

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CAMPUS DE CASCAVEL
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA

COMPOSTOS ORGANOCLORADOS E ORGANOFOSFORADOS NO SEDIMENTO DO
RIO PARNAÍBA

LUANA GUERRA

CASCAVEL – PARANÁ
2018

LUANA GUERRA

**COMPOSTOS ORGANOCLORADOS E ORGANOFOSFORADOS NO SEDIMENTO
DO RIO PARNAÍBA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola em cumprimento aos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Agrícola, área de concentração em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental.

Orientador (a): Prof. Dr. Silvio César Sampaio.

CASCADEL – PARANÁ

2018

Ficha de identificação da obra elaborada através do Formulário de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da Unioeste.

Guerra, Luana

Compostos organoclorados e organofosforados no sedimento do rio Parnaíba / Luana Guerra; orientador(a), Silvio César Sampaio, 2019.

45 f.

Dissertação (mestrado), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Cascavel, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, 2019.

1. Pesticidas. 2. Agroquímicos. 3. Contaminação. I. Sampaio, Silvio César . II. Título.

LUANA GUERRA

Compostos organoclorados e organofosforados em sedimentos do rio Parnaíba

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestra em Engenharia Agrícola, área de concentração Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, linha de pesquisa Saneamento Ambiental, APROVADO(A) pela seguinte banca examinadora:

Orientador(a) - Silvio César Sampaio

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)



Jam Pires Trigo

Universidade Federal da Integração Latino-Americana (Unila)



Ralphe Rinaldo dos Reis

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)



Marcelo Bevilacqua Remor

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)

Cascavel, 15 de fevereiro de 2019.

BIOGRAFIA

Luana Guerra nasceu em Terra Roxa, em 5 de abril de 1993. cursou a graduação em Engenharia Ambiental pela Pontifícia Universidade Católica do Paraná – Toledo (2016). Realizou estágio em empresa de tratamento e destinação de resíduos orgânicos, na área de gerenciamento de resíduos sólidos. Trabalhou em laboratório de análises nos setores de meio ambiente e, posteriormente, de alimentos. Atualmente, é mestranda no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, na área de concentração em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, da Universidade Estadual do Oeste do Paraná – *campus* de Cascavel.

Dedico este trabalho aos meus pais,
Odanir e Marinês, e a todos que me
motivaram.

AGRADECIMENTOS

Inicialmente, agradeço a Deus pelo dom da vida, pelas oportunidades e por tornar tudo isso possível.

À CAPES, pela concessão da bolsa e auxílio financeiro.

À minha família, meus pais Odanir Guerra e Marinês B. Guerra e ao meu irmão Gustavo W. Guerra, que sempre acreditaram na minha capacidade e me ensinaram, por meio da sabedoria e experiência de vida, o caminho da honestidade e do caráter, além do auxílio e incentivo, essenciais e incondicionais.

Ao Eduardo D. Garcia, pelo apoio e incentivo ao longo do curso de mestrado.

Ao meu orientador Prof. Dr. Silvio César Sampaio, que me acolheu de braços abertos quando precisei; por todo apoio, incentivo e orientação.

Agradeço também ao Marcelo Belivacqua Remor, por todo auxílio e conhecimento transmitido no desenvolver do trabalho.

Aos amigos conquistados ao longo do curso, pela amizade, companheirismo, alegrias e desafios enfrentados juntos ao longo de todo este período que passamos juntos.

À Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE, pela oportunidade para eu cursar o mestrado em Engenharia Agrícola.

Aos professores do Programa de Pós Graduação em Engenharia Agrícola, pelos ensinamentos.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho, o meu muito obrigada!

