAIRD, 2002).

Quanto ao mecanismo de ação, podemos destacar dois, contato e os sistêmicos. Os pesticidas de contato ou não sistêmicos, também chamados de protetores, são aplicados externamente, antes ou depois da colheita. E saem com uma boa lavagem (SILVA; FAY, 2004).

Do ponto de vista da composição química, os pesticidas possuem uma enorme diversidade estrutural, mas muitos apresentam alguma característica em comum,

sendo assim, classificados dentro de um mesmo grupo. Os grupos mais conhecidos são representados pelos organofosforados, organoclorados, carbamatos e piretróides (BARBOSA, 2004).

No Semiárido brasileiro, os pesticidas são parte da realidade das pequenas e médias propriedades, nas quais predominam a agricultura camponesa, em que grande parte da renda da terra do trabalho familiar é convertida em pacotes tecnológicos regularmente fornecidos pelos representantes de corporações agroquímicas (LIMA et al., 2019).

O uso de agrotóxicos no Semiárido representa uma temeridade, visto que constitui uma faixa caracterizada pela aridez do clima e por apresentar balanço hídrico negativo, com as chuvas distribuídas forma irregular (GONÇALVES *et al*., 2013). Um dos fatores marcantes dessa região é a vegetação de caatinga que, em meio à alta biodiversidade de seu bioma, produz plantas que favorecem a lavagem superficial devido ao escoamento (RAMALHO, 2013).

Outros fatores predisponentes à contaminação do solo e recursos hídricos, associados a regiões semiáridas, são os baixos teores de matéria orgânica e elevada acidez do solo. A preocupação com os recursos hídricos é intensificada em áreas agrícolas da zona do semiárido nordestino, em virtude do déficit hídrico da região, que dificulta a renovação das reservas hídricas e aumenta a possibilidade de consumo dessas substâncias por parte da população (GAMA et al., 2013).

3.2.1 Piretróides

Os piretróides são derivados sintéticos das piretrinas, ésteres tóxicos isolados das flores das espécies de *Chrysanthemum cinerariaef*olium e espécies relacionadas, agem nos insetos com rapidez causando paralisia imediata e mortalidade - efeito de choque denominado *knock down*-, são atualmente os inseticidas mais utilizados na agricultura, pois apresentam baixa toxicidade em mamíferos e são efetivos contra um largo espectro de insetos e são necessárias baixas quantidades para exercerem sua ação, mas quando comparados a outros inseticida os mesmos cuidados devem ser tomados para sua utilização, já que podem exercer nos vertebrados efeitos neurotóxicos e cardiotóxicos, Dessa forma, podem agir em outras espécies expostas

acidentalmente durante a aplicação do produto ou ingestão de alimentos contaminados (SANTOS; AREAS; REYES, 2007).

O primeiro pesticida piretróide foi a aletrina, identificado em 1949, mas o uso dos mesmos na agricultura iniciou-se na década de 70 após a mudança estrutural introduzida nas piretrinas. Com a inclusão de átomos de nitrogênio, enxofre e de halogênios às piretrinas resolvendo os problemas de estabilidade (MONTANHA; PIMPÃO, 2012).

No meio ambiente, apesar da sua não persistência, os piretróides, assim como outros agrotóxicos, podem ser utilizados como modelo para o estudo da ecotoxicologia, pois contaminam o ar, a terra e a água provocando efeitos adversos que atingem desde uma bactéria até o homem. Estudos toxicológicos recentes com 243 pesticidas mostraram que os piretróides estão entre os pesticidas mais tóxicos para organismos aquáticos, tais como peixes e crustáceos (MONTANHA; PIMPÃO, 2012).

Os piretróides sintéticos podem-se dividir em tipo I e tipo II, com base nos sintomas que doses tóxicas, tipo I fazem parte a aletrina, bioaletrina, resmetrina, bifentrina e a permetrina, enquanto do tipo II são exemplos a fenpropatina, cialotrina, cipermetrina, deltametrina e fenvalerato. Os piretróides tipo II contêm um grupo ciano (CN) na porção fenoxibenzil (FIGUEIREDO, 2014). Na Tabela 1 estão listados os piretróides selecionados para este trabalho.

Tabela 1. Propriedades físico-químicas dos agrotóxicos em estudo.

Propriedade	**Ativos**	
	Cipermetrina	**Deltametrina**
Fórmula estrutural	$C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$	$C_{22}H_{19}Br_2NO_3$
Massa Molar g/mol	416,3	505,2
PV/Pa, 25°C	6,38x10-03	0,0000124
Log K_{OW}	5,55	4,6
K_{OC} (mL g^{-1})	307558	10240000
Solubilidade em água / mg L^{-1}	0,009	0,0002
T1/2 sed/água	17	65
T1/2 solo	22,1	13
pKa	--	--

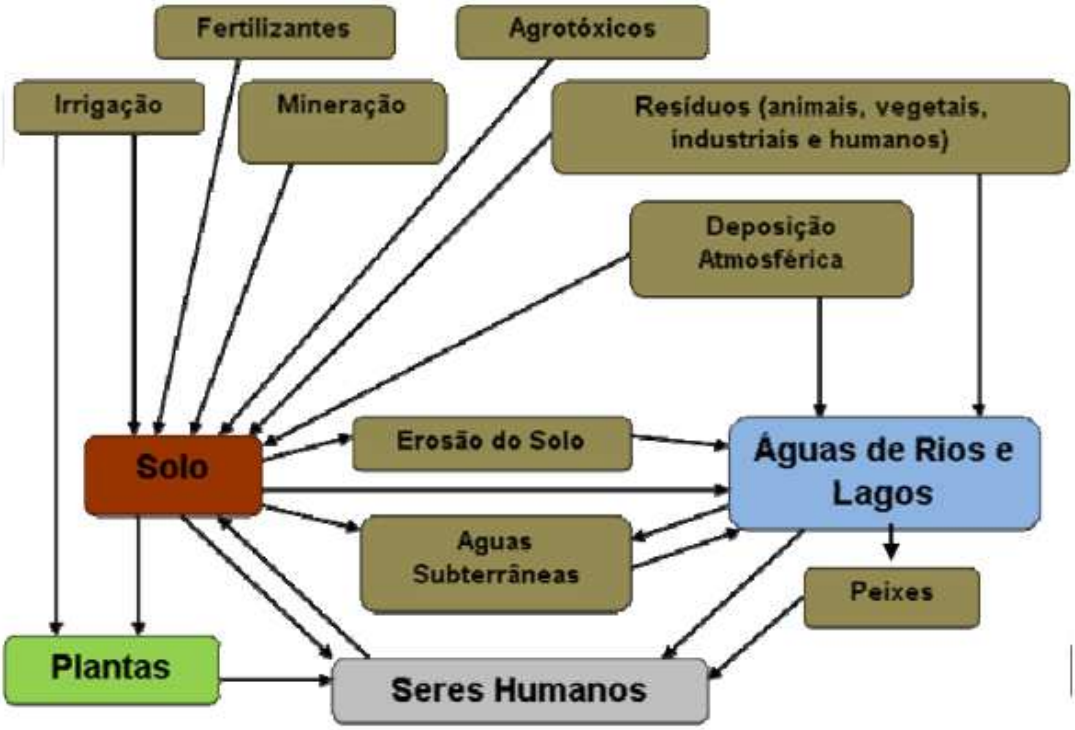
Fonte: IUPAC, 2011.

3.3 Metais Traços

Os elementos traços estão entre os poluentes ambientais mais investigados devido seu potencial de contaminação ambiental, mesmo em baixas concentrações. Os metaloides que contém Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Hg e As possuem uma maior relevância dentro do contexto ambiental e podem ser encontrados no solo em solução, adsorvidos aos sítios de troca, incorporados à superfície da fase inorgânica, participando de reações de precipitação e dissolução e ligados a compostos orgânicos (MARTINS *et al* ,2011).

O ciclo geoquímico dos metais no solo acontece de forma lenta, porém, devido à ação antrópica acontece uma aceleração desse processo, a maioria dos solos é capaz de acumular um ou mais metais dos valores predefinidos. Existe um consenso que esse processo de contaminação impacta de forma generalizada todo o ecossistema, podendo trazer problemas de ordem econômica, social e principalmente ambiental (PENG *et al.*, 2018). Dentro desse contexto de as vias de exposição dos metais-traço ao homem podem percorrer caminhos diferenciados sendo, contudo, os solos, as plantas e as águas as principais vias diretas de exposição, conforme Figura 1 (PIAZ; FERREIRA, 2011 e KEMERICH *et al*., 2013).

Figura 1. Vias de exposição dos metais-traço ao homem.



Fonte: Martins *et al* ,2011.

Os metais não são degradados biologicamente, que favorece o seu acúmulo e pode se tornar uma ameaça em longo prazo, ao atravessar todo o ciclo ecológico envolvido no ecossistema (GADELHA, 2014). A acumulação de metais pesados no solo, provenientes da utilização de agroquímicos na agricultura, vem promovendo a contaminação de águas subterrâneas e superficiais, acarretando em prejuízos ambientais, preponderantemente, em solos de regiões semiáridas. Metais pesados como o cádmio (Cd), o Chumbo (Pb) e o cromo (Cr), apesar de serem altamente tóxicos, estão presentes em altas quantidades na maioria dos fertilizantes agrícolas (MENEGAT et al., 2020), e o uso destes fertilizantes constitui-se como sendo uma das principais formas de contaminação do solo e dos lençóis freáticos, por metais pesados (CHOPPALA et al., 2014).

3.4 Carregadores Geoquímicos – Matéria orgânica, ácidos húmicos, fúlvicos, argilominerais no solo (silte + argila)

Carregadores geoquímicos são compostos quimicamente estáveis e resistentes à degradação em condições ambientais usadas para monitorar as condições ambientais. O destino e o transporte desses compostos, dependente das

características da matriz ambiental, sua origem, características físico-químicas e sua divisão entre partículas e fases dissolvidas (VENTURINI *et al*., 2015).

Neste sentido, a utilização simultânea de vários marcadores oferece melhor discriminação entre fontes e ferramentas mais adequadas para rastrear o transporte e destino de poluentes orgânicos. Contudo, a identificação, quantificação e atribuição de fontes de poluentes orgânicos são muito importantes para minimizar os inputs no ambiente (RETNAM *et al*., 2013).

Entretanto, para avaliar a ocorrência destes elementos e necessário que haja um entendimento dos seus comportamentos dentro do ecossistema. Para avaliar esse comportamento é necessário realizar estudos de elucidação das reações de complexação que ocorrem em um determinado ambiente. As interações da matéria orgânica, substâncias húmicas (SH) e Fúlvicas (SF), com os íons de metais presentes no meio, podem ser influenciadas por algumas variáveis, tais como carga e heterogeneidade química do material húmico (BEZERRA *et al* , 2009).

A matéria orgânica é um constituinte fundamental para o solo, esse constituinte provém de uma mistura de compostos em vários estágios de decomposição, que resultam da degradação biológica e são divididas em substâncias húmicas (compostas por polissacarídeos, aminoácido, proteína e açucares) e não húmicas (compostas pelos ácidos húmicos, ácidos flúvicos e huminas) (SANTOS, 2006).

Para o entendimento da interação e avaliação do transporte das moléculas de agrotóxicos entre os compartimentos ambientais, é necessária uma investigação para avaliar a heterogeneidade e os efeitos da sorção das moléculas orgânicas no solo através das frações da matéria orgânica (ALLETO, 2010; DICK *et al*., 2010).

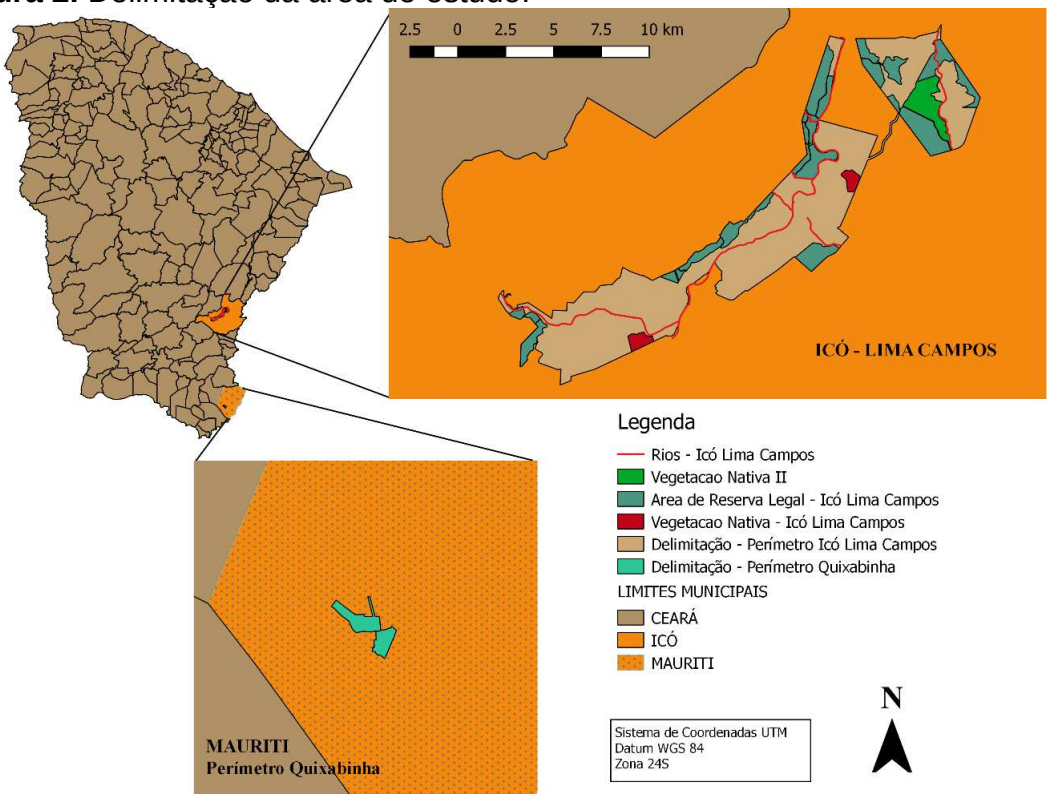
Para quantificação dos carreadores geoquímicos em amostra em amostras de solo e sedimentos é realizado o processo de extração e/ou purificação da amostra para remoção dos interferentes (CAVALCANTE *et al*., 2012; OLIVEIRA *et al*., 2016). Após esse processo, essas amostras são quantificadas. Essa quantificação pode ser realizada por vários métodos sendo a cromatografia e espectrometria os mais usados (MARTINS *et al*., 2018).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Área de estudo

A sub-bacia do rio Salgado está posicionada especificamente na parte meridional do Estado do Ceará, fazendo limite com a sub-bacia do Alto Jaguaribe. É composta por 23 municípios e, devido a sua abrangência, é dividida em cinco micros bacias. Apresenta um potencial de acumulação de águas superficiais de 447,41 milhões m³, e encontra-se localizada ao Sul do Estado do Ceará, possuindo uma área de drenagem de 12.865 km², correspondente a 8,25% do seu território, sendo o principal rio, o Salgado, com extensão de 308 km. Os terrenos são formados por 85% de rochas cristalinas e 15% de rochas sedimentares, sendo que os melhores aquíferos estão localizados na Bacia Sedimentar do Araripe dividido em 3 sistemas de aquífero (inferior, médio e superior) (COGERH, 2008). A Figura 2 apresenta a localização e delimitação dos perímetros irrigados, que compreende a área de estudo do presente trabalho.

Figura 2. Delimitação da área de estudo.



Fonte: Autor.

Sendo Mauriti e Icó pertencentes à Sub-Bacia do rio Salgado, essas áreas em estudo possuem cursos d'água, importantes para o desenvolvimento da agricultura

irrigada. O Perímetro Irrigado Icó-Lima Campos teve sua implantação iniciada em 1969. Está localizado no Município de Icó com acesso ao perímetro feito pela Rodovia Federal BR 116, na Planície do Rio Salgado, a 370 km da capital Fortaleza, apresentando uma altitude de 135 m em relação ao nível do mar. A região apresenta um clima semiárido com temperatura média de 28,5 ºC, apresentando um relevo com declividade no sentido oeste/leste e solos classificados em aluviões e holomórficos (DNOCS, 2012).

O Perímetro Irrigado Quixabinha teve sua implantação iniciada em 1971. Está localizado no Município de Mauriti, no vale do rio dos porcos e subvale do rio dos bois, com acesso ao perímetro feito pela Rodovia Federal BR 116 a 559 km da capital Fortaleza, apresentando uma altitude de 135 m em relação ao nível do mar. A região apresenta um clima semiárido com temperatura média de 26,0 ºC, relevo plano e declividade de 1% nos aluviões. O seu solo é classificado em colúvio eutrofico, de textura leve e mal drenado (DNOCS, 2012).

Atualmente, os perímetros irrigados da Quixabinha, em Mauriti, e Lima Campos, em Icó, passam por dificuldades, acumulando volumes muito abaixo da sua capacidade. Os açudes Lima Campos e Quixabinha são reservatórios estratégicos para o abastecimento das cidades onde estão localizados, assim como das localidades rurais; além de dar suporte para produção de pescado e fornecimento de água para o Perímetro Irrigado, entre outras vilas rurais. Com isso, os reservatórios ajudam a viabilizar o cultivo de capim, sorgo forrageiro, milho, banana, coco e outras culturas e grãos, para a produção agrícola e manutenção do rebanho leiteiro (DNOCS, 2012).

4.2 Equipamentos e Reagentes

Tabela 2. Descrição dos equipamentos.

Equipamento	Marca	Modelo
Lavadora Ultrasônica	Unique	USC-2800
Cromatógrafo Líquido	Agilent	1260 Infinity
Bomba a vácuo	Quimis	Q-9555B
Centrifuga de Bancada	Daiki	NB-4000
Centrifuga de Bancada	Fanem	206 BL
Estufa	Splabor	--

Peneira de malha 0,062mm	Bertel	--
Bomba a vácuo	Prismatec	132
Bloco digestor	Petrodidatica	82996
pHmetro	Editec	991
Rotaevaporador	Solab	SL-126
Banho ultratermostatico	Solab	SL-152

Fonte: Autor.

Tabela 3. Descrição dos reagentes.

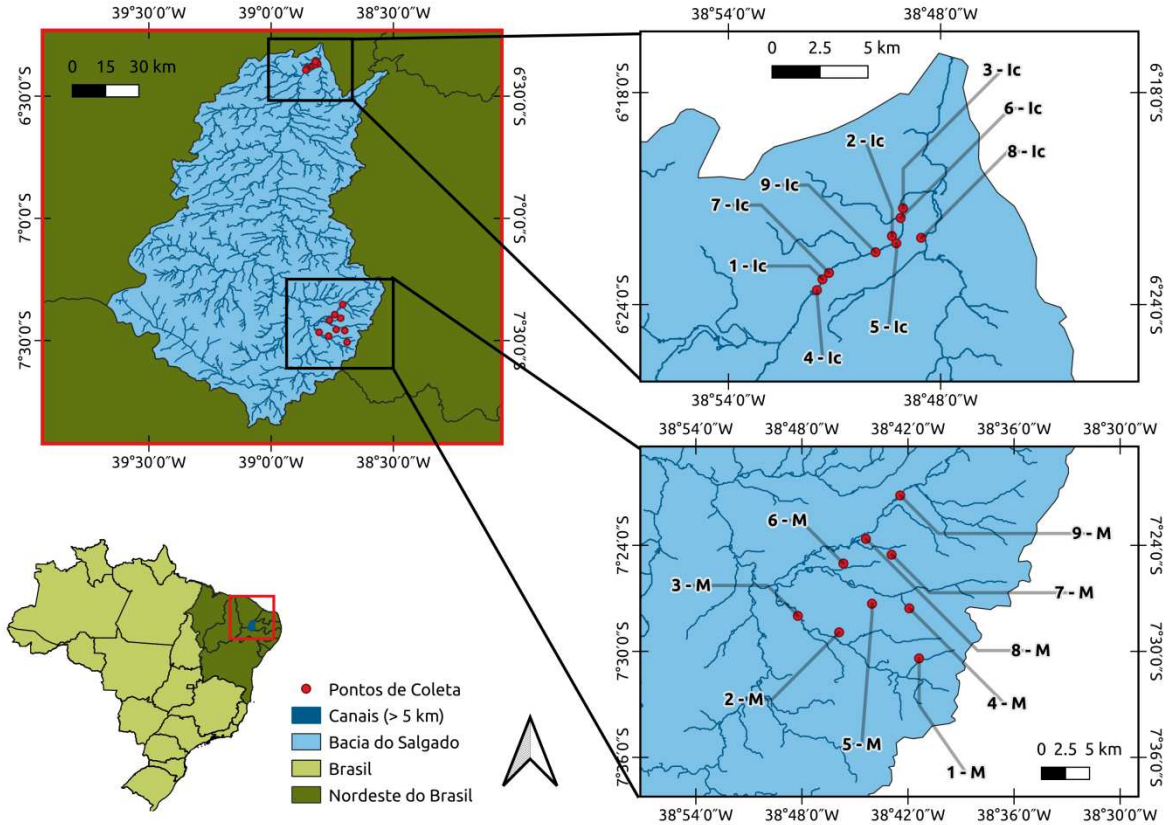
Reagente	Marca	Lote	Pureza (%)
Hexano	Audaz	1707184	97
Diclorometano	Merck	K50617850	99
Acetona	Merck	K51167420	99,5
Extran	Merck		92,6
Cobre em pó	Syth	225231	99,8
Sílica	Neon	40797	95
Alumina	Neon	37899	99
Sulfato de sódio	Audaz	1607711	99
Acetato de etila	Merck	K50954223	85-100
Hidróxido de sódio	Audaz	1808439	98
Dicromato de potássio	Neon	40477	99
Ácido sulfúrico	Neon	39883	98
Ácido Ortofosfórico	Neon	43524	97
Sulfato de Ferro amoniacal	Neon	42796	97
Difenilamina	Neon	40012	99
Ortofenantrolina Monohidrata	Audaz	1707245	99
Lã de vidro	Dinâmica	104784	

Fonte: Autor.

4.3 Avaliação do potencial de contaminação dos recursos hídricos

Para a realização do estudo, efetuou-se o levantamento das empresas que comercializam agrotóxicos na bacia do rio salgado (Figura 3) através do banco de dados *on-line* da Superintendência Estadual do Meio Ambiente (SEMACE), a qual exerce o controle, liberação e fiscalização dos agrotóxicos comercializados em todo o estado do Ceará (SEMACE, 2019).

Figura 3. Mapa da Bacia do Rio Salgado.



Fonte: Autor.

Segundo dados, a venda e administração desses insumos são permitidas em mais de 1762 formulações produzidas por 133 empresas, os quais podem ser vendidos por mais de 725 comércios em todo o estado do Ceará, sendo que as situações cadastrais dos registros dos comércios estão divididas em três: registrado,

vencidos e cancelados. Para o estudo foi realizado o levantamento dos comércios com situação cadastral registrado e vencida.

Os agrotóxicos estudados podem ser consultados através do banco de dados do sistema AGROFIT *on-line* do Ministério da Agricultura quanto aos detalhes a respeito de seus princípios ativos e classificação toxicológica e ambiental. O AGROFIT *on-line* é uma ferramenta de consulta pública, composta por um banco de dados de todos os produtos agrotóxicos e afins, registrados no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, com informações do Ministério da Saúde e do Ministério do Meio Ambiente. Permite vários tipos de pesquisas para o controle de pragas na agricultura brasileira, fornecendo informações também das marcas comerciais, culturas, ingredientes ativos, classificação toxicológica e classificação ambiental (MAPA, 2003).

Para discutir o risco potencial de contaminação de águas subterrâneas e superficiais na região de estudo, foram preconizados índices existentes na literatura e as propriedades físico-químicas, como: solubilidade em água (S), coeficiente de adsorção à matéria orgânica do solo (Koc), pressão de vapor (PV), constante da Lei de Henry (Kh), produto da constante de dissociação ácida do composto (Pka), tempo de meia vida no solo (DT50 solo) e tempo de meia vida na água (DT50 água) conforme dados obtidos do *global availability of information on agrochemicals.*

A avaliação do potencial de contaminação foi dividida em risco de contaminação das águas subterrâneas e superficiais. Para avaliação do risco do potencial de contaminação das águas superficiais utilizou o modelo proposto por Goss (1992), em que os contaminantes nos compartimentos hídricos superficiais são transportados, dissolvidos em água, ou associados ao sedimento em suspensão.

Para avaliação do risco do potencial de contaminação de águas subterrâneas utilizou os modelos de GUS, GIS, EPA, LEACH, LIX e RLPI. Na Tabela 4, constam as informações sobre os parâmetro e classificação dos modelos utilizados.

O índice de GUS proposto por Gustafson (1989) avalia o potencial de determinado composto para causar lixiviação atingindo as águas subterrâneas e o índice GIS, segundo Bishop (1986), é utilizado para distinguir as substâncias ativas que terão tendência para contaminar as águas subterrâneas.

O índice de LIX, segundo SPADOTTO (2002), e os critérios de *screening,* sugeridos pela EPA, fornecem uma noção clara sobre a potencialidade de lixiviação e reafirmam quais produtos devem sofrer uma análise posterior.

Os índices RLPI e LEACH são usados para avaliar se o agrotóxico possui potencial de lixiviação (HORNSBY *et al*, 1993; LASKOWSKI *et al*., 1982).

Tabela 4. Critérios de avaliação de modelos utilizados para estimar a probabilidade de contaminação dos agrotóxicos.

	Modelo	***Classificação***
***AVALIAÇÃO DAS ÁGUA SUPERFICIAIS* (ASSOCIADO – GOSS)**	DT_{50} ≥ 40 e Koc ≥1000 ou DT_{50} ≥ 40 e Koc ≥ 500 e Solubilidade ≤ 0,5	Alto
	Todos os outros	Médio
	DT_{50} ≤ 1 ou DT_{50} ≤ 2 e Koc ≤ 500 ou DT_{50} ≤ 40 e Koc ≤ 500 Solubilidade ≥ 0,5 ou DT_{50} ≤ 40 e Koc ≤ 900 Solubilidade ≥ 2	Baixo
***AVALIAÇÃO DAS ÁGUA SUPERFICIAIS* (DISSOLVIDO – GOSS)**	DT_{50} > 35 e Koc < 100.000 e Solubilidade ≥ 1 ou DT_{50} ≥ 40 e Koc ≥ 500 e Solubilidade ≥ 10 e < 100 e Koc ≤ 700	Alto
	Todos os outros	Médio
	Koc ≥ 100.000 ou DT_{50} ≤ 1 e Koc ≥ 1.000 ou Solubilidade < 0,5 e DT_{50} < 35	Baixo
AVALIAÇÃO DAS ÁGUA SUBTERRÂNEAS	**GUS**	**GUS = log (t½ solo) x (4 – Log (Koc))**
	<1,8	Não Lixivia (NL)
	1,8 a 2,8	Transição (T)
	>2,8	Lixivia (L).
	GIS	**GSI = ln [(S . T1\2) / Log Kow**
	<1	Contaminação Improvável (CI)
	1 a 3	Possível Contaminação (PC)
	3 a 5	Contaminação Provável (CP)

>5	Contaminante Deve ser Tratado com Atenção Especial
LIX	**LIX = exp (-k.Koc)**
0	Não Lixivia (NL)
> 0,1	Lixivia (L)
EPA	**Potencial de contaminação (PC) Não Contaminante (NC)**
S	> 30 $mg.L^{-1}$
Koc	< 300 – 500 $mL.g^{-1}$
KH	< 10-2 $Pa.m3.mol^{-1}$
DT_{50} no solo	> 14 a 21 dias
DT_{50} na água	> 175 dias
LEACH	**LEACH = [(Ws.T1\2 solo) / (Vp.Koc)]**
-	Quanto maior for o valor, maior será a tendência de lixiviação do produto.
RLPI	**10*(Koc /T1/2)**
-	Quanto maior for o valor, maior será a tendência de lixiviação do produto.

Fonte: Autor.

4.4 Caracterização do solo

4.4.1 Amostragem e Preparação de amostra

Realizou-se uma campanha de amostragem em 18 pontos dos perímetros irrigados (Figura 4a). Após a campanha, as amostras passaram por um preparo inicial para viabilização das análises a serem realizadas posteriormente. Para tal, foram maceradas em um moinho de solo (Figura 4b), determinando-se em seguida as frações finas (silte + argila) e areia.

4.4.2 Análise granulométrica

A granulometria dos sedimentos foi realizada utilizando-se o método do peneiramento a úmido, onde se pesou 100,0g da amostra em um béquer, e logo após, a mesma foi posta em uma peneira de abertura de 0,062 mm (Figura 4c), sendo lavada em água corrente até a fração silte - argila ser totalmente peneirada. Assim, por diferença de peso antes e após a lavagem, pôde-se verificar a fração de silte - argila e a fração arenosa retida na peneira (Figura 4d) nas 18 amostras, referentes aos 9 pontos do perímetro irrigado de Icó e 9 pontos de Mauriti, além de suas duplicatas.

Figura 4. a) Coleta de amostragem em Icó e Mauriti, b) Amostras sendo maceradas em moinho de solo, c) Peneira utilizada para granulometria e d) Fração areia não passante pela peneira.

Fonte: Autor.

4.5 Preparação e Análise química do solo

4.5.1 Determinação de substâncias Húmicas e %MO do solo

A matéria orgânica (MO) e o carbono orgânico total (COT) do solo foram obtidos pelo método modificado de Walkley-Black (EMBRAPA, 1997) no qual assume-se que a reação de oxidação seja:

$$2\,Cr_2O_7^{2-} + 3\,C^0 + 16\,H^+ \Leftrightarrow 4\,Cr^{3+} + 3\,CO_2 + 8H_2O \quad (1)$$

A dosagem é feita por meio da titulação do dicromato remanescente da oxidação, quando este é colocado em excesso. A titulação do dicromato é feita com uma solução de ferro reduzido ($FeSO_4 7H_2O$) em meio ácido, empregando-se como indicador difenilamina ou ferroin, conforme a reação:

$$2\,Cr_2O_7^{2-} + 6\,Fe^{3+} + 14\,H^+ \Leftrightarrow 2\,Cr^{3+} + 6\,Fe^{3+} + 7\,H_2O \quad (2)$$

Além da extração, fracionou-se quimicamente a matéria orgânica utilizando o método adaptado de SCHNITZER, (1982).

Realizou-se a oxidação da MO por via úmida, conforme os seguintes passos: transferiu-se 1,0000g de cada amostra para erlenmeyers de 500,0ml. Em seguida, adicionou-se 10,0 ml de dicromato de potássio 1N e 20,0 ml de ácido sulfúrico concentrado. Os frascos foram agitados manualmente e levados para aquecer em chapa aquecedora por 5 min, com sistema de condensação (Figura 5). Por fim, foram retirados e mantidos em repouso por 30 min. Após o tempo de repouso, foram adicionadas nas amostras 200,0 ml de água destilada, 10,0 ml de ácido ortofosfórico concentrado e 1,0 ml de difenilamina 1%. Após todo o preparo supracitado, titulou-se até a viragem de azul/violeta/roxo para verde com a solução de sulfato ferroso amoniacal 0,5N. Os resultados são expressos em porcentagens, além de se utilizar um fator de correção para MO de 1,725.

Figura 5. Amostras na chapa aquecedora com o sistema de condensação.

Fonte: Autor.

Quanto ao fracionamento da matéria orgânica, foram feitos os seguintes procedimentos: pesou-se amostras de solo que continham aproximadamente 30 mg de COT e transferiu-a para tubos de centrífuga de 50,0 ml adicionando em seguida 20,0 ml de Hidróxido de Sódio (NaOH 0,1 mol L^{-1}), e após agitação manual estas foram deixadas em repouso por 24 h. Passado este tempo, as mesmas passaram por centrifugação durante 30 min, sendo retirado em seguida o sobrenadante para que fosse novamente adicionado NaOH para um próximo repouso de 1h. Ao centrifugar pela segunda vez, o sobrenadante foi recolhido e junto ao previamente reservado (Figura 6).

Figura 6. Precipitado recolhido da amostra e sua duplicata pronto para ter seu pH ajustado, registrado em 13 de maio de 2019.

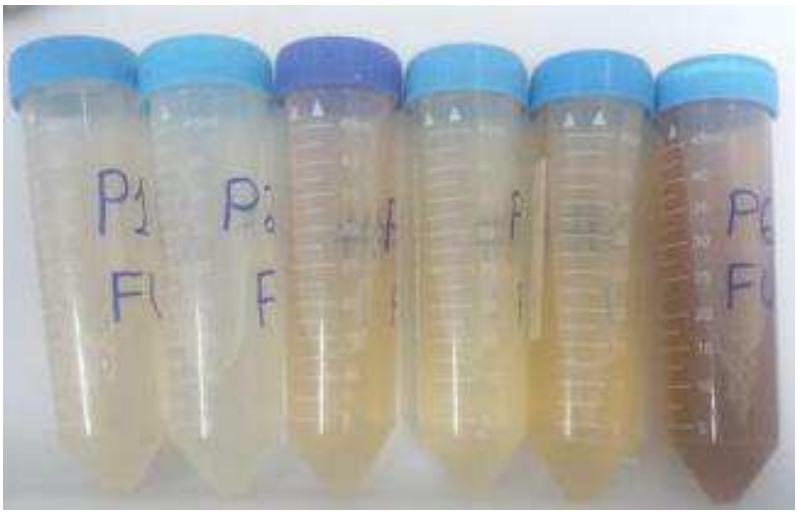
Fonte: Autor.

Este extrato alcalino teve seu pH ajustado e deixado para decantar por 18 h; decorrido este tempo, filtrou-se o extrato em filtro de membrana de 0,45 mm sob vácuo (Figura 7), recolhendo cada fração dos ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e huminas em novos tubos de centrífuga (Figura 8).

Figura 7. Sistema de filtração a vácuo em filtro de membrana.

Fonte: Autor.

Figura 8. Frações alcalinas após filtração em tubos de centrífuga, registrado em 14 de julho de 2019.



Fonte: Autor.

Desta forma, obtidas as três frações da matéria orgânica, os teores de carbono foram determinados com dicromato de potássio 0,042 mol L^{-1} em meio sulfúrico e titulação pelo sulfato ferroso e amoniacal 0,250 mol L^{-1}, sendo os resultados expressos em mg. Dos teores de cada fração da MO foi calculada a relação AH/AF e a relação entre as frações no extrato alcalino (AF + AH = EA) e humina (H), obtendo-se a relação EA/H (BENITES *et al*., 2003).

4.5.2 Determinações de Metais Traços

A absorção atômica por chama é um método de espectroscopia, que geralmente é capaz de determinar cerca de 60 a 70 elementos. As análises quantitativas são realizadas através da calibração realizada com padrões externos de soluções. É considerado um dos métodos mais eficazes para determinação de concentrações de metais pesados. O princípio fundamental desta técnica é que o elemento metálico de interesse, no estado atômico de vapor, absorve a radiação de um comprimento de onda específico pela transição de seus elétrons para um nível mais energético.

A Espectrometria de Absorção Atômica (AAS) e um equipamento que permite a análise de elementos metálicos em soluções líquidas, gasosas e sólidas e tem como princípio fundamental a atomização em chama (FAAS), nas adaptações realizadas

para a geração de hidretos (HG AAS) e na atomização eletrotérmica em forno de grafite ou em filamento de tungstênio (ETAAS).

A preparação inicial das amostras foi elaborada adicionando, em Erlenmeyer, cerca de 1,0000 g de cada amostra (Figura 9a), em seguida foi realizada a digestão parcial ácida, com adição de 30 ml de solução de água régia (3HCl.HNO3) 50% nos Erlenmeyer, que foram aquecidos em um banho-maria a 80 ºC durante 2h (Figura 9b). Logo após, as amostras foram armazenadas em tubos Falcon. Com auxílio da técnica de espectrofotometria de absorção atômica por chama (FAAS), utilizando o equipamento espectrofotômetro VARIAN modelo 50b (Figura 9c), localizado na Central Analítica da Universidade Federal do Cariri, os padrões utilizados como referência para a comparação dos resultados foram NIST 1646 e as condições de operação e leitura segundo o fabricante recomenda pode ser observado na Tabela 5.

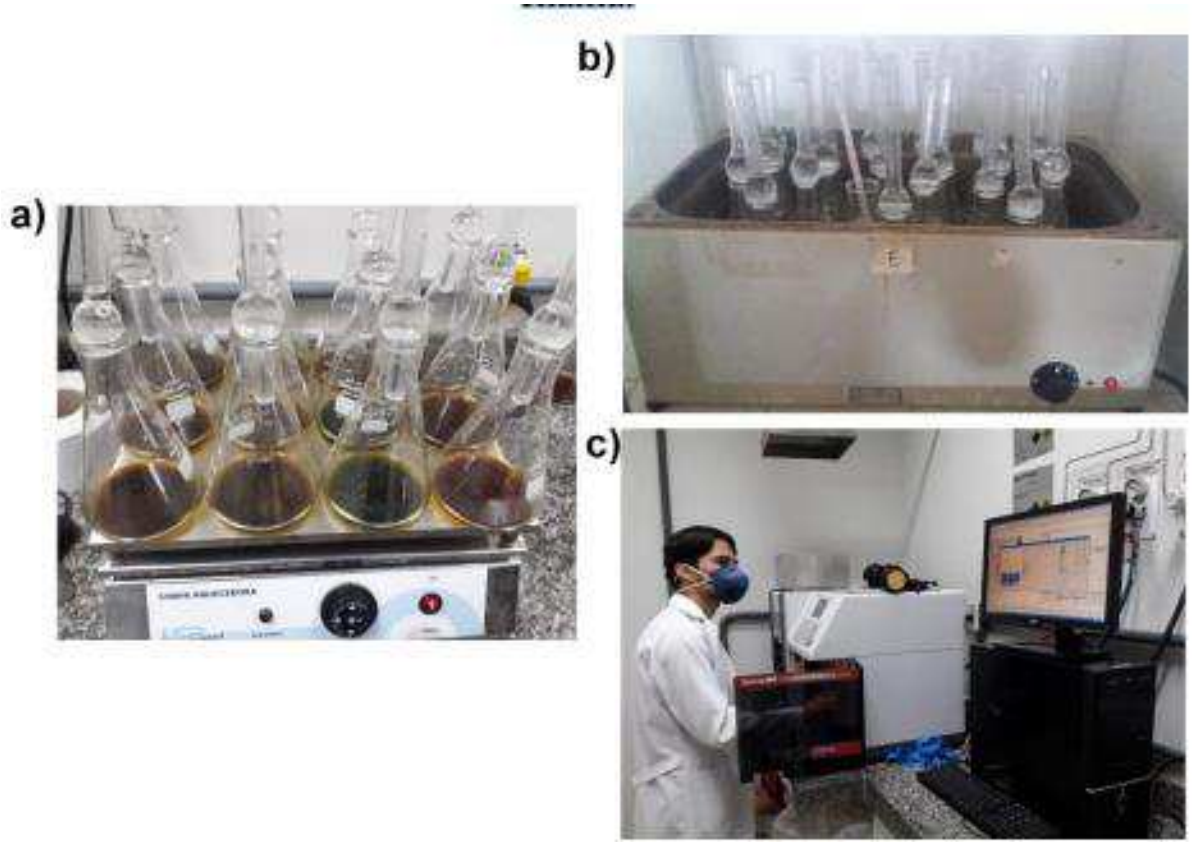
Tabela 5. Representação das varáveis listadas para análise de FAAS.

Condições de Operação					
Metal	**Corr. Lâmpada**	**Combustível**	**Comburente**	**Comp. de Onda**	**F. de Leitura**
	mA			nm	ppm
Zn	5	C_2H_2	Ar	213,9	0,01 - 2
Cu	4	C_2H_2	Ar	324,7	0,3 - 10
Cr	7	C_2H_2	Ar	357,9	0,06 - 15
Pb	5	C_2H_2	Ar	217	0,1 - 30
Co	7	C_2H_2	Ar	240,7	0,5 - 15
Cd	4	C_2H_2	Ar	228,8	0,02 -3
Ni	4	C_2H_2	Ar	232	0,1 - 20
Mn	5	C_2H_2	Ar	279,5	0,02 - 5
Fe	5	C_2H_2	Ar	248,3	0,06 -15
Al	1o	N_2O	C_2H_2	309,3	0,3 - 250

Fonte: Autor.

Foi possível quantificar os metais traço: Cromo (Cr), Ferro (Fe), Cádmio (Cd), níquel (Ni), Cobalto (Co), Zinco (Zn), Cobre (Cu) e Chumbo (Pb). Os valores obtidos foram comparados com a resolução 420/09 do CONAMA, devido aos sedimentos apresentarem características que se encontram nas suas descrições.

Figura 9. a) Amostras na chapa aquecedora com sistema de condensação, b) Digestão parcial ácida em banho-maria e c) Análise de espectrofotometria de absorção atômica por chama.



Fonte: Autor.

4.5.3 Extração e Clean UP

15g de cada amostra liofilizada foram submetidas à extração (a cada amostra foi adicionada50µL de padrão surrogate) utilizando os seguintes solventes: 25 mL de acetona, 25 mL de acetato de etila, 25 mL de diclorometano, 25 mL de hexano, 25 mL de uma mistura composta por: acetona, acetato de etila, diclorometano e hexano (1:1:1:1). A cada adição de solvente a amostra foi centrifugado a 4000 rpm por 15 min e o sobrenadante era recolhido em balão de fundo redondo de 250 mL e seu volume foi reduzido para aproximadamente 2 mL (CAVALCANTE *et al*., 2008).

Após a extração, foi realizado o processo de *clean up*, através de uma coluna construída a partir de 8,0 gramas de sílica gel, 4,0 gramas de alumina (Al2O3), 2,0 gramas de cobre em pó e 1,0 g de sulfato de sódio (Na2SO4). Em seguida, foi adicionado um volume de 10 mL de HEX para condicionar a coluna, tornando-se pronta para a adição da amostra obtida na etapa de extração. Após a adição da

amostra, foram adicionados os eluentes, respeitando-se a faixa crescente de constante eluotrópica. A fração de interesse foi coletada e pré-concentrada a amostra no rotaevaporador.

4.5.4 Controle de Qualidade analítico e Quantificação de Cipermetrina e Deltametrina

Apesar de existir alguns guias e normas para orientação da comprovação do método cromatográfico, não existe um consenso sobre quais parâmetros devem ser utilizados quando o assunto é a avaliação de um método (LANÇAS, 2004). Contudo, vários autores consideram alguns parâmetros essenciais para avaliação de um método cromatográfico como faixa de linearidade, repetibilidade, reprodutibilidade, recuperação, limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) (LANÇAS, 2004). Para otimização da metodologia analítica foram considerados os parâmetros: faixa linear de trabalho (curva de calibração), seletividade, repetibilidade, reprodutibilidade, limites de detecção e quantificação.