COMPOSTOS ORGANOCLORADOS E ORGANOFOSFORADOS NO SEDIMENTO DO RIO PARNAÍBA

RESUMO

O uso de pesticidas se dá pela busca de maior produtividade agrícola, porém, gera problemas de contaminação ambiental e implicações à saúde pública. Os sedimentos aquáticos funcionam como arquivos ambientais utilizados para a avaliação da contaminação antrópica, por possuírem ampla capacidade adsortiva. A bacia do rio Parnaíba faz parte da nova fronteira agrícola brasileira, que compreende os estados do Maranhão, Tocantins, Piauí e Bahia, região nomeada de Matopiba. Esta pesquisa teve como objetivo avaliar a qualidade do sedimento rio Parnaíba, considerando as concentrações de compostos organoclorados e organofosforados, bem como determinar seu risco ecológico. Foram realizadas quatro coletas ao longo de um ano em 11 diferentes pontos do rio com o auxílio de uma draga Peterson. A metodologia QuEChERS foi utilizada para a extração e quantificação dos compostos, sendo a leitura realizada em um cromatógrafo gasoso acoplado a espectro de massa. Dos compostos organoclorados, o composto p,p'-DDE obteve a maior representatividade, com 38,6% das amostras contaminadas, porém o pesticida p,p'-DDD alcançou a maior concentração, no ponto P5, com 2,035 ppb. Já entre os organofosforados, destaca-se o composto Disulfoton, que apresentou 40,9% de representatividade das amostras contaminadas, entretanto, o composto Azinphos methyl obteve as maiores concentrações, com variação de 2,85 a 2,861 ppb. Em relação ao risco, ecológico, dos compostos organoclorados, o pesticida p,p'-DDD apresentou uma amostra com concentração acima de TEL, 2,03 ppb, indicando que efeitos adversos podem ocorrer, ocasionalmente. Para os organofosforados selecionados, o Disulfoton apresentou fator de risco com potencial significativo de efeitos adversos sobre a biota. Assim sendo, é necessário o monitoramento do uso e aplicação dos pesticidas no ambiente ao longo da bacia do rio Parnaíba, tendo em vista a proteção dos recursos naturais e a qualidade ambiental.

Palavras-chave: Pesticidas; Agroquímicos; Contaminação.

ORGANOCLORATED AND ORGANOPHOSPHORUS COMPOUNDS IN THE PARNAÍBA RIVER SEDIMENT

ABSTRACT

The use of pesticides is due to the search for greater agricultural productivity; however, it generates problems of contamination and significant implications for public health. The aquatic sediments work as environmental archive and can be used for the evaluation of anthropic contamination, since they have a large adsorptive capacity. The Parnaíba River Basin emerges in the new agricultural frontier of Brazil, which comprises the states of Maranhão, Tocantins, Piauí, and Bahia, named Matopiba. Thus, this research aimed to evaluate the quality of the Parnaíba river sediment considering the concentrations of organochlorine and organophosphorus compounds, as well as to determine its ecological risk. Four collections were carried out over a year in 11 different points of the river with the aid of a Peterson dredger. The QuEChERS methodology was employed to the extraction and the quantification of the compounds, and the reading was performed on a gas chromatograph attached to a mass spectrometer. Regarding the organochlorine compounds, the compound p,p'-DDE obtained the highest representativeness, with 38.6% of contaminated samples, but the pesticide p,p'-DDD reached the highest concentration, at the P5 point, with 2.035 ppb. For the organophosphates, the Disulfoton is worth mentioning, since it presented a 40.9% representativeness of the contaminated samples; however, the compound Azinphos methyl obtained the highest concentrations, varying from 2.858 to 2.861 ppb. Regarding the ecological risk, out of the organochlorine compounds, the pesticide p,p'-DDD showed a sample with a concentration above TEL, 2.03 ppb, indicating that adverse effects might occasionally occur. For the selected organophosphates, Disulfoton presented a risk factor with significant potential for adverse effects on biota. Therefore, it is necessary to monitor the use and application of pesticides in the environment along the Parnaíba river basin, in order to protect natural resources and environmental quality.

Keywords: Pesticides; Agrochemicals; Contamination.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	viii
LISTA DE FIGURAS	ix
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVO	3
2.1 Objetivo geral	3
2.2 Objetivos específicos.....	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Sedimentos	4
3.2 Pesticidas em sedimentos	5
3.3 Compostos organoclorados.....	6
3.4 Compostos organofosforados.....	8
3.5 Bacia do rio Parnaíba	10
4 MATERIAL E MÉTODOS	12
4.1 Área de estudo	12
4.2 Coleta e preservação das amostras	12
4.3 Quantificação dos pesticidas	13
4.4 Avaliação do risco ecológico	15
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	17
5.1 Pesticidas organoclorados nas amostras de sedimentos	20
5.2 Pesticidas organofosforados nas amostras de sedimentos	23
5.3 Avaliação do risco ecológico	25
6 CONCLUSÕES	27
REFERÊNCIAS	28

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Compostos analisados	14
Tabela 2	Avaliação do risco ecológico para OCs baseado nas diretrizes - DQSAA.....	15
Tabela 3	Avaliação do risco ecológico para OFs baseado em diretrizes da USEPA	16
Tabela 4	Concentração de pesticidas OCs nos pontos de coleta no rio Parnaíba (ppb)...	18
Tabela 5	Concentração de pesticidas OFs nos pontos de coleta no rio Parnaíba (ppb) ...	19
Tabela 6	Concentração de pesticidas organoclorados em sedimentos de ambientes fluviais	22
Tabela 7	Avaliação do risco ecológico para compostos OCs do sedimento da bacia do rio Parnaíba.....	25
Tabela 8	Avaliação do risco ecológico para compostos OFs dos sedimentos da bacia do rio Parnaíba.....	26

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Estrutura química de alguns compostos organoclorados.....	8
Figura 2	Estrutura química do composto organofosforado.....	9
Figura 3	Localização geográfica do local de estudo na bacia do rio Parnaíba.	12
Figura 4	Método de extração dos compostos organoclorados e organofosforados.....	13
Figura 5	Compostos organoclorados (OCs) e organofosforados (OFs) encontrados em relação às coletas.....	24
Figura 6	Compostos organoclorados (OCs) e organofosforados (OFs) encontrados em relação aos pontos de coleta.	25

1 INTRODUÇÃO

As atividades agrícolas, quando praticadas de maneira inadequada, podem ocasionar danos ambientais, como o declínio da biodiversidade (GILLIAN, BERGMAN, 2019) e potencial impacto na comunidade microbiana do solo (DRUILLE et al., 2013; ÁLVAREZ-MARTÉN et al., 2016), por escoamento superficial, lixiviação (ANDRADE et al., 2017; CABRAL et al., 2016; HU et al., 2015) e deriva de pulverização (DALTON et al., 2014; MCKNIGHT et al., 2015), podendo atingir corpos hídricos e sedimentos, resultando em consequências negativas para outros organismos (MASIÁ et al., 2013).

O progresso da produção agrícola deu-se em virtude da utilização de pesticidas. Esses compostos ganharam espaço e são muito utilizados, principalmente para prevenir, controlar e eliminar pragas e ervas daninhas das culturas agrícolas (SONGA, OKONKWO, 2016; PUNDIR, CHAUHAN, 2012).

Os pesticidas, geralmente, são compostos bioacumulativos, persistentes e resistentes à biodegradação (FLORES et al., 2004). Dentre os mais utilizados na agricultura, destacam-se as classes dos organoclorados (OCs) e organofosforados (OFs) (GAO et al., 2009). Os OCs são pesticidas com elevada persistência ambiental e toxicidade, o que levou à proibição de seu uso e comercialização no Brasil, desde 1985 (BRASIL, 1985). Como modo alternativo, surgiram os OFs, que possuem características degradáveis (ZHANG et al., 2015), grande eficiência com curta persistência no ambiente (MAJUMDER; DAS, 2016) e são extremamente voláteis, têm menor grau de toxicidade, sendo utilizados como medida alternativa em relação aos OCs (BAIRD; CANN, 2011; GIRARD, 2013).

Nessas circunstâncias, diversos pesquisadores desenvolveram estudos sobre a capacidade de contaminação dos pesticidas OCs e OFs, entre eles: Kafilzadeh (2015) em peixes, Como et al. (2017) em abelhas, Yohannes et al. (2017) em aves, Rodríguez et al. (2016) em seres humanos, Oliveira et al. (2016) em rios, Model et al. (2018) e Cembranel et al. (2017) em sedimentos aquáticos.

Os sedimentos aquáticos funcionam como arquivos ambientais, armazenando diversos compostos químicos pelos processos de adsorção. Possibilitam a avaliação da contaminação antropogênica proveniente da atmosfera, solo e água (PEJMAN et al., 2015). A avaliação dos sedimentos por meio de análises físicas e químicas tem sido utilizada por vários pesquisadores do mundo, pois proporciona a identificação de modificações de fontes antrópicas pela determinação e quantificação das concentrações dos contaminantes no compartimento.

Dessa forma, o crescimento populacional, agrícola e industrial, em contraste com a conservação ambiental, motiva a importância de estudar áreas preservadas com o intuito de comparação com futuras modificações ou com diversas bacias hidrográficas impactadas (SILVA et al., 2013). Além disso, devido à falta de estudos que associem a concentração de contaminantes com as atividades desenvolvidas nas áreas de drenagem, já se encontram pesquisas sobre bacias hidrográficas que expressam a qualidade ambiental de uma determinada área, visando à manutenção, uso e ocupação de todo o ambiente de forma sustentável.