A cromatografia é um método físico-químico, utilizada para analisar, identificar ou separar os componentes de uma mistura. A separação de dois ou mais compostos está fundamentada na distribuição diferencial dos componentes entre duas fases, uma estacionária e outro móvel, imiscíveis. A técnica baseia-se no princípio da migração diferencial dos componentes de uma mistura, que ocorre devido a diferentes interações entre as duas fases imiscíveis (KARP, 2005).

A construção da curva analítica foi feita a parti do preparo de dois padrões, um estoque (1000ng/µL) e outro intermediário (10,00ng/µL). A construção da curva foi preparada a partir do padrão intermediário contendo as cinco seguintes concentrações: 50; 250; 500; 750 e 1000 ppb.

As análises foram realizadas no Laboratório de Química da Universidade Federal do Cariri, por meio de um cromatográfico líquido (Figura 10) da marca Agilent infinit II 12001 como detector DAD seguindo as configurações, conforme a Tabela 6.

Figura 10. Cromatógrafo Líquido.

Fonte: Autor

Tabela 6. Condições cromatográficas utilizada na análise.

Condições Cromatográficas	
Fase móvel	Água e Acetonitrila
Parâmetros da bomba	
Coluna	C18 250mm x 4,6 mm 5,0 µ
Forno	40 °C
Comprimento de onda	212
Volume de injeção	20 µL
Tempo de corrida	50 min
Fluxo	1 mL

Fonte: Autor.

4.6 Análise Estatística

Os dados obtidos na análise granulométrica e determinação das substâncias húmicas foram tratados usando uma estatística descritiva simples e para análise dos

dados obtidos na determinação de metais traço e quantificação de Cipermetrina e Deltametrina buscando avaliar a distribuição espacial dos contaminantes foi aplicado o método de análise multivariada submetendo os dados a análise fatorial (FA) com extração das componentes principais (PCA) usando o software *PAST*. Para aplicação do método todos os dados utilizados foram normalizados.

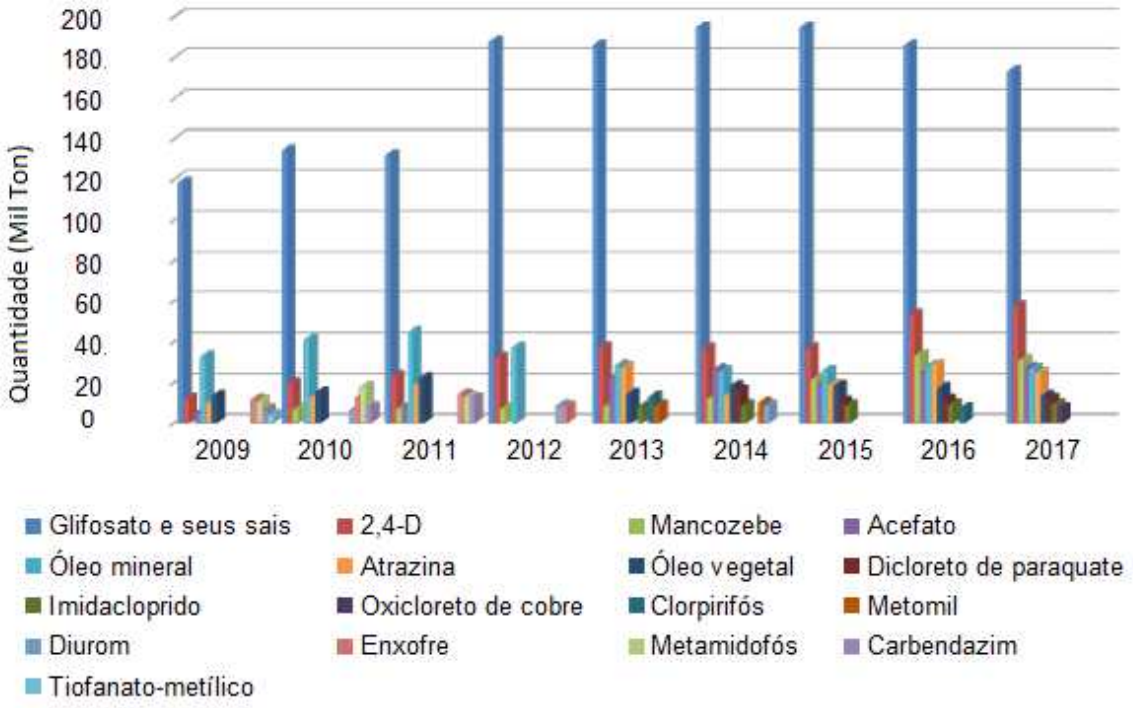
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Comercialização de Pesticidas

A demanda do uso de pesticidas dá-se devido aos surtos causados por pragas, que reduzem a produtividade e causam danos econômicos para o setor agrícola. Devido à extensa área produtiva, o país ocupa destaque entre consumidores de agrotóxicos no mundo (PIGNAT, 2017). A aplicação de agrotóxicos tornou-se uma prática importante na agricultura moderna, que busca melhorar a produtividade e o rendimento agrícola, agindo como controladores e redutores de pragas.

A lei regulamentadora que dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências, determina que todas empresas com produtos agrotóxicos, componentes e afins registrados no Brasil apresentem semestralmente aos órgãos federais e estaduais responsáveis pelo controle e fiscalização dessas substâncias relatórios sobre as quantidades produzidas, importadas, exportadas e comercializadas destes produtos. Essas informações (Figura 11) permitem o acompanhamento dessas atividades por ingrediente ativo e classe de uso (p.ex. herbicidas, inseticidas, fungicidas), entre outras possibilidades (BRASIL, 2002).

Figura 11. Informações sobre a quantidade dos agrotóxicos mais comercializados no Brasil no período de 2009 a 2017.



Fonte: Autor.

Dentre os agrotóxicos mais comercializados, podemos destacar o glifosato e seus sais, óleo mineral e 2,4 – D. O 2,4 – D, que é um Herbicida seletivo para aplicação no controle de plantas infestantes nas culturas de trigo, milho, soja, arroz (irrigado e de sequeiro), aveia, sorgo, cana-de-açúcar, café e pastagens de Braquiária. É um ácido orgânico, com pKa 2,6, e possui uma solubilidade de 45 g/L em água. Este herbicida é cancerígeno acarretando danos ao fígado e ao coração. Ataca o sistema nervoso central, provocando convulsões. Sua dose letal (DL50) oral é de 370 mg/kg (em coelhos) e por via derme é de 1400 mg/kg (em camundongos) (AGRONEWS, 2014).

O glifosato é um Herbicida não seletivo, de ação sistêmica de pós-emergência do Grupo Químico - Glicina Substituída, originalmente sintetizado em 1964, como potencial quelante industrial, e prescrito como herbicida apenas em 1971. Devido à limitada solubilidade (1,2% a 25ºC) do ácido em água, os sais mais solúveis do ácido são preferidos para as formulações. O termo glifosato é geralmente utilizado para indicar tanto o ácido como seus sais, pois é reconhecido que eles são biologicamente equivalentes. Seu uso é indicado em aplicação na pós-emergência da cultura e das

plantas daninhas para capina química das culturas de ameixa, banana, café, coco, cacau, citros, cana-de-açúcar, uva, pêra, maçã, mamão, pêssego, nectarina e seringueira. Tem indicação também no controle de plantas daninhas em aplicação de área total no pré-plantio da cultura e na pós-emergência das plantas daninhas, antes do transplante do fumo, para o plantio direto do algodão, arroz, feijão, milho, soja e trigo, e para o cultivo mínimo de arroz e da cana-de-açúcar (eliminação das soqueiras) (YAMADA; CASTRO, 2007).

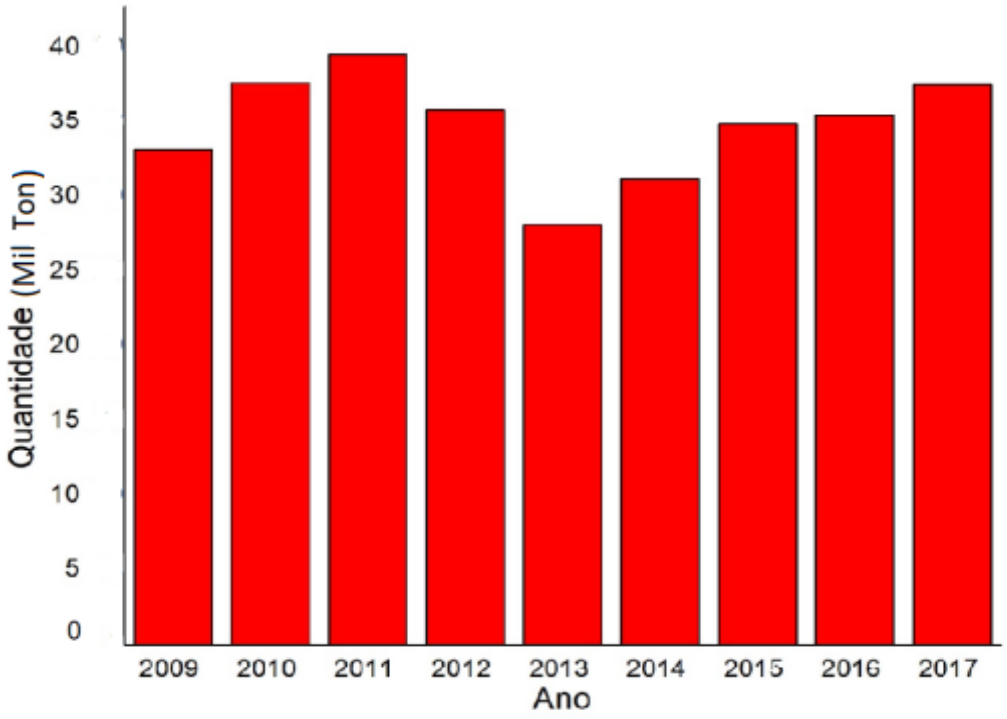
Óleo mineral e composto por uma mistura de hidrocarbonetos parafínicos, ciclo parafínicos e aromáticos saturados e insaturados, provenientes da destilação do petróleo, predominando as duas primeiras classes de hidrocarbonetos, pertence a classe dos agrotóxicos Adjuvante/Inseticida do grupo químico dos hidrocarbonetos alifáticos, modo de ação de contato, usado como inseticida nas culturas de citros para o controle da cochonilha pardinha. como adjuvante nas aplicações de acaricida, fungicida, herbicida ou inseticida (ANVISA, 2019).

A avaliação ambiental dos agrotóxicos envolve diversas áreas do conhecimento, como: química, ecologia, pedologia, produção agrícola e toxicologia, bem como, questões de propriedade intelectual, comunicação de riscos (rótulo e bula) e diversas outras atividades. A Avaliação do Potencial de Periculosidade Ambiental, conduzida pelo Ibama, se baseia nas características do produto, como: as propriedades físico-químicas e sua toxicidade para os variados organismos encontrados na natureza; o quanto o produto se acumula em tecidos vivos; se persiste por muito tempo no ambiente; e se consegue se deslocar (solo, ar ou água). Ainda são analisados os perigos de causar mutações, câncer, más-formações em fetos ou embriões, e se podem colocar em risco a reprodução de aves e de mamíferos. Para efeito de classificação quanto ao potencial de periculosidade ambiental de um agrotóxico, seus componentes e afins, são atribuídas 19 características individuais, entre as citadas, que resultarão na classificação final do produto, obedecendo à seguinte graduação, Classe I – Produto Altamente Perigoso. Classe II – Produto Muito Perigoso, Classe III – Produto Perigoso e Classe IV – Produto Pouco Perigoso (IBAMA, 2018).

Dessa forma, todos os agrotóxicos registrados no País dispõem de uma dessas quatro classificações que têm a principal função de prevenir e/ou protegerem o meio ambiente de possíveis danos causados por agentes químicos. Quanto menor a classe, maior será o perigo de dano ambiental da sua utilização. Contudo, pode ser observado

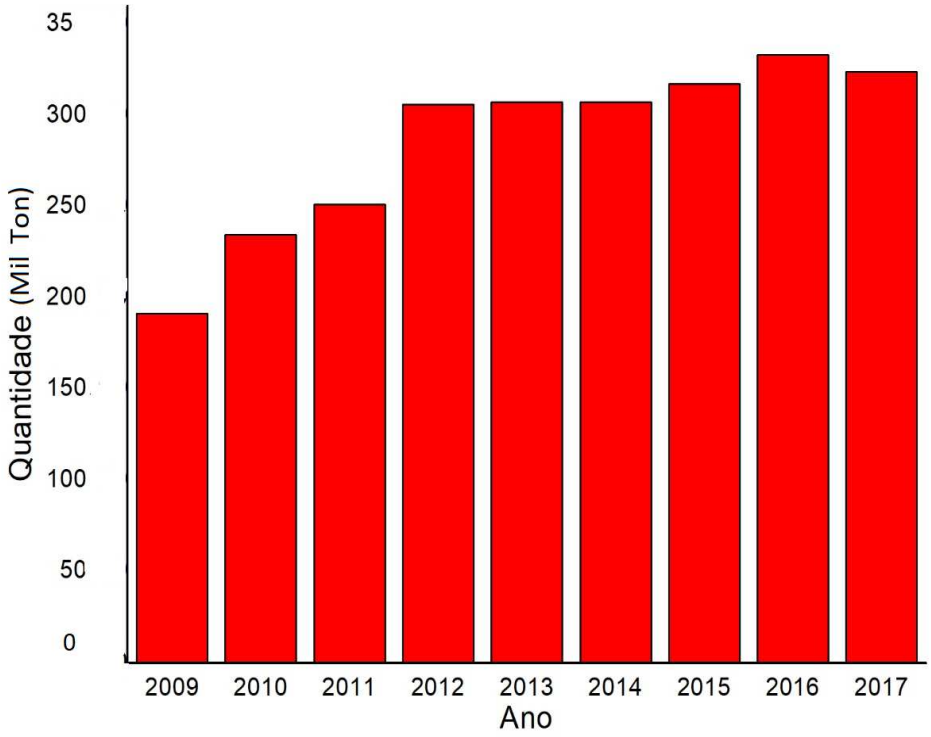
que no ano 2010 apresentou-se um pico de consumos dos ingredientes que são classificados como classe I, para classe II e III (Figuras 12, 13 e 14) o consumo vem aumentado na classe IV (Figura 15), entre 2009 e 2013, em que se observa um aumento depois um declino no consumo, já de 2014 a 2017 o consumo só aumenta (IBAMA, 2018).

Figura 12. Histórico de consumo de agrotóxicos e afins nos anos de 2009 a 2017 da classe I de Periculosidade Ambiental.



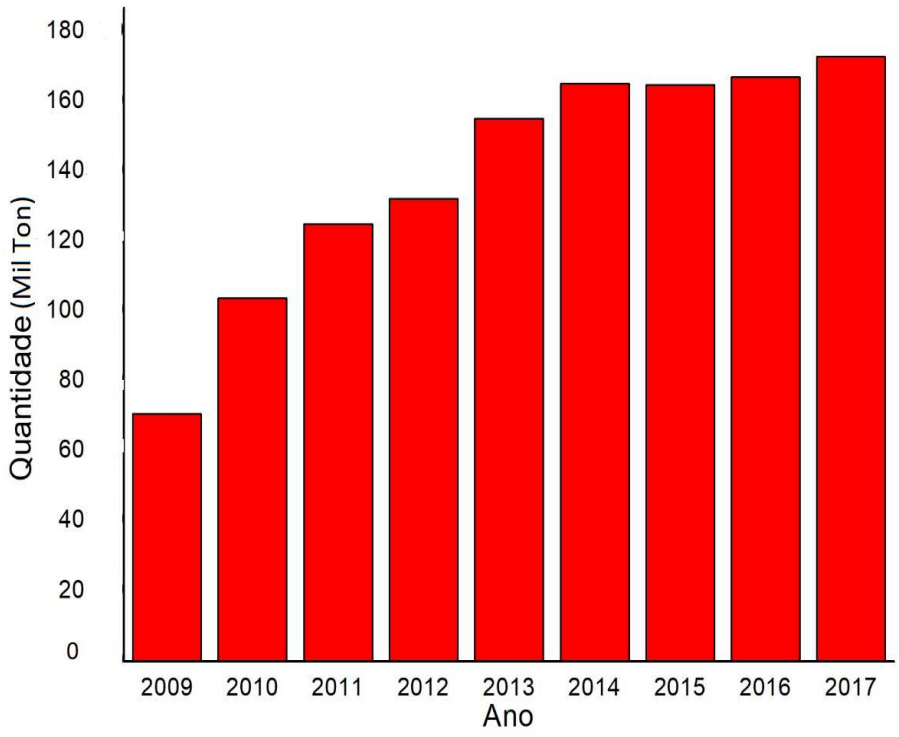
Fonte: Autor.

Figura 13. Histórico de consumo de agrotóxicos e afins nos anos de 2009 a 2017 da classe II de Periculosidade Ambiental.



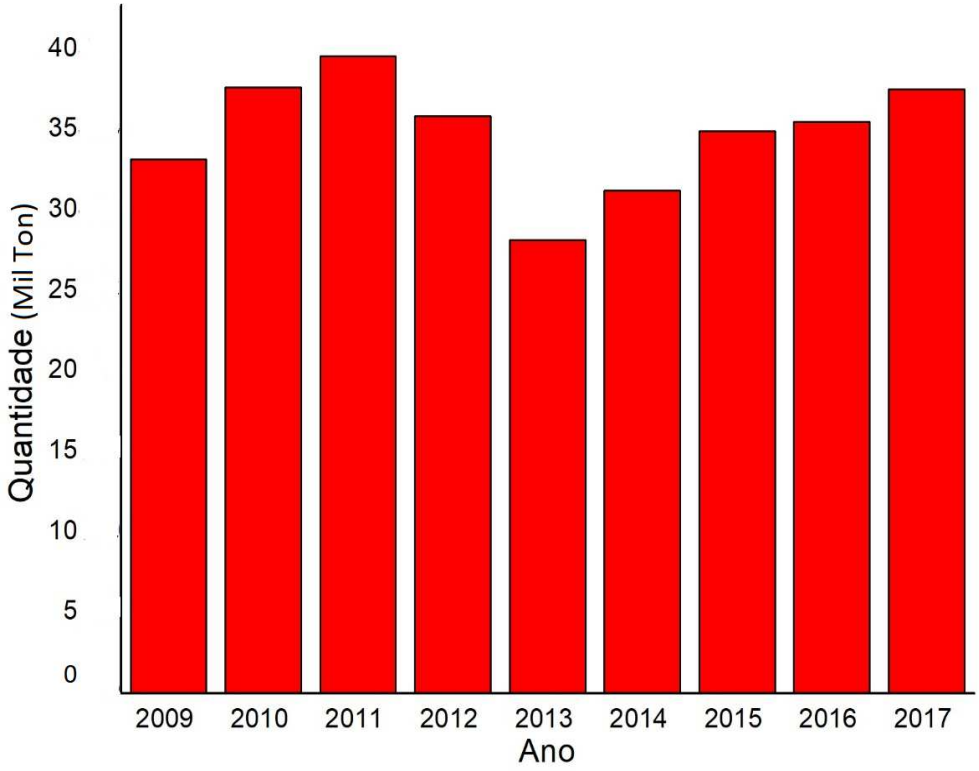
Fonte: Autor.

Figura 14. Histórico de consumo de agrotóxicos e afins nos anos de 2009 a 2017 da classe III de Periculosidade Ambiental.



Fonte: Autor.

Figura 15. Histórico de consumo de agrotóxicos e afins nos anos de 2009 a 2017 da classe IV de Periculosidade Ambiental.

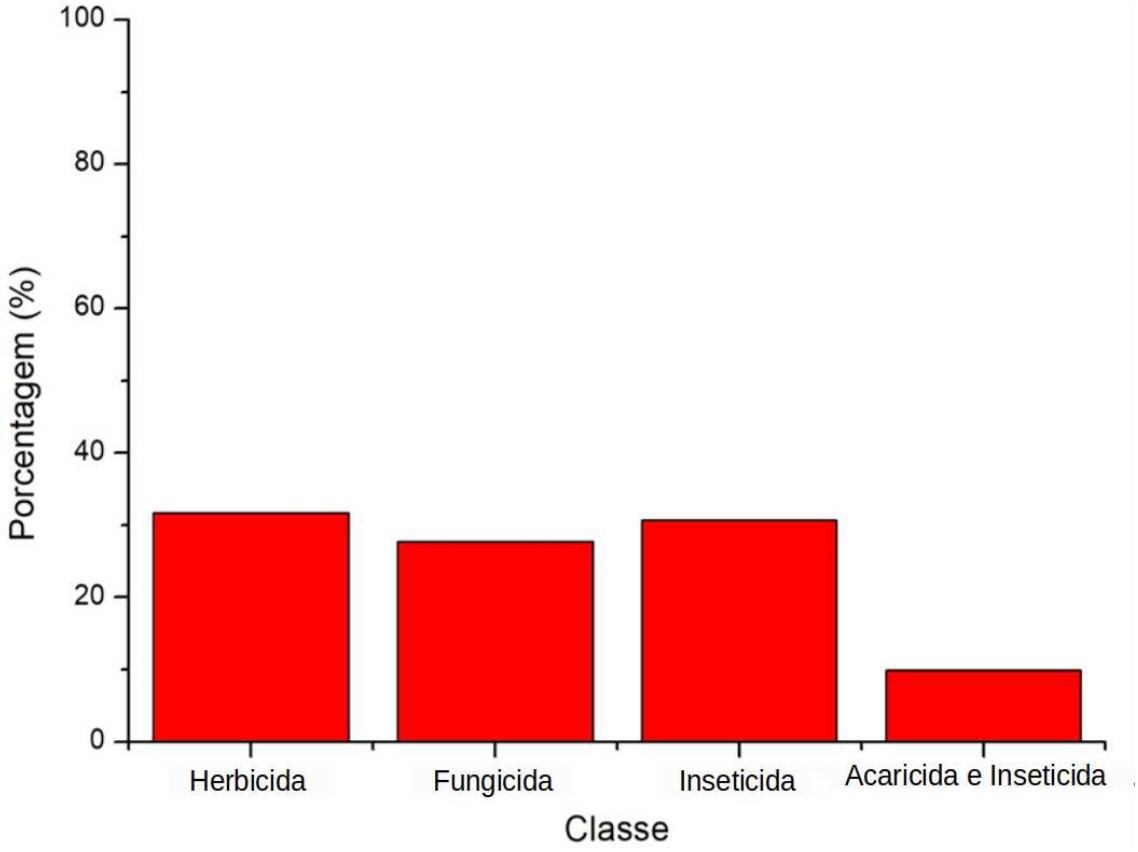


Fonte: Autor.

5.2. Inventário de Agrotóxicos e Avaliação do Potencial de Contaminação Química dos Recursos Hídricos no Semiárido Cearense

De acordo com os dados obtidos no levantamento realizado sobre a comercialização de pesticidas, a bacia do rio salgado possui 282 estabelecimentos, onde são vendidas mais de 102 formulações produzidas por 19 empresas, sendo: 31,70% herbicidas, 27,70 % fungicidas, 30,7 % inseticidas, mais 9,9 % para acaricidas e inseticidas, tendo os inseticidas como classe predominante (Figura 17). Foram verificados 58 princípios ativos com classe química definida e um composto denominado de óleo mineral, que pode estar presente de forma simples ou conjugada.

Figura 16. Percentagem por classe de agrotóxicos.



Fonte: Autor.

Comparando o estudo realizado com os de outros estados e municípios do país (Tabela 8), a bacia de Rio Salgado tem um número relevante de agrotóxicos administrados sendo que o único estudo que teve uma quantidade superior foi o da região do Baixo Jaguaribe e Litoral de Aracati, isso é um reflexo do crescimento no agronegócio no estado do Ceará. Além disso, verificou-se a predominância do uso de inseticidas.

Tabela 7. Dados de outras regiões e estados.

Local	Ativo	Predominância	Ano
Santa Cruz das Palmeiras - SP	41	Fungicida > Herbicidas > Inseticida > Acaricidas	2017
Tocantins	43	Inseticidas	2013
Baixo Jaguaribe - CE	37	Inseticidas > Acaricidas	2009

Vale do São Francisco Petrolina - PE	54	Inseticidas	2014
Iguatu - CE	20	Inseticidas > Herbicidas > Fungicidas > Acaricidas	2017
São Gonçalo - PB	17	Inseticidas > Acaricidas > Fungicidas > Herbicidas	2015
Campo Novo do Parecis (MT),	114	Inseticida > Fungicida > Herbicidas	2017
Baixo Jaguaribe e Litoral de Aracati - CE	201/151	Fungicidas > Herbicidas > Inseticidas	2013
Rio Paranaíba, São Gotardo e Ibiá - MG	59/62	Inseticida > Fungicida > Herbicidas	2011
Araraquara - SP	9	Herbicidas	2003
Região De Guaíra - SP	19	Fungicida > Inseticida > Herbicidas	2001
Petrolina -PE e Juazeiro Da Bahia	39	Inseticida > Fungicida > Herbicidas	2001
Primavera do Leste, Mato Grosso	30	Herbicidas > Inseticida > Fungicida	2001
Santa Vitória do Palmar e Rio Grande	27	Herbicidas	2008
Petrolina - PE Perímetro de Irrigação Senador Nilo Coelho	59	Inseticida > Fungicida > Herbicidas	2017

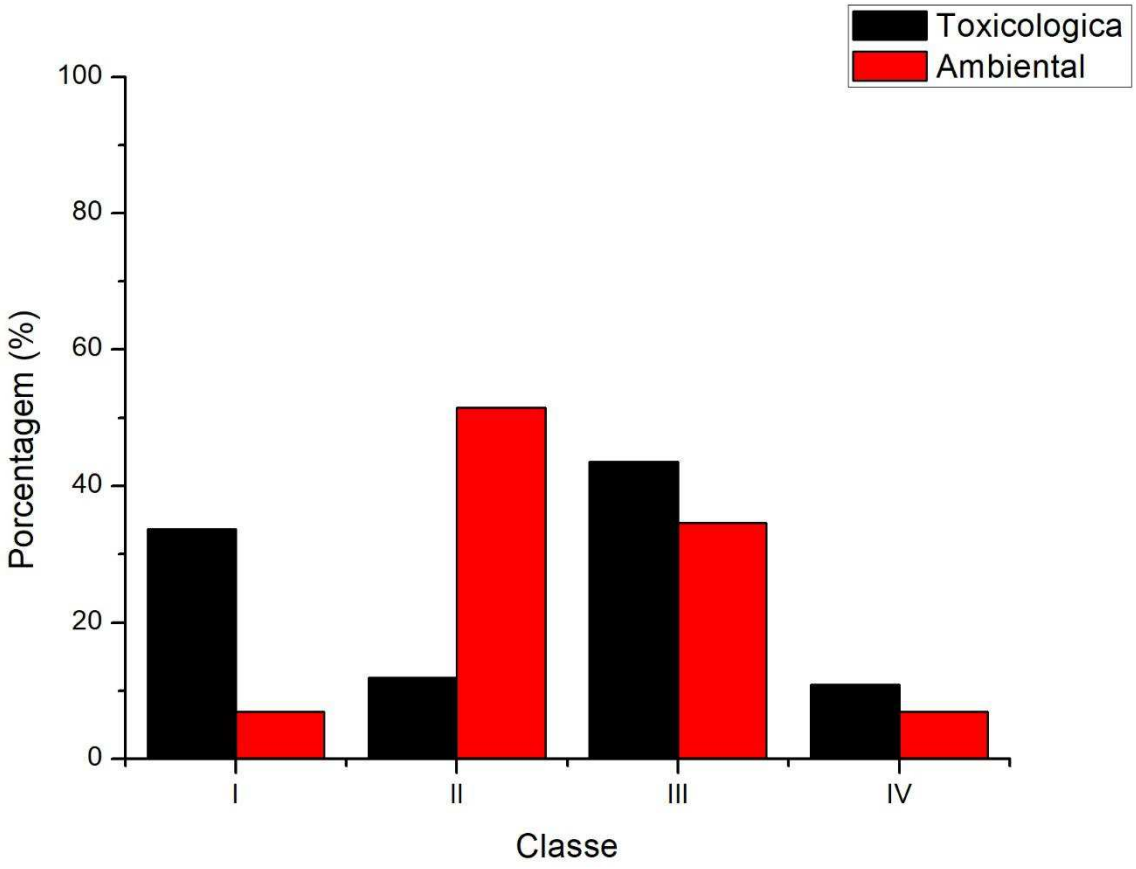
Fonte: Autor.

Dentre as informações declaradas nos rótulos e bulas dos agrotóxicos temos marca, lote, concentração, ativo, primeiros socorros, orientações médicas e classe toxicológica e ambiental dos produtos. Conforme apresentado na Figura 17 os produtos administrados na região de estudo foram classificados de acordo com sua natureza toxicológica e potencial de periculosidade ambiental. Quanto à classificação toxicológica, 33,66 % pertencem a classes I (extremamente tóxico), 11,88 %

pertencem a classe II (altamente tóxicos) 43,56 % a classe III (medianamente tóxico) e 10,89 % da classe IV (Pouco tóxico).

De acordo com os dados foi observado a região de estudo é a que aplica mais produtos com toxidade medianamente e extremamente tóxica respectivamente. Em relação ao potencial de periculosidade ambiental 6,93 % pertence à classe I (Produto altamente perigoso), 51,48 % pertencem classe II (Produto muito perigoso), 34,65 % classe III (Produto perigoso) e 6,93 % classe IV (Produto pouco perigoso). Conforme os dados, a predominância do potencial de periculosidade dos produtos aplicados é de produto muito perigoso e produto perigoso, respectivamente.

Figura 17. Percentagem das classes tóxicas e ambientais.



Fonte: Autor.

Esse perfil toxicológico e ambiental dos agrotóxicos estudados na região é semelhante aos encontrados em levantamentos realizados em Campo Novo do Parecis-MT (SOARES; FARIA; ROSA, 2017), Baixo Jaguaribe e Litoral de Aracati, Vale do são Francisco Petrolina -PE e Santa Cruz das Palmeiras-SP (ISMAEL e ROCHA, 2019). Conforme o perfil apresentado, é de grande importância ressaltar a necessidade de estudos sobre a quantificação e dinâmica desses ativos na região da

bacia do Rio Salgado, mostrando para sociedade e poder público as consequências do uso de agrotóxicos,

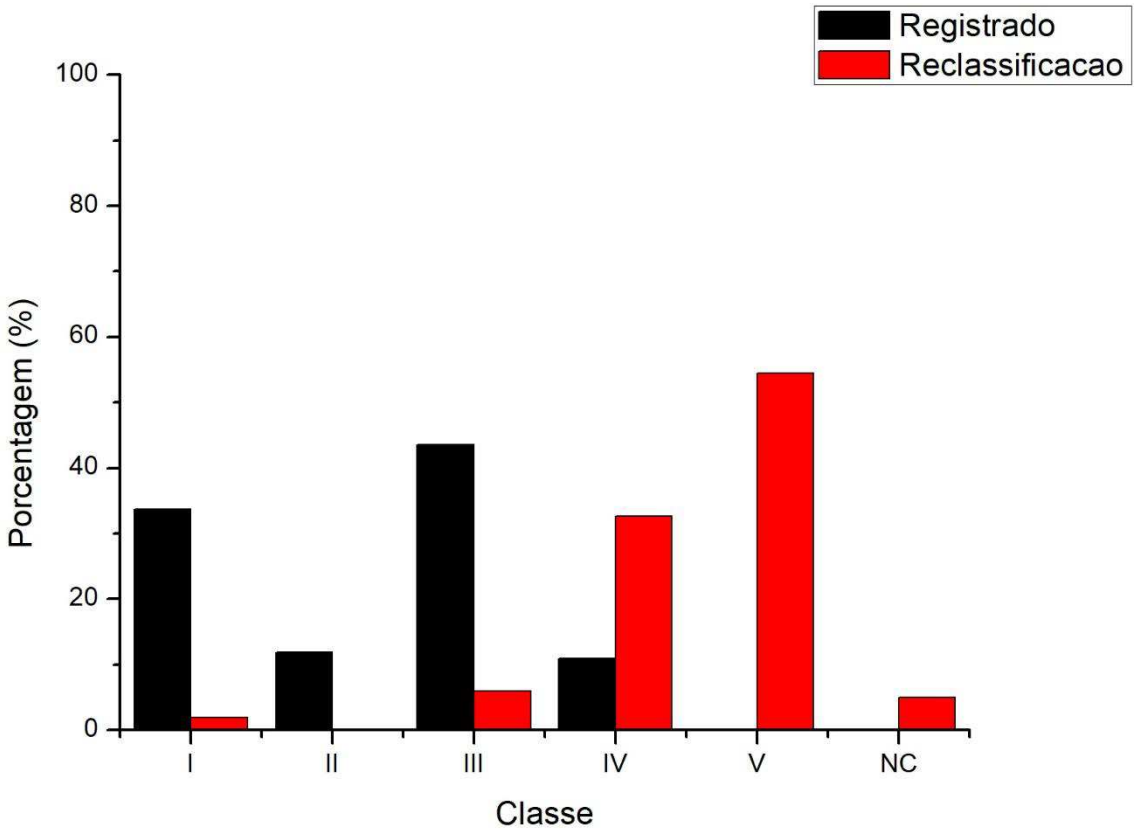
pois o método tradicional de divulgação não está funcionado e as práticas agrícolas sustentáveis estão sendo abandonadas.

A Anvisa publicou, no Diário Oficial da União no dia 01/08/2019 a reclassificação toxicológica dos agrotóxicos já registrados no Brasil, mudando o cenário dos país. De acordo com a nova classificação, foram criadas mais 3 categorias permanecendo da seguinte forma: I – Produto Extremamente Tóxico; II – Produto Altamente Tóxico; III – Produto Moderadamente Tóxico; IV – Produto Pouco Tóxico; V – Produto Improvável de Causar Dano Agudo; NC – Produto Não Classificado; NI - Não informado.

Foram reclassificados um total de 1.924 produtos onde 43 foram enquadrados como extremamente tóxicos, 79 altamente tóxicos, 136 moderadamente tóxicos, 599 pouco tóxicos e outros 899 foram classificados como produtos improváveis de causar dano agudo. Ainda, outros 168 produtos, foram categorizados como “não classificados” (ANVISA, 2019).

Na bacia do Rio Salgado, após a reclassificação, ficou conforme exposto na Figura 18, onde temos o seguinte cenário: 33,66 % (Registrada) e 1,98 % (reclassificação), na classe II 11,88 % (Registrada) e 0 % (reclassificação), na classe III 43,56 % (Registrada) e 5,94 % (reclassificação), classe IV 10,89 % (Registrada) e 32,67 % (reclassificação), classe V 0 % (Registrada) e 32,67 % (reclassificação) e NC 0 % (Registrada) para 4,95 % (reclassificação), passando de uma predominância de aplicação de produtos muito perigoso e produto perigoso para Produto Improvável de Causar Dano Agudo e Produto Pouco Tóxico.

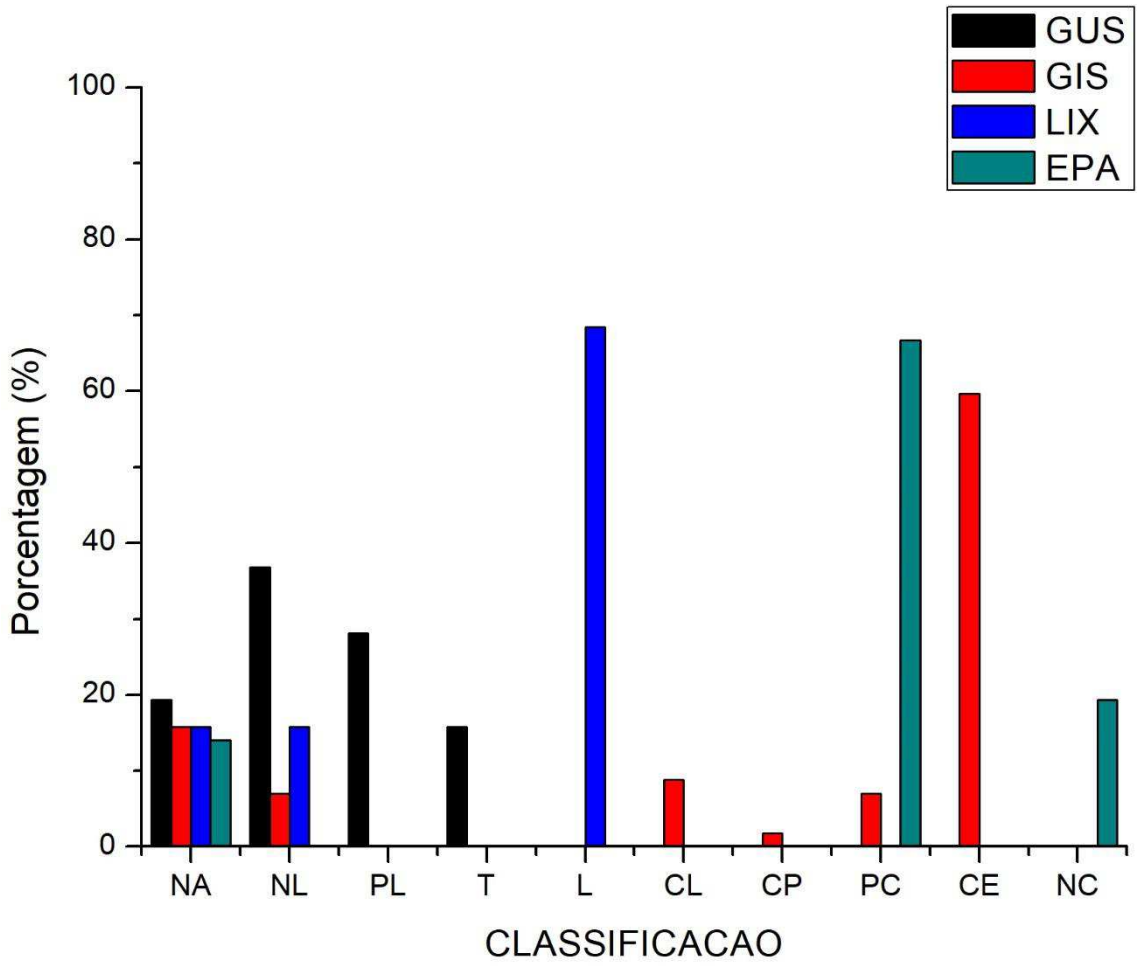
Figura 18. Comparação entre a classificação toxicológica registrada e reclassificação.



Fonte: Autor.

Todos os índices avaliados com exceção do RPLI e LEACH nos permitem, de acordo com os modelos propostos, enquadrar os ingredientes ativos em classes quanto ao potencial de contaminação das águas subterrâneas. Então, para melhor expor os resultados, os dados obtidos foram divididos nos que se enquadram em classes (Figura 19) e os que não se enquadram (Tabela 9).

Figura 19. Avaliação do índice de vulnerabilidade das águas subterrâneas GUS, GIS, LIX, EPA.



Legenda: CI- contaminação improvável; PC- possível contaminação; -PC- não há potencialidade de contaminação; CP- contaminação provável; CE- contaminante que deve ser tratado com especial consideração; L- lixivia; NL- não lixivia; T- transição; NA – Não Aplicado. **Fonte:** Autor.

No que se refere ao índice de GUS, Milhome *et al* (2009, p.365) destaca que “o índice de GUS é calculado por meio dos valores de meia-vida do composto no solo (DT50solo) e do coeficiente de adsorção à matéria orgânica do solo (Koc), não se levando em consideração outras propriedades, como solubilidade em água”.

Os resultados apontam para as classificações dos compostos compatíveis com suas tendências a lixiviação, segundo os ativos avaliados no modelo de GUS, a bacia do Rio Salgado apresenta 36,84 % (NL) 28,07 % (PL), 15,79 % (T) e 19,30 % (NA).

De acordo com os dados da Figura 20, o índice de GSI apresentou 59,64 % (CE), 7,02 % (PC), 1,75 % (PC), 8,77 % (CL), 7,02 % (NL) e 15,79 % (NA). Segundo Bishop, (1986) o índice indica uma tendência útil para selecionar as substâncias que terão predisposição a contaminação das águas subterrâneas.

Tabela 8. Avaliação dos índices de vulnerabilidade das águas subterrâneas RLPI e LEACH.