O Brasil possui duas fronteiras agrícolas com direções distintas provenientes da sua expansão: a primeira na direção Centro-Norte, integrando os estados do Mato Grosso, Rondônia, Pará e Amazônia e a segunda em direção ao Centro-Nordeste, compreendendo os estados do Maranhão, Tocantins, Piauí e Bahia, região que ficou conhecida como Matopiba. A bacia do rio Parnaíba encontra-se na segunda região da fronteira agrícola Brasileira e é a segunda bacia com maior importância situada no Nordeste do Brasil (FREITAS; MENDONÇA, 2016; SANTOS, 2015; GARCIA; BUAINAIN, 2016). A região do Matopiba está inserida no bioma Cerrado e é responsável por grande parte da produção de grãos e fibras do país. Esta área possui topografia plana, com solos profundos e clima benéfico para o plantio, sendo, atualmente, a soja o principal cultivo dessa região (EMBRAPA, 2018). Nesse contexto, estabeleceu-se como objetivo desta pesquisa determinar as concentrações de pesticidas Organoclorados e Organofosforados nos sedimentos do rio Parnaíba, bem como o seu risco ecológico.

2 OBJETIVO

2.1 Objetivo geral

- Avaliar a qualidade do sedimento do rio Parnaíba.

2.2 Objetivos específicos

- Determinar as concentrações de pesticidas organoclorados no sedimento do rio Parnaíba.
- Determinar as concentrações de pesticidas organofosforados no sedimento do rio Parnaíba.
- Analisar o potencial risco ecológico dos pesticidas na bacia do Rio Parnaíba.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Sedimentos

Sedimentos são formados por pequenos fragmentos de rocha e solo que tem sua origem pelo processo de intemperismo de partículas que, ao longo do tempo, sofrem transporte mecânico na superfície. Os sedimentos podem ser transportados e depositados para outras regiões de modo que sejam novamente consolidados por processos de compactação, cimentação ou recristalização, dando origem às rochas sedimentares (CALIJURI; CUNHA, 2013). São estruturados por camadas de partículas minerais e orgânicas encontradas no fundo de corpos d'água naturais como lagos, rios e oceanos (BAIRD; CANN, 2011).

Os sedimentos aquáticos são considerados arquivos ambientais utilizados para a avaliação da contaminação antropogênica. São capazes de refletir as mudanças ambientais, registrar históricos de atividades antrópicas recentes e avaliar o acúmulo de substâncias químicas devido a sua alta capacidade de agregar componentes de poluição presentes na atmosfera, na água e no solo, que podem ser utilizados para monitoramento de ecossistemas com fins para gestão de recursos hídricos (EL-SAYED; MOUSSA; EL-SABAGH, 2015; PEJMAN et al., 2015; BETTINETTI et al., 2016).

Os sedimentos possuem dados sobre a coluna d'água, sobre a área de captação do corpo hídrico e sobre a atmosfera, podendo auxiliar na análise das condições dos variados sistemas biológicos, químicos e físicos, assim como sobre os impactos causados e o tempo de recuperação das perturbações geradas (SOLÉ et al., 2013; BETTINETTI et al., 2016).

Nos sistemas aquáticos, os sedimentos funcionam como nichos, nos quais as partículas e substâncias dissolvidas na coluna d'água se acumulam, em razão de determinados componentes de adsorção e agentes limpadores (AKCIL et al., 2015).

As modificações de origem natural ou antrópica na região das bacias hidrográficas causam alterações na quantidade de produção de sedimentos bem como na sua qualidade, sendo que o tamanho da bacia hidrográfica está diretamente ligado a essas mudanças, devido ao tempo de sedimentação, mobilização e transporte dos sedimentos. As mudanças que provocam o aumento da produção de sedimentos são perturbantes para o meio aquático, devido a sua capacidade adsortiva e redução do oxigênio dissolvido. Por outro lado, as alterações que ocasionam a redução da quantidade de sedimentos, como construção de barragens e represas, podem alterar características hidromorfológicas do

curso de um rio. A qualidade do sedimento pode estar relacionada à contaminação por elementos-traço ou pesticidas, oriundas de manejo inadequado em regiões agricultáveis ou industriais, como também na variação das concentrações de nutrientes fundamentais, como fósforo e nitrogênio que em grande quantidade podem provocar eutrofização de muitas bacias hidrográficas (OWENS; PETTICREW; PERK, 2010).