Ativo	LEACH	RLPI	Ativo	LEACH	RLPI
Trichoderma Harzianum (RIFAI, 1969), Isolado Iblf006	NA	NA	Glifosato - Sal de Potássio	2,65	18082,50
Beauveria Bassiana	NA	NA	Hidroxido de Cobre	5,62	12,00
2,4 D	5,42	56,00	Imidacloprido	9,11	11,78
Abamectina	0,24	1879,33	Lambda-Cialotrina	-1,81	16211,80
Acetamiprid	5,13	1250,00	Linurom	1,93	148,64
Alfa-Cipermetrina	-3,56	14262,00	Metalaxil- M	2,82	120,00
Aminopiralide + 2,4 D Triisopropanolamina	13,22	0,57	Metamidofós	5,48	2,86
Atrazina	2,83	13,33	Metiram+Piraclostrobina	-0,54	6946246,00
Azoxistrobina	4,16	313,33	Metomil	4,33	35,71

Bacillus Thuringiensis Var. Kurstaki Cepa Sa-12	NA	NA	Metsulfurom-Metílico	11,30	10,10
Bentazona + Imazamoxi	4,18	27,65	Milbemectina	NA	NA
Bispyribac	7,69	238,46	Nicosulfuron	9,91	11,54
Boscalid	NA	NA	Óleo Mineral	NA	NA
Cartap	NA	0	Picloram	7,65	1,57
Casugamicina	NA	NA	Procymidone	1,77	18,15
Chlorantraniliprole	8,36	6,06	Pyriproxyfen	-1,83	18800,00
Cipermetrina	-3,56	14262,00	Thiamethoxam	8,74	11,24
Clorfenapir	-2,88	85714,30	Tiofanato-Metílico	0,71	4000,00
Clorotalonil	-1,84	7456,09	Trifloxistrobina+ Tebuconazo	-0,28	3428,57
Clorpirifós	0,65	1,63	Triflumizole	-0,28	1056,15

Deltametrina	-4,04	1759450,00	Trifloxissulfurom-Sódico	9,22	42,86
Dicloreto de Paraquate	5,35	2739,73	Ciproconazol	3,13	26,36
Difenoconazol	4,16	313,33	Pimetrozina	1,42	97,56
Dimetoato	3,96	116,00	Prometrina	1,42	97,56
Diquat	5,89	9317,70	Mandipropamida	2,39	183,82
Enxofre	NA	NA	Tiametoxam	8,63	14,41
Fluroxipir + Picloram	8,52	51,91	Fludioxonil, Metalaxil-M, Tiabendazol, Tiametoxam	8,63	14,41
Flutriafol	NA	NA	Profenofós + Lufenuron	-0,87	855,47
Glifosato	9,11	11,78			

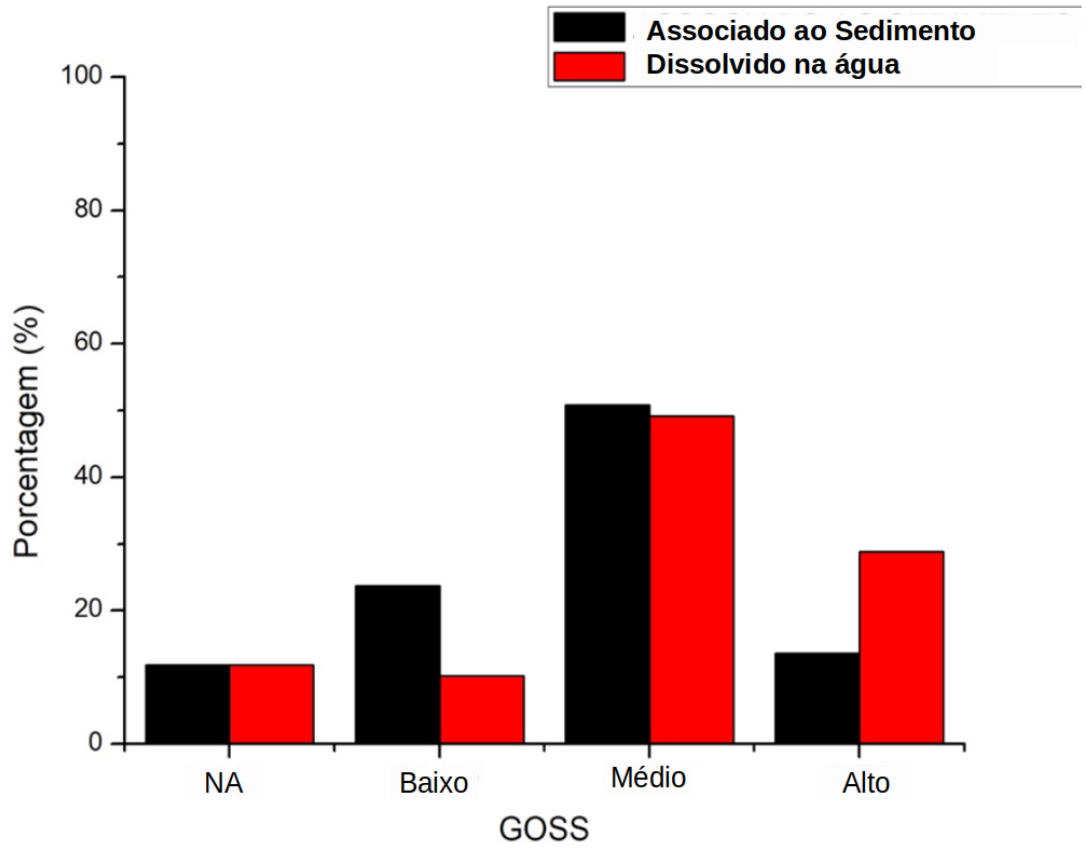
Fonte: Autor.

De acordo com Pignati *et al*. (2017), os 20 princípios ativos mais frequentemente utilizados no Brasil entre os anos 2012 e 2016 foram Glifosato (Herbicida), Clorpirifós (Inseticida), 2,4-D (Herbicida), Atrazina (Herbicida), Óleo mineral (Adjuvante), Mancozebe (Fungicida), Metoxifenozida (Inseticida), Acefato (Inseticida), Haloxifope-P-Metílico (Herbicida), Lactofem (Herbicida), Metomil (Inseticida), Diquate (Herbicida), Picoxistrobina (Fungicida), Flumetsulam (Herbicida), Teflubenzurom (Inseticida), Imidacloprido (Inseticida), Lambda cialotrina (inseticida), Imazetapir (Herbicida), Azoxistrobina (Fungicida) e Flutriafol (Fungicida). Os autores reforçam que, destes, 15% são extremamente tóxicos, 25% altamente tóxicos, 35% medianamente tóxicos e 25% são pouco tóxicos na classificação para seres humanos.

Consoante Gama *et al*. (2013), estes princípios ativos: abamectina, alfa-cipermetrina, ametrina, atrazina, clorotalonil, clorpirifós, diurom, glifosato, imidacloprido e tiofanato-metílico apresentam-se como os mais frequentes nos produtos agrícolas utilizados na região no Baixo Jaguaribe e Litoral de Aracati, no estado do Ceará, Brasil.

Na Figura 20 pode-se verificar que, dos princípios ativos avaliados pelo modelo GOSS, 23,73 % apresentam potencial baixo, 50,85 % um potencial médio e 13,56 % um alto potencial de contaminação da água superficial com transporte associado ao sedimento. Em contrapartida, o transporte de contaminantes dissolvidos em água seguiu uma tendência diferenciada, onde os princípios ativos investigados apresentam um potencial de contaminação de 10,17 % com baixo potencial; 49,15 % médio e 28,81 % alto. Em torno de 11,86 % não foram definidos quanto a sua forma de transporte em virtude da carência de informações na literatura especializada.

Figura 20. Classificação do modelo de GOSS.



Fonte: Autor.

O Método de GOSS consiste em um método de avaliação do risco potencial de contaminação das águas superficiais, através da classificação dos compostos, os quais estão divididos em dois grupos, sendo eles: Os solúveis em água e os e os que se apresentam em suspensão (MILHOME *et al*., 2009). Dentre os agentes que causam a potencial contaminação se classificam como alto, médio e baixo potencial, destacando ainda as que não se enquadram em nenhuma das classificações.

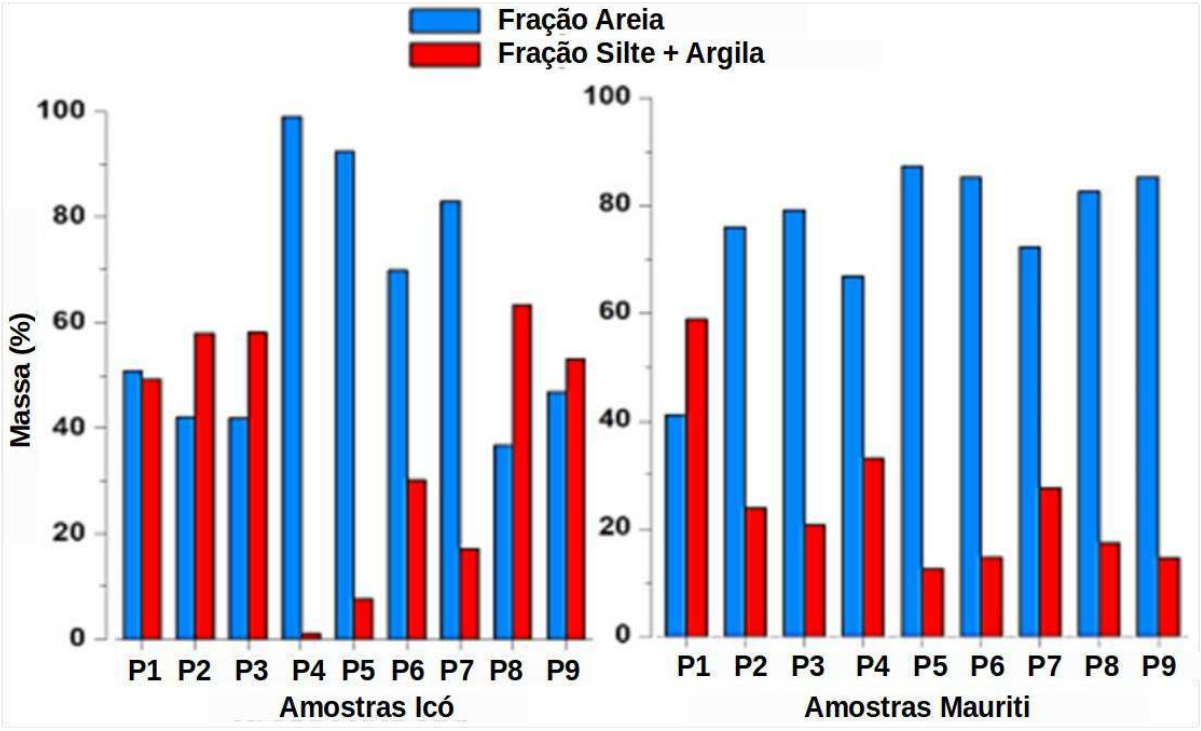
Os pesticidas classificados como mistos apresentam alto e baixo potencial de contaminação, considerando algumas condições como transporte associado aos sedimentos e ou a sua dissolução em água (MARQUES, 2005).

No que se refere aos agrotóxicos, por serem tóxicos, há riscos de maior disseminação de seu potencial de contaminação, podendo afetar o ambiente ou atingirem o meio aquático, comprometendo a vitalidade e riscos a espécies de animais causando a bioacumulação de toda a cadeia alimentar animal (MILHOME *et al*., 2009).

5.3. Caracterização do Solo

Seguindo a classificação descrita na NBR 6502/95 os resultados obtidos das análises granulométricas demonstraram que os solos em estudo possuem frações com tamanhos de grãos que variam de areia a silte + argila com grande discrepância entre suas quantidades (Figura 22). Para o perímetro de Icó as percentagens foram equivalentes a 66% de areia, enquanto a fração silte + argila totalizou 34% do total. Já as de Mauriti as porcentagens obtidas foram de 75,1% de areia e 24,9% de fração silte + argila outras regiões registraram o mesmo perfil para avaliação da granulometria do solo (ANDRADE, 2012; OLIVEIRA *et al*., 2016).

Figura 21. Porcentagens das frações areia e silte-argila dos municípios de Icó e Mauriti.

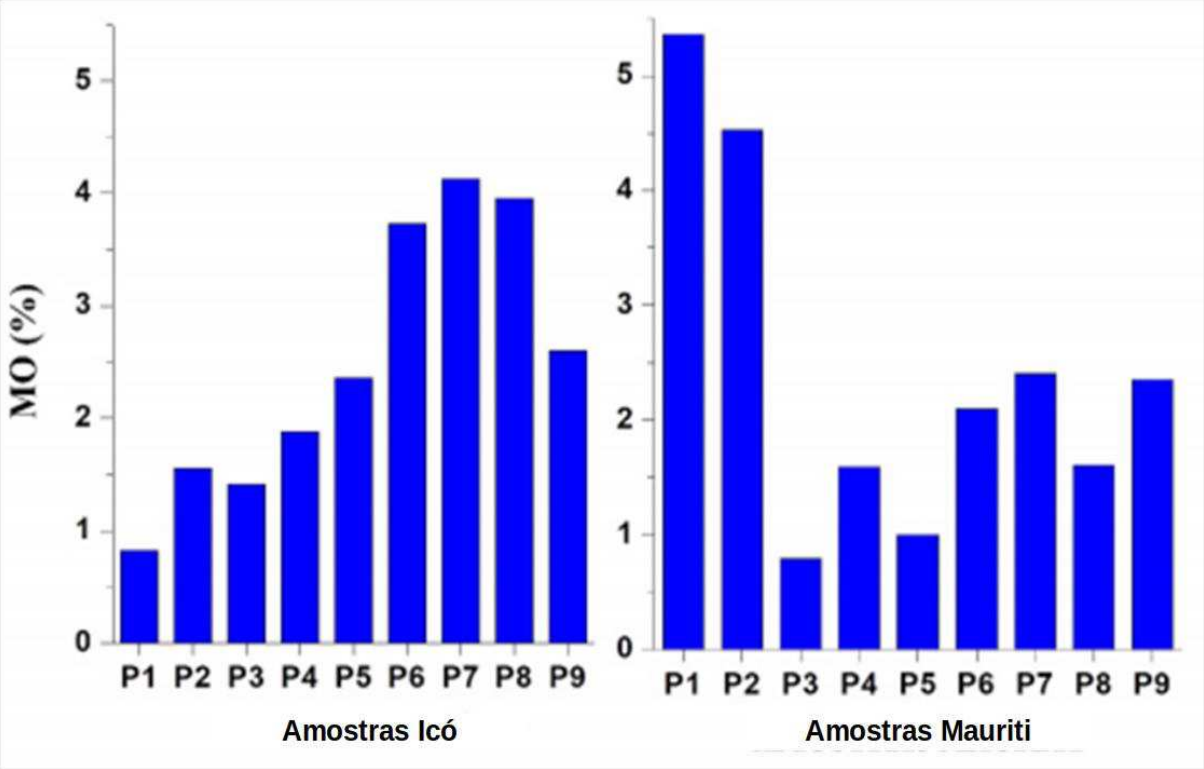


Fonte: Autor.

De acordo com a análise granulométrica, os solos estudados apresentam menor quantidade de partículas finas (silte + argila), as quais têm importante papel na contaminação dos sedimentos, pois podem facilmente se associar a materiais orgânicos e inorgânicos do solo, devido a sua maior superfície de contato e de serem transportadas a longas distâncias pelo escoamento superficial, representando assim riscos aos recursos hídricos (Ramalho *et al*.,2000; MATER *et al*., 2004). A

quantificação da matéria orgânica indicou concentrações variando de 0,83 a 4,13% em Icó e de 0,79 a 5,36% em Mauriti. Esses baixos valores, são provavelmente, resultantes do transporte em suspensão da MO, bem como da textura grosseira desses sedimentos como foi mostrado na análise granulométrica, visto que esta não forma complexos com partículas grossas predominantes nas amostras estudadas. É sabido que existe uma relação diretamente proporcional entre as concentrações de contaminantes orgânicos e o teor da fração fina dos sedimentos, assim como com a concentração de matéria orgânica. Isso caracteriza propriedades geoquímicas importantes no processo da mobilização desses poluentes. Dessa forma, os resultados das análises de matéria orgânica (Figura 23) obtidas na fração total dos sedimentos superficiais pertencentes à Icó e Mauriti podem ser usados para se fazer um prognóstico dos solos possíveis concentradores de contaminação (CLAY *et al*., 2001; MARTINS, 2008).

Figura 22. Frações alcalinas após filtração em tubos de centrífuga, registrado em 14 de julho de 2019.



Fonte: Autor.

Observou-se de acordo com o estudo, que esse ambiente foi dominado por partículas arenosas, o que está associado a uma menor área superficial, permitindo pouco acúmulo de MO. Percentagens mais altas de partículas finas no sedimento são

comumente encontradas em amostras com altas concentrações de COT, o que pode ser associado ao acúmulo de detritos advindos de fontes antrópicas. Os sedimentos predominantemente arenosos caracterizam-se por apresentarem reduzida concentração de COT, ao contrário de partículas finas compostas por argila e silte, que apresentam maior teor e, consequentemente, maior será a tendência de adsorção de compostos orgânicos hidrofóbicos e de metais.

Não obstante, a quantidade aferida de frações da MO depende diretamente do equilíbrio de processos simultâneos como os químicos, biológicos e bioquímicos do solo, e levando isto em conta houve em comparação aos resultados dos dois municípios uma diferença nessas frações.

A partir dos valores obtidos pelo fracionamento químico das substâncias húmicas, foram calculados os valores das relações AH/AF e EA/H (Tabelas 10 e 11). AH/AF representa a relação entre os teores de carbono na forma de ácidos húmicos e ácidos fúlvicos e indica o grau de conversão do COT insolúvel presente no solo em frações solúveis. Em geral os solos mais arenosos apresentam valores superiores para a relação AH/AF, o que significa a perda seletiva da fração mais solúvel (AF). As substâncias húmicas tiveram menor contribuição nos dois municípios, estas frações são as chamadas de matéria orgânica leve. As frações humificadas representam 6,13 e 8,07% do COT do Icó e Mauriti, respectivamente (Sun *et al* 2010; Zhang *et al* 2009 e Zhang *et al* 2011).

Tabela 9. Teores das frações das substâncias húmicas (SH), carbono total, teores relativos das SH ao carbono total, e as relações entre frações, no solo de Icó.

Amostras	**pH**	**COT**	**AF**	**AH**	**H**	**AF**	**AH**	**H**	**AH/AF**	**EA/H**
		----------mgkg^{-1}----------				-------- % ----------				
P1	6,80	30.00	0.15	0.05	0.47	0.50	0.16	1.56	0.33	0.42
P2	6,96	29.96	0.24	0.05	1.02	0.79	0.16	3.40	0.20	0.28
P3	7,19	29.99	0.29	0.13	1.01	0.98	0.43	3.38	0.44	0.42
P4	6,58	30.37	0.51	0.11	1.23	1.67	0.35	4.05	0.21	0.50
P5	6,81	30.04	0.73	0.12	1.34	2.44	0.40	4.46	0.16	0.63
P6	5,92	30.10	1.87	0.33	2.20	6.21	1.10	7.29	0.18	1.00
P7	6,87	30.00	0.62	0.08	1.57	2.06	0.28	5.22	0.13	0.45
P8	6,80	30.00	0.22	0.13	0.27	0.73	0.43	0.91	0.59	1.27
P9	6,95	30.00	0.17	0.26	1.44	0.58	0.88	4.80	1.52	0.30

Fonte: Autor.

Tabela 10. Teores das frações das substâncias húmicas (SH), carbono total, teores relativos das SH ao carbono total, e as relações entre frações, no solo de Mauriti.

Amostras	pH	COT	AF	AH	H	AF	AH	H	AH/AF	EA/H
		---------- mg kg^{-1}----------				----------%----------				
P1	6,76	30.33	0.58	0.78	3.94	1.93	2.56	12.98	1.33	0.35
P2	7,06	31.74	0.48	0.47	3.12	1.51	1.49	9.83	0.99	0.30
P3	6,77	30.19	0.14	0.09	0.62	0.45	0.29	2.05	0.64	0.36
P4	6,55	30.13	0.24	0.48	1.24	0.80	1.60	4.10	1.99	0.59
P5	6,48	30.14	0.16	0.26	0.80	0.53	0.85	2.64	1.61	0.52
P6	6,84	30.04	0.27	0.86	1.55	0.90	2.85	5.17	3.17	0.73
P7	7,35	30.49	0.23	0.01	1.84	0.74	0.04	6.03	0.05	0.13
P8	6,65	30.94	0.21	0.18	1.18	0.69	0.59	3.81	0.86	0.34
P9	6,73	29.92	0.46	0.35	1.65	1.52	1.17	5.51	0.77	0.49

Fonte: Autor.

A relação AH/AF, na maioria das amostras de Icó (exceto P9), está distante de 1, conferindo ao húmus caráter fúlvico. A predominância de AF sobre os AH é indicativo de características desfavoráveis ao húmus dos resíduos orgânicos em relação ao húmus do solo. Neste caso, a transformação da matéria orgânica não forma substâncias alcalino-solúveis condensadas, e, possivelmente, favorece a estabilização direta, com uma maior interação com a fração mineral e sua dissociação em moléculas menos condensadas (CANELLAS *et al*., 2001). O que difere das amostras coletadas em Mauriti que, com base nas características de solubilidade, apresentam maiores quantidades de ácidos húmicos e humina. A relação mais próxima de 1, verificada nos solos é mais um indício da presença de aspectos favoráveis ao húmus ocasionada pelo aumento da atividade microbiana, responsável pela síntese de substâncias húmicas mais condensadas, demonstram a melhor qualidade do solo, além de indicar maior mobilidade do carbono no solo. (STEINER *et al*., 2004a; CANELLAS *et al*., 2001).

Os resultados obtidos da relação AH/AF corroboram com a granulometria, onde se observou menores valores de finos para o solo de Mauriti, considerando que os teores de areia se apresentam praticamente constantes para todos os sistemas, sendo estes solos mais arenosos e apresentando a relação AH/AF superiores. Maiores teores de humina foram observados para todos os solos coletados. Esta característica se explica pelo fato de o material orgânico depositado ser menos degradado (STEVENSON, 1994). As diferentes formas de uso do solo propiciam a

presença de quantidades maiores de humina, resultando num maior aporte de nutrientes pela disponibilidade de COT para a microbiota para reações de formação de compostos recalcitrantes e melhor estruturação física do solo (MARTINS *et al*., 2009).

A relação EA/H, quociente entre o extrato alcalino (EA = ácidos fúlvicos + ácidos húmicos) e a humina, indica a iluviação de MO ou COT no solo, e nos horizontes espódicos são encontradas as maiores relações EA/H, enquanto em horizontes superficiais as relações são em geral, menores que 1. O que corrobora com os resultados obtidos para o presente trabalho, onde na maioria a relação de iluviação é menor que 1, exceto em P6 e P8 de Icó.

As substâncias carbônicas presentes no solo têm sua dinâmica renovada constantemente por resíduos orgânicos de diversas naturezas, sob ação dos fatores ambientais, como a finalidade de estabilizar os húmus detectados no ecossistema. Dentro do processo de sorção de moléculas, a matéria orgânica tem um papel fundamental na retenção das substâncias no solo, principalmente para moléculas com baixa solubilidade, pois apresentam maior partição na fração orgânica do solo (OLIVEIRA JÚNIOR; REGITANO, 2009).

5.4 Quantificação de Metais Traços

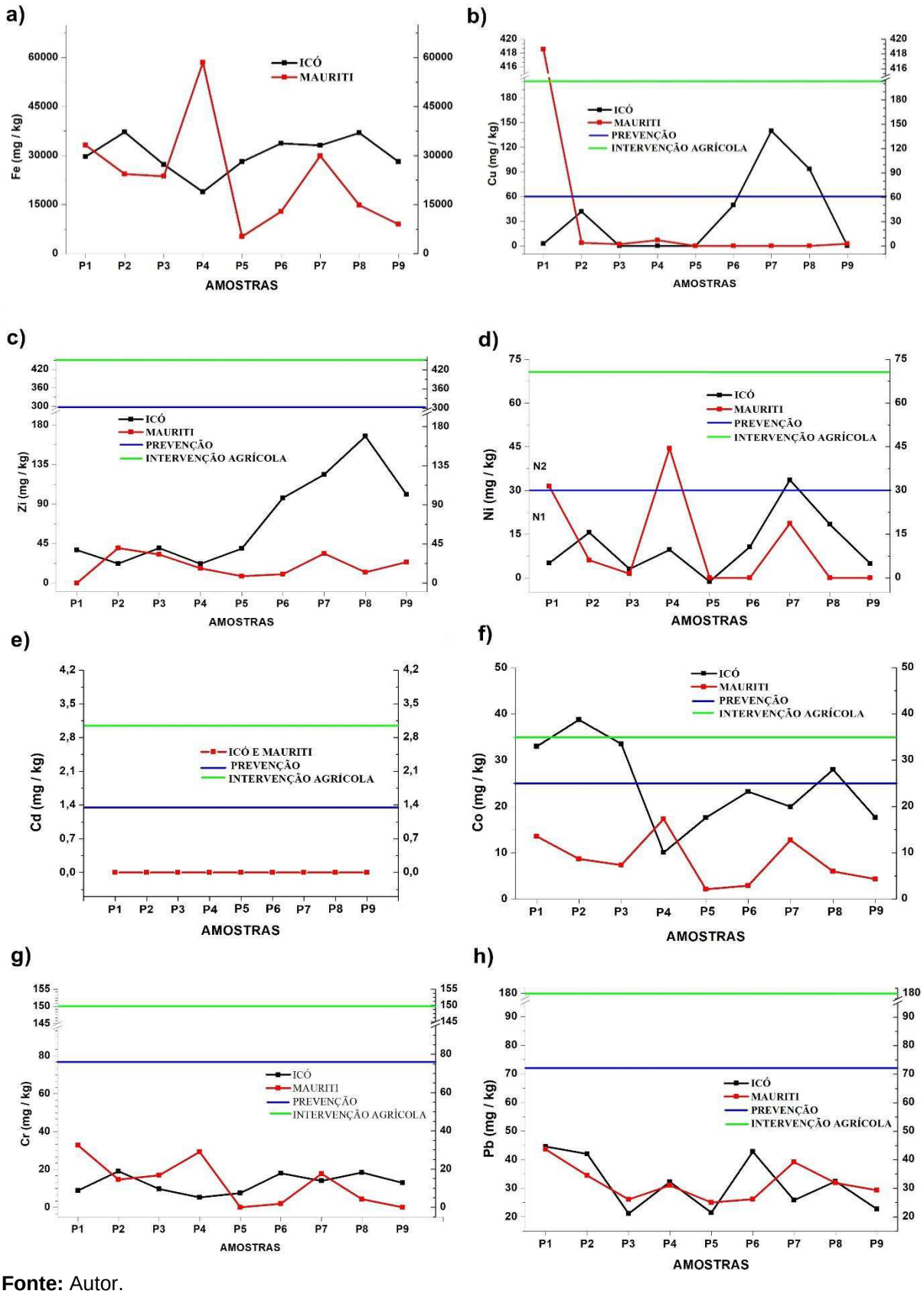
Os valores obtidos da análise de metais traços estão mostrados na Figura 24 esses são confrontados com os limites da resolução 420/09 do CONAMA onde o limite máximo para a prevenção se encontra em linha azul e os de intervenção agrícola em verde. Foram especificados para cada metal, exceto para o Fe onde não há registro na mesma resolução (Figura 23a).

Para o metal Cu (Figura 23b), as amostras P7, P8 de Icó apresentaram valores superiores aos de prevenção para Cu (60 mg/kg). Os demais pontos encontram-se dentro dos limites de referência. Para o município de Mauriti, os valores do Cu apresentaram dentro dos limites recomendados exceto para o ponto 1, onde e ultrapassou o limite de intervenção. Já os valores detectados para o metal Zn (Figura 23c), estão em todos os pontos dentro dos limites. O metal Ni (Figura 23d), nas amostras P1 e P4 de Mauriti e P7 de Icó, apresentam valores superiores aos de prevenção (30 mg/kg). Ademais, todas as outras amostras ficaram dentro dos limites de referência do CONAMA.

Para os valores de Cd (Figura 23e), não se encontrou a presença do metal em nenhum dos pontos coletados. Com base nos valores detectados do metal Co (Figura 23f), a maioria das amostras em ambos os municípios se encontraram compatíveis com os valores de referência, sugerido pelos CONAMA 420/09; exceto para os pontos de Icó P1, P3 e P8, que apresentaram valores superiores ao de prevenção (25 mg/kg). Além do ponto P2, que se mostrou superior ao valor de intervenção agrícola (35 mg/kg). Diante dos teores encontrados para os metais Cr e Pb (Figura 23g e 23h), pode-se observar que todas as amostras se mostraram compatíveis aos limites referentes a resolução supracitada.

Apesar dos resultados estarem dentro dos valores de referência de qualidade do sedimento, devem ser interpretados com cautela, mesmo estando dentro das referências esses metais podem ser tóxicos para outras agentes do ecossistema. (MARINS *et al*., 2004 e Abessa *et al*., 2008). Nessa mesma perspectiva, o estudo realizado por Buruaem *et al*., (2012) demonstra que o uso dos valores de referência pode em alguns casos não refletir de forma precisa as condições reais do ambiente, no entanto, indica onde, quando e de que forma devemos realizar o monitoramento destas condições.

Figura 23. Concentração dos metais a) Fe e b) Cu, nos sedimentos de Icó e Mauriti.



Fonte: Autor.

As variáveis apresentam correlação, segundo análise de componente principal. As correlações propostas podem ser observadas na Tabela 12, onde 8 novos componentes foram gerados sendo que os dois primeiros (PC1 e PC2) explicam 65% da variância total dos dados das amostras coletas em Icó e 70% da variância total das amostras coletadas em Mauriti.

Tabela 11. Variância dos componentes analisados.

PC	Icó		Mauriti	
	Média	**% Variância**	**Média**	**% Variância**
1	5.17615	34.508	7.86828	52.455
2	4.57246	30.483	2.6624	17.749
3	2.19543	14.636	2.55745	17.05
4	1.5664	10.443	0.757039	5.0469
5	0.829479	5.5299	0.576456	3.843
6	0.36171	2.4114	0.327381	2.1825
7	0.158297	1.0553	0.225866	1.5058
8	0.140072	0.93381	0.0251285	0.16752

Fonte: Autor.

Como se pode observar na Tabela 13, cada novo eixo gerado explica uma parcela relativamente pequena de variâncias mostrando que a composição dos fatores está relacionada a fontes naturais e antropogênicas de poluição.

Tabela 12. Resultados das variáveis geradas.

Variáveis	Icó			Mauriti		
	PC 1	PC 2	PC 3	PC 1	PC 2	PC 3
COT	-0.80633	0.10455	-0.017749	0.066773	0.24928	0.39861
AF	-0.34627	0.75291	0.46137	0.24783	0.36371	-0.046157
AH	-0.18322	0.57704	0.49294	0.15928	0.20869	-0.35372
H	-0.47033	0.62582	0.2567	0.29969	0.32488	0.04541
Cd	0	0	0	6,31E-16	-2,95E-12	2,08E-12
Co	0.78453	-0.35415	0.3486	0.27852	-0.33809	0.16459
Cr	0.75787	0.53579	0.23621	0.30753	-0.26953	0.072827
Cu	0.47777	0.67652	-0.48587	0.29306	0.12345	-0.25513

Fe	0.85761	0.3847	0.12659	0.23219	-0.41316	0.11128
Ni	0.39184	0.56632	-0.5307	0.2764	-0.35184	-0.029982
Pb	0.23769	0.11922	0.58548	0.312	0.090658	0.16192
Zn	0.45915	0.65837	-0.31428	-0.066142	-0.0042122	0.56825
pH	0.34298	-0.70453	-0.52011	0.080912	0.15573	0.48623
MO	0.15936	0.90483	-0.3115	0.29011	0.34492	0.060107
FA	-0.8467	0.29017	-0.27677	-0.34508	0.064563	0.077051
Silte+Argila	0.8467	-0.29017	0.27677	0.34508	-0.064563	-0.077051

Fonte: Autor.

O fator principal (PC1) explicou 34,51% da variância total para as amostras de Icó, apresentando correlação positiva para Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn, pH, MO e Silte+Argila e correlação negativa para COT, AF, H, FA, AF e AH. O Cd não apresentou correlação, devido não ser detectado nenhuma concentração na amostra. As amostras de Mauriti apresentaram uma variação total de 52,45% com correlação positiva para o COT, AF, AH, H, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, pH, MO e Silte + Argila e correlação negativa para Zn, FA e Cd.

O PC1 apresentou maiores valores Co, Cr, Cu, Fe e Silte + argila indicando as variáveis mais representativas, a correlação desses elementos com o material fino contribuem para a adsorção deles ao sedimento fazendo com que a determinação da granulometria seja um fator importante para avaliar a associação desses elementos com sedimento (VIERS, *et al*. 2009).

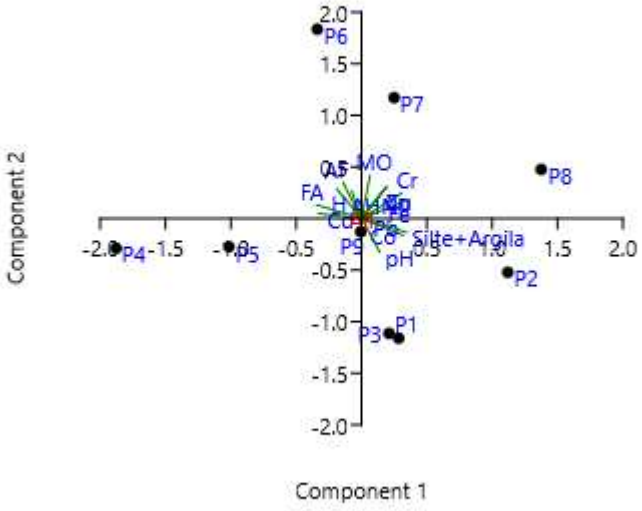
O fator principal (PC2) explicou 30,48% da variância total apresentando correlação positiva para Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn, pH, MO e Silte +Argila e correlação negativa para FA, AF e AH e Cd não apresentou correlação devido não ser detectado nenhuma concentração na amostra.

O PC2 apresentou maiores valores para as variáveis AF, AH, H, Cu, Ni, Zn e MO indicando as variáveis mais representativas, sendo que MO apresentou maior valor. A alta correlação de metais com a matéria orgânica estar fundamentada como um importante carreador geoquímico desses elementos (LACERDA *et al*.,2012).

Conforme Figura 25 os dados das amostras coletadas em Icó apresentaram maior valor nos pontos P1, P2 e P3 de acordo com o fator 1, P6 apresentou maior valor para o fator 2. Nos pontos P7 e P8 apresentaram valores maiores para os dois fatores e P4, P5 e P9 apresentaram valores baixos para os dois fatores. Para amostras coletadas em Mauriti conforme dados da Figura 26 os pontos P5, P6, P8 e P9 apresentaram valores maiores para o fator e os pontos P7 e P4 maiores valores para

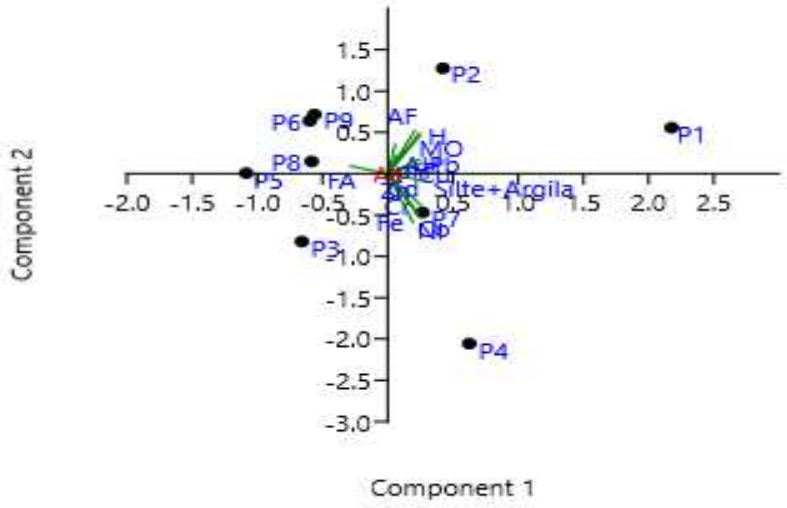
o fator 1. Os pontos P1 e P2 apresentaram valores maiores e P3 apresentou valores menores para os dois fatores.

Figura 24. Análise de PCA para das amostras de Icó.



Fonte: Autor.

Figura 25. Análise de PCA para das amostras de Mauriti.



Fonte: Autor.

5.5. Controle de qualidade e análise de Cipermetrina e Deltametrina

5.5.1. Especificidade

É a capacidade que o método possui de medir exatamente um composto de interesse em presença de outros componentes, tais como: impurezas, produtos de degradação e/ou componentes da matriz. 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, 2004). Para a determinação da especificidade do método foi utilizado o ensaio do branco contemplando todo processo de extração e *clean-up* (Figuras 27 e 28).

Figura 26. Cromatograma do Branco.

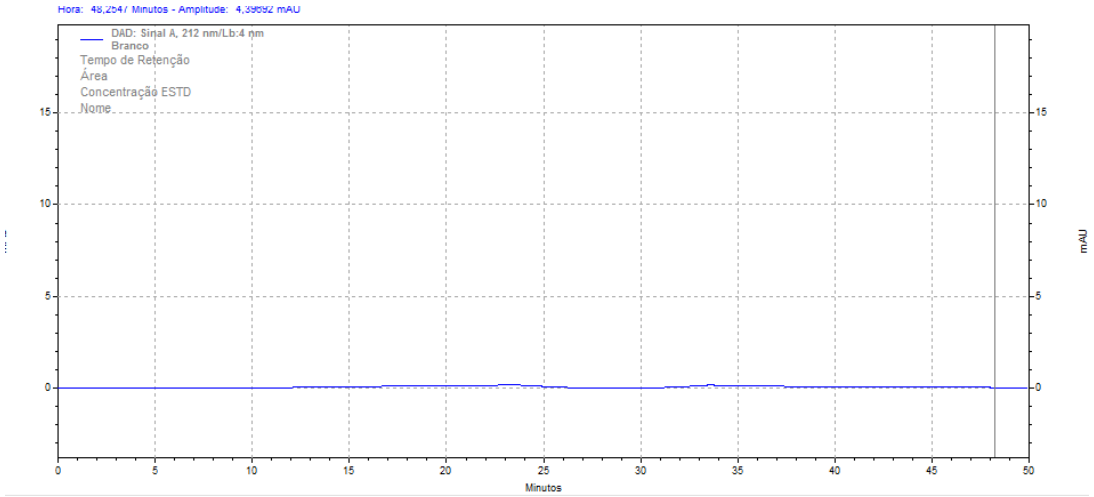
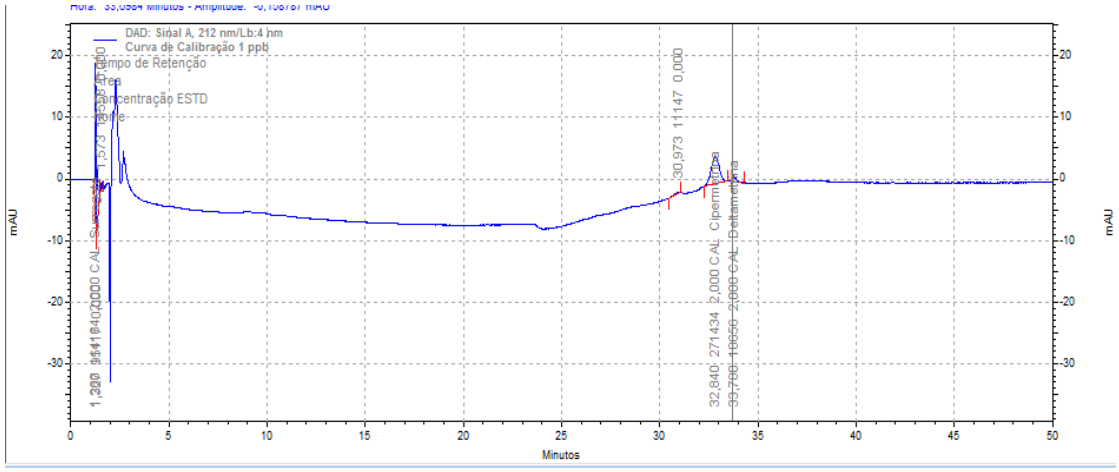


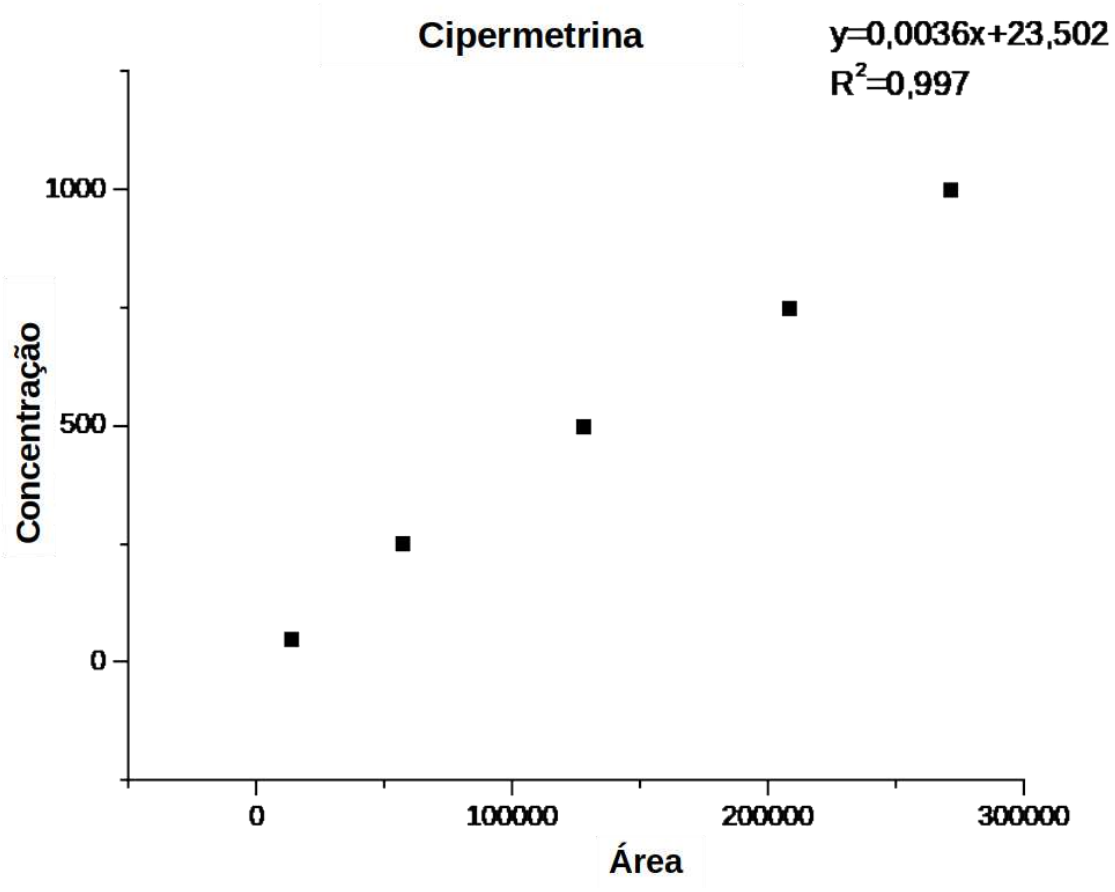
Figura 27. Cromatograma do Padrão (Ponto da curva de calibração 1 ppb).



5.5.2. Linearidade

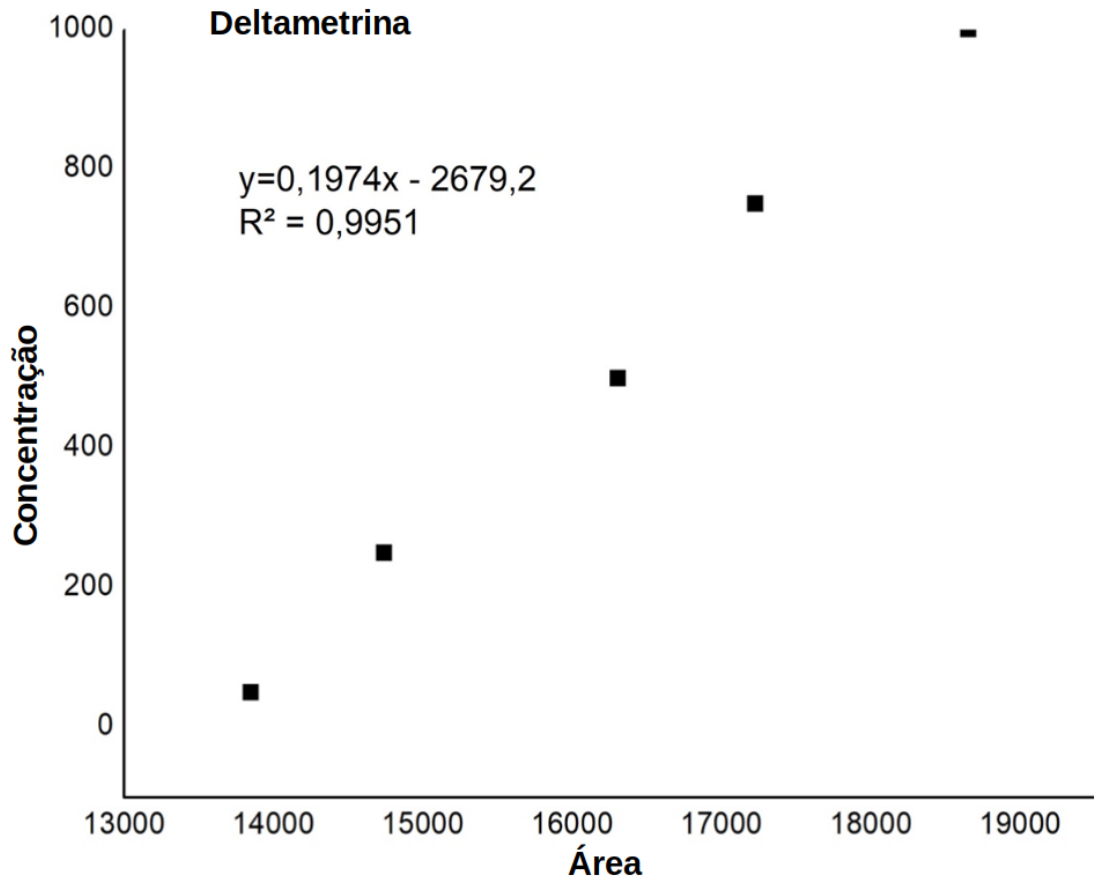
A linearidade de um método é a capacidade de uma metodologia analítica de demonstrar que os resultados obtidos são diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra, dentro de um intervalo especificado. Após a análise instrumental da linearidade os resultados foram plotados e avaliados (Figuras 29 e 30).