3.2 Pesticidas em sedimentos

A acumulação de pesticidas no ambiente pode causar grande impacto na produtividade (FLAHEERTY et al., 2013). Muitos pesticidas podem ser transformados na estrutura química por processos bióticos e abióticos, resultando em produtos inofensivos ou em compostos mais tóxicos para organismos alvo e não alvo (BURATINI, 2008; MAJUMDER; DAS, 2016).

A biodegradação é o processo de transformação que envolve microrganismos, sendo vista como um mecanismo primário e de mais importância em comparação aos processos de degradação de poluentes. Determinadas características do solo e fatores climáticos possuem influência na ação dos microrganismos, tais como: umidade, temperatura, pH e potencial de redução-oxidação (MAJUMDER; DAS, 2016).

Nos últimos anos, estudos voltados para a sedimentologia têm mudado de foco, sendo direcionados para a área de qualidade ambiental associada ao impacto que o sedimento contaminado causa ao meio ambiente, graças ao seu poder adsorvente e bioacumulativo. Novas iniciativas foram formuladas, especificamente a de monitoramento para a qualidade dos sedimentos, por comissões e associações, como a Comissão Internacional de Erosão Continental (ICCE) e a Iniciativa de Sedimentação Internacional (ISS) (OWENS; XU, 2011).

Os sedimentos de corpos hídricos possuem grande habilidade em adsorver uma ampla variedade de substâncias orgânicas e inorgânicas, tornando-os verdadeiras fontes de compostos químicos perigosos. Geralmente, esses compostos nocivos tendem a se acumular no sedimento, considerados uma via de contaminação por meio da ressuspensão, cujo processo de desorção e difusão em águas superficiais tem colaborado para a redução da qualidade da água e dos sedimentos destes ambientes (ZHOU et al., 2011; KAFILZADEH, 2015).

Dessa forma, novas técnicas de avaliação da qualidade e impacto do sedimento surgiram, como novos protocolos com técnicas combinadas, por exemplo, a cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massa (HPLC – ICP – MS) e o uso de equipamentos

para leitura em campo. Outra linha que vem ganhando espaço é a relação entre os sedimentos e os processos físicos, químicos e biológicos e a saúde humana (OWENS; XU, 2011).

Os poluentes podem se agregar a algumas partículas, implicando a sua indisponibilidade para o ecossistema. Pode, ainda, passar por modificações, dando origem a substâncias mais ou menos tóxicas, assim como migrar do sedimento para os organismos bentônicos ou para o corpo d'água. A contaminação em ambientes aquáticos pode estar relacionada a níveis altos de contaminantes persistentes no sedimento ou não, diversificando-se conforme fatores que alteram a biodisponibilidade e a toxicidade (ARAÚJO et al., 2008).

A eficiência de adsorção do solo referente a pesticidas é fundamental para prever o potencial de lixiviação em água subterrânea, uma vez que a biodisponibilidade destes compostos reduz ao longo do tempo e do contato do sedimento com o contaminante. A perda de agrotóxicos no solo é contínua no decorrer do tempo, sendo que o solo anula a atividade biológica dos pesticidas, o que os tornam mais resistentes à degradação. A retenção de pesticidas no solo ou em sedimentos é caracterizada pelos processos de sorção, absorção, dessorção e adsorção, sendo esta última a transferência de moléculas do pesticida da fase líquida ou gasosa para a fase imóvel juntamente as partículas do solo, já na dessorção ocorre o processo inverso. Assim, a retenção estabelece a eficácia dos agrotóxicos, sendo indispensável para a qualidade ambiental (SILVA; FAY, 2004).

As partículas em suspensão têm por finalidade controlar a exposição e destino dos poluentes orgânicos persistentes nos corpos d'água, em que seus riscos são dependentes da sorção e dessorção (HE et al., 2015).

3.3 Compostos organoclorados

Usualmente, pequenas quantidades de compostos orgânicos são suficientes para adquirir a eficiência no combate de pragas, em relação aos compostos inorgânicos e organometálicos, conseqüentemente, menor é a quantidade de compostos químicos no meio ambiente e menor a toxicidade para os humanos. Em 1940, teve início o uso de defensivos agrícolas orgânicos, como organoclorados e organofosforados (BAIRD; CANN, 2011).