Figura 28. Curva analítica Cipermetrina.



Fonte: Autor.

Figura 29. Curva analítica Deltametrina.



Fonte: Autor.

5.5.3. Precisão

A precisão pode ser avaliada pela repetibilidade, precisão intermediária e reprodutibilidade (Tabela 14). Para avaliar a precisão do método foi realizado o teste de repetibilidade e precisão intermediária, através da concordância entre os resultados dentro de um curto período com o mesmo analista e mesma instrumentação. O seu resultado deve ser expresso como desvio padrão relativo (DPR) e Coeficiente de variação (%). Para avaliar a proximidade dos resultados obtidos em uma série de medidas de uma amostragem múltipla de uma mesma amostra, foram realizadas 9 (nove) determinações, contemplando o intervalo linear do método, durante dois dias de experimentos realizados em diferentes ocasiões utilizando os dados de área e tempo de retenção do padrão surrogate.

Tabela 13. Dados da precisão.

	Primeiro dia		Segundo dia	
	Área	**Tempo de Retenção**	**Área**	**Tempo de Retenção**
	11725469	1,38	11559254	1,40
	11389431	1,39	11572538	1,39
	11182153	1,37	11417436	1,38
	11273385	1,38	11903728	1,37
	11598246	1,39		
Média	11433736,8	1,38	11613239	1,38
Desvio	1,98	0,61	1,780997943	0,93
CV (%)	1,73E-05	43,87	1,53E-05	67,30

Fonte: Autor.

5.5.4. Limite de Quantificação e detecção (LQ ou LOQ).

O limite de quantificação consiste na menor concentração do analito que se consegue quantificar com confiança e o limite de determinação consiste da menor concentração do analito que se consegue observar com clara distinção do ruído. Este valor pode ser obtido por extrapolação da curva de calibração, entretanto, sempre se faz necessária a confirmação experimental da concentração obtida. Para métodos cromatográficos, espera-se que o limite de quantificação apresente uma relação sinal/ruído mínima de 10 e limite detecção de 03, contudo, valores menores podem ser aceitos.

Os resultados apresentados na Tabela 15 estão satisfatórios, mostrando que o método possui uma boa capacidade de detecção e quantificação dos analitos do estudo.

Tabela 14. Limite de detecção e quantificação dos analitos estudados.

Analitos	LD (mg/Kg)	LQ (mg/Kg)
Cipermetrina	0,001	0,014
Deltametrina	0,009	0,005

5.5.5. Exatidão recuperação PS (%)

A exatidão de um método analítico é a proximidade dos resultados obtidos pelo método em relação ao valor verdadeiro. De forma geral, a exatidão de um método é medida através da recuperação de um padrão de referência com teor conhecido. Nesse trabalho a avaliação da exatidão do método analítico foi realizada por meio do teste de recuperação do padrão surrogate, esse processo pode ser compreendido como uma correção de possíveis erros sistemáticos oriundos de perdas procedentes do processo analítico, ao qual a amostra foi submetida (RIBANI *et al*., 2004).

A fortificação da amostra com o padrão surrogate (PS) realizada no momento da extração tem por finalidade controlar a eficiência das metodologias envolvidas, pois relaciona a quantidade de padrão adicionada no começo e a obtida no final dos processos (LANÇAS, 2004). A recuperação é calculada conforme RIBANI *et al*., (2004), expressa pela equação a seguir.

..... (Eq. 1)

O uso de padrão surrogate é de fundamental importância, por garantir a eficiência de extração. A recuperação observada pra as amostras do município de Icó variam de 93 a 121% e para amostras do município de Mauriti 106 a 115%. As variações encontradas nas amostras foram satisfatórias, pois trata-se de amostras complexas (CAVALCANTE *et al*., 2012; RIBANI *et al* 2004).

Dentre os critérios adotados pela ANVISA na validação de métodos analíticos, a recuperação aceita para métodos multirresíduos é de 70 a 120 % (ANVISA, 2017), mas outras faixas podem ser adotadas como 40 a 120% (DENOUX E WANG, 1998) e 30 a 115% (USEPA, 1990).

5.5.6. Quantificação de Agrotóxicos

Para os agrotóxicos estudados todos os pontos amostras, foram possíveis detecção e quantificação conforme Tabela 16. A concentração desses ativos variou de 279 a 1463 ng g-1 para Cipermetrina e 351 a 1560 ng g-1 para Deltametrina no município de Icó e 28 a 1021 ng g-1 para Cipermetrina e 32 a 1174 ng g-1 para Deltametrina para Mauriti.

Tabela 15. Concentração (ng g^{-1}) dos ativos encontrados nas amostras.

	Icó		Mauriti	
Ponto	**Cipermetrina**	**Deltametrina**	**Cipermetrina**	**Deltametrina**
P1	279	235	66	14
P2	155	351	83	0
P3	118	127	27	41
P4	168	367	70	20
P5	108	133	80	157
P6	89	17	96	74
P7	360	208	74	14
P8	131	75	71	105
P9	166	143	81	39

Fonte: Autor.

Os níveis encontrados na área estudada apresentaram a mesma magnitude com os relatados do estudo realizado no Complexo Estuarino Jundaí-Potengi, Natal, Brasil apresentou concentração de Cipermetrina que variou de 152,1 a 300,3 ng g^{-1} e Deltametrina 12,6 a 66,5 ng g^{-1}, e no Rio Ceará apresentaram concentração de Cipermetrina que variou de 270,99 a 623,99 ng g^{-1} e Deltametrina 0,27 a 443,48 ng g^{-1}. Ambos estudos apresentaram elevadas concentrações de piretróides, podendo observar que as fontes de contaminação dos recursos hídricos possui fontes mistas de contribuição que pode ser proveniente da agricultura e das ações antrópicas no meio urbano (SOUZA, 2017 e DUAVÍ *et al*, 2015).

A contaminação dos agrotóxicos apresenta um impacto direto na qualidade das águas superficiais e para avaliar esses impactos o Departamento de Regulamentação de Pesticidas da Califórnia iniciou um programa de monitoramento urbano onde foi avaliado 64 agrotóxicos apresentando uma contração de Cipermetrina entre 5,83 a 36,41 ng g^{-1} e Deltametrina 2,54 a 9,39 ng g^{-1} (ENSMINGER *et al*., 2013). Segundo a investigação realizada ao longo da costa sul da Califórnia em amostras de águas

superficiais e sedimentos sob condições climáticas secas e úmidas pode ser observado uma concentração maior de piretróides na água e no sedimento, após os eventos de chuva do que durante a estação seca, apresentado uma concentração média de 987,5 ng g^{-1} para Cipermetrina e 0,6 ng g^{-1} para Deltametrina (DELGADO-MORENO *et al*., 2011). Estudo realizado na região do pantanal e do rio Cuiabá mostram que o sedimento desempenha importante papel para a caracterização da poluição de rios devido a seu potencial de acumulação de poluentes (POSSAVATZ *et al*., 2014, MIRANDA *et al*., 2008).

A Tabela 17 apresenta a compilação dos resultados da concentração dos agrotóxicos analisados no presente estudo e em outras regiões. Podemos observar que outros estudos encontraram resultados semelhantes ao presente estudo, apontando que a utilização desses compostos segue em diversas regiões do mundo.

Tabela 17. Compilação dos resultados da concentração dos agrotóxicos analisados no presente estudo e em outras regiões

Local de estudo	**Agrotóxicos investigados**	**Concentração média (ng g^{-1})**	**Referências**
Rio Salgado, Ceará, Brasil	Cipermetrina	153 a 1318	Presente estudo
	Deltametrina	191 a 1367	
Rio Jaguaribe, Ceará, Brasil	Cipermetrina	ND – 180,2	Gama, 2013
	Deltametrina	ND –35,2	
Complexo Estuarino Jundaí Potengi, Natal, Brasil	Cipermetrina	152,1- 300,3	SOUZA, 2017
	Deltametrina	12,6 – 66,5	
Califórnia, EUA	Cipermetrina	ND – 987,5	DELGADO-MORENO et al., 2011
	Deltametrina	ND – 0,6	
Califórnia, EUA	Cipermetrina	5,83-36,41	ENSMINGER et al., 2013
	Deltametrina	2,54-9,39	
Rio Ceará, Ceará, Brasil	Cipermetrina	270,99-623,99	DUAVÍ, 2015
	Deltametrina	0,27-443,48	

Conforme inventário realizando neste trabalho e dados Gama, 2013 pode ser observado uma predominância de Inseticidas piretróides tal predominância pode ser

justificado devido o manejo realizado na região e pelas características físico-químicas de alta hidrofobicidade e baixa solubilidade em água permitindo uma elevada persistência no ambiente. Além das propriedades físico-químicas, outros fatores que afetam o destino dos agrotóxicos estão relacionados às ações antrópicas como uso inadequado do ativo com aplicação e quantidade utilizada e as características ambientais.

As variáveis apresentaram correlação segundo análise de componente principal. As correlações propostas podem ser observadas na Tabela 18, onde 8 novos componentes foram gerados sendo que os dois primeiros (PC1 e PC2) explicam 65% da variância total dos dados das amostras coletas em Icó e 69% da variância total das amostras coletadas em Mauriti.

Tabela 18. Variância dos componentes analisados.

PC	Icó		Mauriti	
	Média	% variância	Média	% variância
1	4,205	42,050	5,151	51,507
2	2,337	23,369	1,722	17,223
3	1,482	14,821	1,607	16,073
4	1,017	10,168	0,653	6,535
5	0,568	5,681	0,449	4,491
6	0,277	2,769	0,329	3,295
7	0,084	0,836	0,080	0,801
8	0,031	0,306	0,007	0,074

Fonte: Autor.

Como se pode observar na Tabela 19, cada novo eixo gerado explicou uma parcela relativamente pequena de variâncias. Essa pequena variação acontece divido a matriz ambiental. O fator principal (PC1) explicou 42,05% da variância total para as amostras de Icó, apresentando correlação positiva para COT, AF, AH, H, Deltametrina, MO e FA e correlação negativa para Silte+ Argila, pH e cipermetrina. As amostras de Mauriti apresentaram uma variação total de 51,51% com correlação

positiva para o COT, AF, AH, H, pH, MO e Silte +Argila e correlação negativa para Cipermetrie, FA e Deltametrina.

Tabela 19. Resultados das variáveis geradas.

Variáveis	Icó			Mauriti		
	PC 1	**PC 2**	**PC 3**	**PC 1**	**PC 2**	**PC 3**
COT	0.286	0.296	0.426	0.158	0.193	0.599
AF	0.422	-0.266	-0.021	0.383	0.159	-0.043
AH	0.277	-0.401	0.118	0.266	0.377	-0.373
H	0.398	-0.138	0.067	0.434	0.010	0.076
Cipermetrina	-0.049	0.060	0.686	-0.216	0.523	-0.061
Deltametrina	0.085	0.477	-0.328	-0.247	-0.547	-0.092
pH	-0.395	0.261	-0.067	0.146	-0.231	0.589
MO	0.242	-0.182	-0.464	0.430	0.048	0.102
FA	0.374	0.405	-0.034	-0.357	0.288	0.249
Silte+argila	-0.374	-0.405	34,00	0.357	-0.288	-0.249

Fonte: Autor.

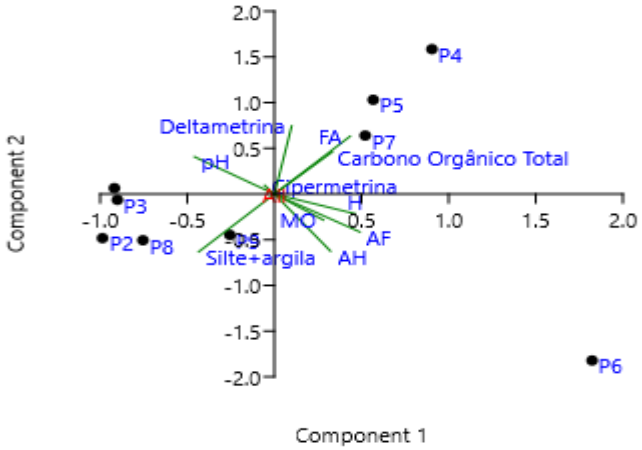
O PC1 apresentou maiores valores AF, AH, H MO e FA para os pontos de Icó indicando as variáveis mais representativas, a correlação dos elementos geralmente ocorrem ao material fino, pois permite um maior contato retendo uma maior quantidade de MO contribuindo para um acúmulo de contaminantes (MARTINS, 2008). Nos pontos de Mauriti, a correlação foi inversa os elementos AF, AH, H MO estão correlacionados com a fração arenosa o que dificulta o acúmulo e persistência dos contaminantes, pois adsorve quantidades insignificantes de MO (MATER *et al* 2004).

O fator principal (PC2) explicou 23,37% da variância total para as amostras de Icó, apresentando correlação positiva para COT, AF, AH, H, pH, MO, Silte + Argila e FA e correlação negativa para Deltametrina e Cipermetrina. As amostras de Mauriti apresentaram uma variação total de 17,22% com correlação positiva para o COT, AF, AH, H, MO, FA e Cipermetrina e correlação negativa para Silte+Argila, pH e Deltametrina.

O PC2 apresenta uma maior correlação da Deltametrina com COT pH e AF para os pontos de Icó indicando as variáveis mais representativas, a correlação dos elementos com ativo se dá pelo COT que é composto por 80% pelas frações de huminas, AH e AF, sendo que o COT está inteiramente relacionado com a MO sendo ela responsável pela retenção de agrotóxicos em solos e sedimentos (GARCIA *et al*., 2012; SEVERINO; URZEDO *et al*., 2006, ZHANG *et al*, 2011).

Conforme Figura 31, os dados das amostras coletadas em Icó apresentam maior valor nos pontos P1, P2 e P3 de acordo com o fator 1, P6 apresenta maior valor para o fator 2. Nos pontos P7 e P8 apresentaram valores maiores para os dois fatores e P4, P5 e P9 apresentam valores baixos para os dois fatores.

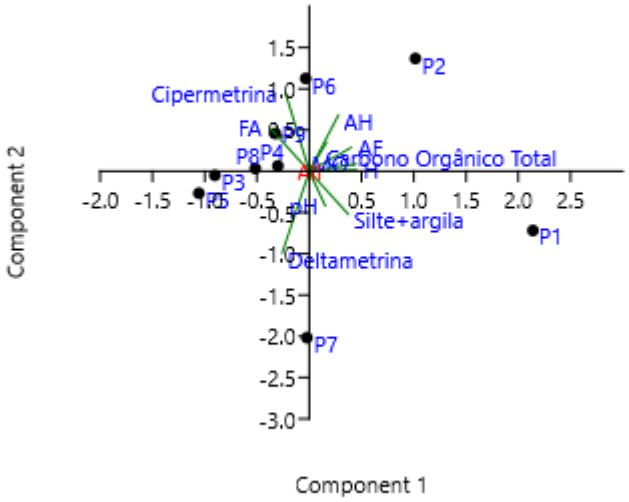
Figura 30. Análise de PCA para das amostras de Icó.



Fonte: Autor.

Para amostras coletadas em Mauriti, como se pode observar na Figura 32, os pontos P5, P6, P8 e P9 apresentaram valores maiores para o fator e os pontos P7 e P4 maiores valores para o fator 1. Os pontos P1 e P2 apresentaram valores maiores e P3 apresentou valores menores para os dois fatores.

Figura 31. Análise de PCA para das amostras de Mauriti.



Fonte: Autor.

6 CONCLUSÕES

Na bacia do Salgado, há predominância na utilização de produtos muito perigosos (Classe II) e medianamente tóxicos (classe III). Sendo que se observa, também, a presença considerável de produtos extremamente tóxicos.

Com a aplicação dos índices de GOSS para água superficiais e GUS, GSI, LIX, EPA, LEACH, RLPI para águas subterrâneas, foi possível identificar o potencial de contaminação dos principais ativos utilizados na região. Conforme o modelo $GOSS_{as}$ e $GOSS_{d}$, predominam contaminante de médio potencial de contaminação. O GUS

indica que a maior parcela dos contaminantes apresenta baixa tendência de lixiviação. O índice GSI indica predominância daqueles contaminantes que devem ser tratados como especiais. Através do índice LIX, foi evidenciado que 68% dos ativos lixiviam. Enquanto o índice EPA classifica os compostos, preponderantemente, como contaminantes potenciais.

Em ambos os setores da área de estudo, há predominância da fração arenosa e baixos níveis de matéria orgânica. Esses dois fatores associados diminuem a capacidade de retenção dos contaminantes. Aumentando assim o risco a contaminação dos solos na área de estudo e dos corpos hídricos por lixiviação, visto que, não conseguem reter os metais no solo.

A húmina constitui a fração húmica predominante na composição da matéria orgânica dos solos analisados. Em geral, apresenta baixos valores da relação EA/H, indicando baixa capacidade de iluviação e, portanto, baixa capacidade de retenção dos contaminantes. Bem como, os baixos valores da relação AH/AF, preponderantemente no setor 2, indicam baixa mobilidade do carbono no solo, que favorece a contaminação do solo por pesticidas.

As concentrações detectadas para os metais, Cd, Cr, Pb e Zn apresentaram-se em todos os pontos dentro dos limites recomendados pela resolução CONAMA. Apenas Co, Cu e Ni apresentam anomalias, nos pontos P1 e P4 do Setor 1 e nos pontos P1, P2, P3, P7 e P8 do setor 2.

Os solos apresentam elevados teores de Deltametrina, que variam de 32 a 1560 ng g-1,e Cipermetrina, de 28 a 1463 ng g-1, estando acima da média obtida em outros estudos realizados no nordeste do Brasil. Os valores obtidos da análise de metais traços mostraram que alguns elementos apresentaram concentrações superiores aos de estabelecidos pelos limites de referência do CONAMA. As concentrações encontradas dos piretróides em estudo causam impacto ambiental e de saúde pública, os quais podem se intensificar cada vez mais, já que o uso de agrotóxico está cada dia mais frequente.

O estudo da estimativa do risco de contaminação por carreadores geoquímicos nos perímetros irrigados da bacia do Rio Salgado é um trabalho pioneiro que mostras a situação atual na região do semiárido cearense.

Ademais, o presente estudo contribui como subsídio ao trabalho dos órgãos públicos ambientais na execução de projetos, assistência rural e monitoramento, bem

como, para conscientização da sociedade quanto aos riscos e a necessidade de preservação dos recursos hídricos e do solo.

Vale ressaltar que, em conformidade com a Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável, o presente trabalho contribui com o Objetivo de número 7, que assinala “garantir a sustentabilidade ambiental”, aspirando orientar a ação dos governos e sociedade.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABESSA, D. M. S.; CARR, R. S.; SOUSA, E. C. P. M.; RACHID, B. R. F.; ZARONI, L. P.; GASPARRO, M. R.; MUNIZ, P. Integrative ecotoxicological assessment of contaminated sediments in a complex tropical estuarine system. **Marine Pollution:New Research**. p. 1–36. 2008.

AGRONEWS. Top six agrochemical firms grew steady in 2013. 2014. Disponível em: <http://news.agropages.com/News/NewsDetail---11846.htm>. Acesso em: 7 fev. 2019.

ANDRADE, M. V. F. Avaliação do impacto de atividades antrópicas no Rio Jaguaribe – O uso de hidrocarbonetos aromáticos como marcadores de fontes. 2012. 86 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Marinhas Tropicais) – Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução n°166, de 24 de julho de 2017**. Brasília, DF, 2017.

ANVISA. Agrotóxicos. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/agrotoxicos>. Acesso em: 7 fev. 2019.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: [s.n.]. v. 2002.

BARBOSA, L. C. A. Os pesticidas o homem e o meio ambiente. **Embrapa Pecuária Sudeste**, v. 1, n. 85-7269-196–0, p. 215, 2004.

BENITES, V. M.; SCHAEFER, C. E. G. R.; MENDONÇA, E. S.; MARTIN NETO, L. Caracterização da matéria orgânica e micromorfologia de solos sob campos de altitude no Parque Estadual da Serra do Brigadeiro (MG). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.25, p.661-674, 2001.

BEZERRA, P. S. S.; TAKIYAMA, L. R.; BEZERRA, C. W. B. Complexação de íons de metais por matéria orgânica dissolvida: modelagem e aplicação em sistemas reais. **Acta Amazonica**, Manaus, v.39, n.3, p.639-648, 2009. https://doi.org/10.1590/S0044-59672009000300019.

BISHOP, K. C. Industry's perspective on agricultural chemicals in water supply and drainage. In: Proceedings "Toxic Substances in agricultural water supply and drainage: U.S Comitee of irrigation and drainage, 1986. Disponível em :https://www.worldcat.org/title/toxic-substances-in-agricultural-water-supply-and-drainage-defining-the-problems-proceedings-from-the-1986-regional-meetings-fresno-california-july-30-august-1-and-others/oclc/18321794 Acesso em: maio de 2020.

BURUAEM, L. M.; HORTELLANI, M. A.; SARKIS, J. E.; COSTA-LOTUFO, L. V.; ABESSA, D. M. Contamination of port zone sediments by metals from Large Marine Ecosystems of Brazil. **Marine pollution bulletin**, v. 64, n. 3, p. 479-488, 2012.

CAVALCANTE, R. M.; LIMA, D. M. D.; CORREIA, L. M.; NASCIMENTO, R. F.; SILVEIRA, E. R.; FREIRE, G. S.; VIANA, R. B. Técnicas de extrações e procedimentos

de clean-up para a determinação de hidrocarbonetos policílicos aromáticos (HPA) em sedimentos da costa do ceará. **Quimica Nova**, v. 31, n. 6, p. 1371–1377, 2008.

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

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

CHOPPALA, G.; SAIFULLAH; BOLAN, N.; BIBI, S.; IQBAL, M.; RENGEL, Z.; KUNHIKRISHNAN, A.; ASHWATH, N.; OK, Y. S. Cellular mechanisms in higher plants governing tolerance to cadmium toxicity. **Critical Reviews in Plant Sciences**, v. 33, n. 5, p. 374-391, 2014.

CLAY, S. A.; DESUTTER, T. M.; CLAY, D. E. Herbicide concentration and dissipation from surface wind-erodible soil. **Weed Sci.**, v. 49, p. 431–436, 2001.

COGERH. Companhia de Gestão dos Recursos Hídricos do Estado do Ceará. Vamos Conhecer o Salgado.Cartilha. Ed. 1. Crato, 2008.

COSTA, Bruno Elias dos Santos. **Extração seletiva por ponto nuvem para pré-concentração e especiação de arsênio inorgânico em matriz alimentícia empregando espectrometria de absorção atômica eletrotérmica em forno de grafite.** 2013. 85 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2013.

COSTA, C. A.; GODINHO, M. C. Indicadores do uso sustentável de pesticidas: Onde está a dificuldade?. **Rev. de Ciências Agrárias,** Lisboa , v. 35, n. 2, p. 75-87, jul. 2012.

DELGADO-MORENO, L.; LIN, K.; VEIGA-NASCIMENTO, R.; GAN, J. Occurrence and toxicity of three classes of insecticides in water and sediment in two Southern California Coastal Watersheds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, p. 9448-9456, 2011. https://doi.org/10.1021/jf202049s

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

DICK, Deborah Pinheiro et al. Matéria orgânica em quatro tipos de solos brasileiros: composição química e sorção de atrazina. **Química Nova**, v. 33, n. 1, p. 14-19, 2010.

DNOCS. Perímetro Irrigado Icó-Lima Campos. Disponível em: <https://www.dnocs.gov.br/~dnocs/doc/canais/perimetros_irrigados/ce/ico_lima_campos.html>. Acesso em: 10 jan. 2019.

DOMINGOS, Herica Girlane Tertulino. **Controle de temperatura pelas abelhas africanizadas (Apis mellifera l.) em colmeias sob condições de sol e sombra no Semiárido Nordestino**. 2017. 90 f. Tese (Doutorado em Ciência Animal) - Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró, 2017.

DUAVÍ, W. C.; GAMA, A. F.; MORAIS, P. C. V. ; OLIVEIRA, A. H. B.; NASCIMENTO, R. F.; CAVALCANTE, R. M. Contamination of aquatic environments by 'urban pesticides': the case of Cocó and Ceará Rivers, Fortaleza - Ceará, Brazil. **Química Nova** (Impresso), v. 38, p. 622-630, 2015 https://doi.org/10.5935/0100-4042.20150055.

EMBRAPA. Manual de métodos de análise de solo. Rio de Janeiro: CNPS/EMBRAPA, 1997. 212p.

ENSMINGER, M. P.; BUDD, R.; KELLEY, K. C.; GOH, K. S. Pesticide occurrence and aquatic benchmark exceedances in urban surface waters and sediments in three urban areas of California, USA, 2008–2011. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 185, p. 3697-3710, 2013. DOI: 10.1007 / s10661-012-2821-8

FERREIRA, R. J. **Determinação de metais traço em sedimentos de rios : Caso da bacia do Baixo Itajaí-Açu**. 2001. 108 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2001.

FIGUEIREDO, A. C. P**. Piretróides: uma nova geração de insecticidas**. 2014. 33f. Dissertação (Mestrado Integrado em Ciências Farmacêuticas) - Universidade Lusófona de Humanidades e Tecnologia, Lisboa, 2014.

FORNAZIER, M.J.; MARTINS, D.S.; & VENTURA, J.A.; ZANUNCIO JUNIOR, J.S.; COSTA, H.; Pesticidesand food contamination - agrotóxicos e contaminação de alimentos. **Incaper em revista**. 8.p. 17-31, 2018.

GADELHA, Fabiana Machado. **Solos de manguezais sob a influência do Semiárido cearense: Biogeoquímica de Fe, Mn, Cu, Ni e Cr**. 2014. 59 f. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas)-Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

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

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

GONÇALVES JUNIOR, Affonso Celso; LUCHESE, Eduardo Bernardi; LENZI, Ervim. Avaliação da fitodisponibilidade de cádmio, chumbo e crômio, em soja cultivada em Latossolo Vermelho escuro tratado com fertilizantes comerciais. **Química Nova**, v. 23, n. 2, p. 173-177, 2000.

GONÇALVES, L. S; DOMINGOS, H. G. T.; SOMBRA, D. S.; BELCHIOR FILHO, V.; GRAMACHO, K. P. The influence of drought of 2012 in beekeeping of Rio Grande do

Norte, Brazil. In: **XXXXIII International Apicultural Congress**, 2013, Kyiv. Anais... Kyiv: Sodruzhestvo. v. 43, p. 154-155. 2013.

GONÇALVES, Márcia dos Santos. **Uso sustentável de pesticidas: análise comparativa entre a União Europeia e o Brasil.** 2016. 170 f. Tese (Doutorado em Ciências do Ambiente) - Universidade de Lisboa. Lisboa, 2016.

GOSS, D.W. Screening procedure for soils and pesticides for potential water quality impacts. **Weed Technology**, v. 6, n.3, p. 701-708, 1992. https://www.jstor.org/stable/3987238. Acesso em : 10 Jan 2019.

GRÜTZMACHER, D. D. et al. Monitoramento de agrotóxicos em dois mananciais hídricos no sul do Brasil Monitoring of pesticides in two water sources in southern Brazil. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 12, n. 6, p. 632–637, 2008.

GUSTAFSON, D. I. Groundwater Ubiquity Score: a simple method for assessing pesticide leachability. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.08, p. 339-357, 1989.https://doi.org/10.1002/etc.5620080411

GUILHERME, LRG et al. Metais em fertilizantes inorgânicos: avaliação de risco à saúde após a aplicação. rev. e atual. **Lavras: UFLA**, 2015.

HANDMER, J. W.; DOVERS, S. . Uncertainty, sustainability and change. **Global Environmental Change**, v. 2, n. 4, p. 262–276, 1992.

IBAMA. Químicos e biológicos / Agrotóxicos. Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos>. Acesso em: 13 jan. 2019.

ISMAEL, Luara Lourenço; ROCHA, Elisângela Maria Rodrigues. Estimativa de contaminação de águas subterrâneas e superficiais por agrotóxicos em área sucroalcooleira, Santa Rita/PB, Brasil. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 24, p. 4665-4676, 2019.

KARP, G. **Biologia celular e molecular : conceitos e experimentos**. 3. ed. [s.l.] manole (saude), 2005.

KEMERICH, P. D. C.; MENDES, S. A.; VORPAGEL, T. H.; PIOVESAN, M. Impactos ambientais decorrentes da disposição inadequada de lixo eletrônico no solo. **Engenharia Ambiental**, v. 10, n. 2, p. 208-219, 2013.

KURZ, Marcia Helena Scherer et al. **Estudo de métodos empregando extração em fase sólida e análise por HPLC-DAD e GC-ECD para a determinação de resíduos de pesticidas em águas e da degradação a campo**. 2007. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Maria.

LACERDA, L. D.; MARINS, R. V.; DIAS, F. J.; SOARES, T. M. O Paradoxo Ártico: Impacto das Mudanças Climáticas Sobre Rios Árticos e do Semiárido Aumentam a Exportação de Mercúrio para o Oceano. **Revista Virtual de Química**, v. 4, n. 4, p. 456-463, 2012.

LAGO, A. E.; PÁDUA, J. A. **O que é ecologia.** Brasiliens ed. São Paulo: Brasiliense, 1984.

LANÇAS, F.M. Extração em fase sólida (SPE). São Carlos: Ed. Rima. 96p. 2004.

LASKOWSKI, D. A.; GORING, C. A. I.; MCCALL, P. J.; SWANN, R. L. Terrestrial Environment,1992. In: CONWAY, R. A. (Ed.) **Environmental Risk Analysis for Chemicals**. New York: Krieger Publishing Company, 1982. p. 198-240. http:/dx.doi.org/10.1016 / j.scitotenv.2015.09.112

LIMA, L. G.; MIRANDA; A. R.; DA SILVA LIMA; É. F.; DA SILVA SANTOS; J. R.; & NASCIMENTO; J. A. Agrotóxicos no Semiárido de Alagoas: agricultura químico-dependente e suas contradições. **Diversitas Journal,** v. 4, n. 3, p. 829-847, 2019. 10.17648/diversitas-journal-v4i3.874

MAPA. AGROFIT- Sistema De Agrotóxico Fitossanitário. [S. l.], 2003. Disponível em: http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofi t_cons. Acesso em: 31 jan. 2019.

MARINS, R. V.; PAULA FILHO, F. J. D.; MAIA, S. R. R.; LACERDA, L. D. D.; MARQUES, W. S. Total mercury distribution as a proxy of urban and industrial pollution along the brazilian. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 763–770, 2004.

MARQUES; J. G. C.; LYRA; M. R. C. C.; DE OLIVEIRA; R. M. C. M.; DO NASCIMENTO; R. M.; DA SILVA; J. A. A.; MONTENEGRO; S. M. G. L. Comparação entre índices de potencial de lixiviação para agrotóxicos utilizados na Sub-Bacia do Natuba, Vitória de Santo Antão-Pernambuco. **Águas Subterrâneas**, v. 33, n. 1, p. 58-67, 2019. doi: http:/dx.doi.org/10.14295/ras.v33i1.29239.

MARTINS, C. A. S.; NOGUEIRA, N. O.; RIBEIRO, P. H.; RIGO, M. M.; CANDIDO, A. A. O. Dinâmica de metais-traço no solo. **Current Agricultural Science and Technology,** v. 17, n. 3, 2011.

MARTINS, F. I. C. C. et al. Method Validation Using Normal and Weighted Linear Regression Models for Quantification of Pesticides in Mango (Mangifera indica L.) Samples. **Chromatographia**, v. 81, n. 4, p. 677–688, 2018.

MARTINS, R. F. **Avaliação da Presença de Metais e de Biomarcadores Fecais em Sedimentos do Rio Barigüi na Região Metropoliatana de Curitiba – PR.** 150f. Dissertação de Mestrado. Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental. Curitiba, 2008.

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

MENEGAT, Mariana Nunes et al. Biodisponibilidade de metais em riachos e a acumulação por insetos aquáticos. **Revista Perspectiva**, v. 44, n. 165, p. 21-33, 2020.
MESQUITA, G. M. Metodologias de preparo de amostras e quantificação de metais pesados em sedimentos do Ribeirão Samambaia, Catalão-GO, empregando Espectrometria de Absorção Atômica. [s.l.] Universidade Federal de Goiás, 2014.

MILHOME, Maria Aparecida Liberato et al . Avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticidas aplicados na agricultura do Baixo Jaguaribe, CE. **Eng. Sanit. Ambient.**,Rio de Janeiro ,v. 14, n. 3, p. 363-372, https://doi.org/10.1590/S1413-41522009000300010.

MIRANDA, K. A.; CUNHA, M. L. F.; DORES, E. F. G. C.; CALHEIROS, D. F. Pesticide residues in river sediments from the Pantanal Wetland, Brazil. **Journal of Environmental Science and Health** B, v. 43, p. 717-722, 2008. DOI: I0.1 080/03601230802388843

MONTANHA, F. P.; PIMPÃO, C. T. Efeitos toxicológicos de piretróides (cipermetrina e deltametrina) em peixes. **Revista Científica Eletrônica de Medicina Veterinária**, v. 9, n. 18, p. 58, 2012.

NEUMANN, P. S.; LOCH, C. Legislação Ambiental, Desenvolvimento Rural E Práticas Agrícolas. **Ciência Rural**, v. 32, n. 2, p. 243–249, 2002.

ODLING, NE; SERRANO, RP; HUSSEIN, MEA; RIVA, M.; GUADAGNINI, A. Detectando a vulnerabilidade das águas subterrâneas em aqüíferossemi-confinados usando funções de resposta barométrica, 2015. **Jornal de Hidrologia**, v. 520, p. 143-156. http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2014.11.016

OLIVEIRA JÚNIOR, R.S.; REGITANO, J.B. Dinâmica de pesticidas no solo.p. 187-248.In: Alleoni, L.R.F; Melo, V.F., eds.**Química e Mineralogia do Solo**, Parte II. SBCS, Viçosa, MG, 2009.

OLIVEIRA, A. H. B.; CAVALCANTE, R. M.; DUAVÍ, W. C.; FERNANDES, G. M.; NASCIMENTO, R. F.; QUEIROZ, M. E. L. R.; MENDONÇA, K. V. The legacy of organochlorine pesticide usage in a tropical semi-arid region (Jaguaribe River, Ceará, Brazil): Implications of the influence of sediment parameters on occurrence, distribution and fate. **Science of the Total Environment**, v. 542, p. 254-263, 2016.

PENG, W.; LI, X.; XIAO, S.; FAN, W. Review of remediation technologies for sediments contaminated by heavy metals. **Journal of Soils and Sediments**, Basel, v. 18, n. 4, p. 1701-1719, 2018. https://doi.org/10.1007/s11368-018-1921-7

PIAZ, J. F. D.; FERREIRA, G. M. V. Gestão de resíduos sólidos domiciliares urbanos: o caso do município de Maraú, RS. **Revista de Gestão Social e Ambiental**, v. 5, n. 1, p. 33-47, 2011. http://dx.doi.org/10.5773/rgsa.v5i1.248

PIGNATI, W. A.; LIMA, F. A. N. D. S.; LARA, S. S. D.; CORREA, M. L. M.; BARBOSA, J. R.; LEÃO, L. H. D. C.; PIGNATTI, M. G. Distribuição espacial do uso de agrotóxicos no Brasil: uma ferramenta para a Vigilância em Saúde. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 22, p. 3281-3293, 2017. https://doi.org/10.1590/1413-812320172210.17742017.

POSSAVATZ, J.; ZEILHOFER, P.; PINTO, A. A.; TIVES, A.L.; DORES, E.F.G.C. Resíduos de pesticidas em sedimento de fundo de rio na Bacia Hidrográfica do Rio Cuiabá, Mato Grosso, Brasil. **Rev. Ambient. Água**, v. 9 n. 1, 2014. https://doi.org/10.4136/ambi-agua.1263.

RAMALHO, Maria Francisca de Jesus Lírio. A fragilidade ambiental do Nordeste brasileiro: o clima semiárido e as imprevisões das grandes estiagens. **Sociedade e Território**, v. 25, n.2, Edição Especial, p. 104-115, 2013.

RETNAM, A.; ZAKARIA, M. P.; JUAHIR, H.; ARIS, A. Z.; ZALI, M. A.; KASIM, M. F. Chemometric techniques in distribution, characterisation and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in aquaculture sediments in Malaysia. **Marine pollution bulletin**, v. 69, n. 1-2, p. 55-66, 2013. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.01.009

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

SANTOS, Larissa Macedo dos. **Dinâmica da matéria orgânica e destino de metais pesados em dois solos submetidos à adição de lodo de esgoto.** 2006. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006. doi:10.11606/D.75.2006.tde-11042007-111225. Acesso em: 2020-03-13.

SANTOS, M. A. T.; AREAS, M. A.; REYES, F. G. R. Piretróides - uma visão geral. Alimentos e Nutrição - **Brazilian Journal of Food and Nutrition**, v. 18, n. 3, p. 339–349, 2007.

SCHNITZER, M. Organic matter characterization. In: PAGE, A.L. (Ed.). **Methods of soil analysis**. Madison: American Society of Agronomy, 1982. p.581-594

SEMACE. Superintendência Estadual do Meio Ambiente. Controle de agrotóxicos. Dados de 2019. Disponível em: https://www.semace.ce.gov.br/florestal/controle-de-agrotoxicos/consulta-de-agrotoxicos/. Acesso em: Janeiro de 2019.

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

SILVA, C. M. M. DE S.; FAY, E. F. **Agrotóxicos e Ambiente**. 400p., 2004.

SILVA, D.M. NUNES, L.A. ARAGÃO, N.A. JUCHEM, D. M. A importância do Relacionamento Interpessoal no contexto Organizacional. V CONVIBRA – Congresso Virtual Brasileiro de Administração. **Anais...** 2007

SINDAG. A energia das florestas. Jornal **Canal da Bioenergia.** Goiana-GO: [s.n.]. Disponível em: <http://www.acendebrasil.com.br/media/imprensa/20140815_JornalCanalBioenergia.pdf>. Acesso em: jan. 2020.

SOUZA, I. S. **Avaliação integrada da qualidade dos sedimentos do complexo estuarino Jundiaí-Potengi, Natal/RN.** Tese (Doutorado em Ciências Marinhas Tropicais) – Instituto de Ciências Marinhas. Universidade Federal do Ceará. - UFC, Fortaleza, 2017.

SOARES, Dayane Fonseca; FARIA, Anízio Márcio; ROSA, André Henrique. Análise de risco de contaminação de águas subterrâneas por resíduos de agrotóxicos no município de Campo Novo do Parecis (MT), Brasil. **Engenharia sanitária e ambiental**, v. 22, n. 2, p. 277-284, 2017.

SPADOTTO, C. A. ScreeningMethod for AssessingPesticideLeachingPotential. Pesticidas: **Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 12, p. 69-78, 2002.ISSN:19839847 DOI: http://dx.doi.org/10.5380/pes.v12i0.3151

SUN, K.; GAO, B.; ZHANG, Z. Y.; ZHANG, G. X.; ZHAO, Y.; XING, B. S. Sorption of atrazine and phenanthrene by organic matter fractions in soil and sediment. **Environ Pollut,** v. 158, p. 3520–3526, 2010.

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

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

VEIGA, M. M. Agrotóxicos: eficiência econômica e injustiça socioambiental. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 12, n. 1, p. 145–152, 2007.

VENTURINI, N., BÍCEGO, M.C., TANIGUCHI, S., SASAKI, S.T., GARCÍA-RODRÍGUEZ, F., BRUGNOLI, E., MUNIZ, P. A multi-molecular marker assessment of organic pollution in shore sediments from the Río de la Plata Estuary, SW Atlantic. **Marine Pollution Bulletin**, v. 91, n. 2, p. 461-475, 2015. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.06.056.

VIEIRA, E. D. O.; PRATES, H. T.; CRUZ, I.; MOTA, M.; DA SILVA, G. F. Método Simplificado De Determinação De Resíduos De Carbofuran E Thiodicarb Em Solo Com a Utilização De Cromatografia Líquida / a Simplified Methodological Producedure Using Hplc for Determination of Carbofuran and Thiodicarb Residues in Soil. **Ceres,** v. 48, n. 280, 2015. Disponível em: <http://www.ceres.ufv.br/ojs/index.php/ceres/article/view/2769>

VIERS, J., DUPRÉ, B., GAILLARDET, J. Chemical composition of suspended sediments in World Rivers: New insights from a new database. **Science of the total Environment**, v.407, n.2, p.853-868, 2009.

YAMADA, T.; CASTRO, P. R. C. Efeitos do glifosato nas plantas: implicações fisiológicas e agronômicas. **Informações agronômicas**, n. 19, p. 1–32, 2007.

ZHANG, J.; HE, M.; SHI, Y. Comparative sorption of benzo[alpha]phrene to different humic acids and humin in sediments. **Journal of hazardous materials**, v. 166, n. 2-3, p. 802-809, 2009.

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

ZUQUETTE, LV; PALMA, JB; PEJON, OJ Metodologia para avaliar as condições de poluição das águas subterrâneas (atual e pré-disposição) nas regiões de São Carlos e Ribeirão Preto, 2009. Brasil. **Boletim de Geologia de Engenharia e Meio Ambiente**, v. 68, n. 1, p. 117-136. http://dx.doi.org/10.1007/s10064-008-0173-y .