Os pesticidas organoclorados (OCs) são poluentes orgânicos persistentes que contêm cloro em sua composição. Esses compostos permanecem por um longo período de tempo nos sedimentos, no solo, na biota e no ar, com capacidade de meia vida de dias,

anos ou décadas (JONES; VOOGT, 1999; BARAKAT; KHAIRY; AUKAILY, 2013). São caracteristicamente persistentes, bioacumulativos, estáveis à degradação, hidrofóbicos, lipofílicos, ubíquos e com alto potencial de toxicidade para os insetos (BAIRD; CANN, 2011; SPIRO; STIGLIANI, 2009) (SHELEPCHIKOV et al., 2009; KUMAR et al., 2011) Devido a sua característica lipofílica, são facilmente ligados aos tecidos adiposos em corpos de animais e humanos (TAIWO 2019) enquanto que em ambientes aquáticos e em solos são aderidos à matéria orgânica presente, o que evita a fase aquosa e a solução do solo (JONES; VOOGT, 1999; BARAKAT et al., 2013).

A descoberta dos pesticidas OCs permitiu a sua utilização em massa no controle de pragas e doenças na agricultura, como também no uso doméstico e no setor da saúde pública, tendo como consequências, o aumento da produção de alimentos e a melhoria na saúde pública (BOAKYE, 2012). Esses compostos podem entrar no ambiente por meio de fontes domésticas, industriais e agrícolas (ARIMAN; CENTINKAYA, 2015), sendo as principais: aplicação, escoamento superficial, descarga de efluentes de fábricas de pesticidas, trocas atmosféricas, lavagem de embalagens dos pesticidas e dos equipamentos agrícolas (HE et al., 2015).

Os compostos organoclorados podem sofrer transporte por longas distâncias do seu ponto de aplicação ou origem, devido as suas propriedades de semi-volatilidade e estabilidade química, tornando-os poluidores locais, regionais e globais (TAIWO, 2019) (BORGHINI et al., 2005). Podem ainda sofrer volatilização do solo durante a aplicação, sendo suspensos na atmosfera e redepositadas, como também serem absorvidos pela vegetação ou sofrer infiltração pelo solo, atingindo as águas subterrâneas (EL BOURAIE; EL BARBARY; YEHA, 2011).

Os pesticidas OCs possuem uma forte ligação com as partículas e por isso podem ser excluídos pela coluna de água, por meio da sorção dos materiais em suspensão e depositados em sedimentos. Frequentemente, os sedimentos de fundo se tornam dissipadores dessas substâncias, da mesma maneira que fonte de poluentes para o ecossistema aquático (ZHAO et al., 2010). Os resíduos de compostos organoclorados em sedimentos superficiais representam contaminação atual enquanto que os resíduos localizados em núcleos de sedimentos podem oferecer dados no decorrer de décadas (WU; ZHANG; LIU, 2013). Os OCs são facilmente adsorvidos às partículas no solo ou suspensas em água, acumulando-se nos sedimentos devido ao seu coeficiente de partição octanol-água elevada (LI et al., 2015).

A toxicidade dos OCs aumenta pela presença de dioxinas, que são altamente tóxicas. Os resíduos e metabólitos de diversas dessas substâncias são muito estáveis, com tempo de meia-vida longo no ambiente, como exemplo dos pesticidas DDT (diclorodifeniltricloroetano) e dieldrin. O DDT é um praguicida que foi bastante utilizado até

os anos 1980, mais tarde o seu uso, comercialização e distribuição foram proibidos em todo o Brasil pela Portaria nº 329, de setembro de 1985 (BRASIL, 1985).

Pesquisas têm apresentado que o DDT ainda é encontrado em altas concentrações na biota em várias localidades no mundo todo. Estes resíduos OCs podem causar problemas de toxicidade crônica em animais e seres humanos, por meio do ar, água e ingestão de alimentos. Grande parte desses pesticidas, bem como de seus metabólitos, está sendo relacionada com uma ampla variedade de efeitos adversos em humanos e no meio ambiente, abrangendo problemas na reprodução, disfunção do sistema imunológico, perturbações endócrinas e câncer, dentre outras (KAFILZADEH, 2015).

Os metabólitos do DDT são o diclorodifenildicloroetileno (DDE) e o diclorodifeniltricloroetano (DDD) (Figura 1). Em condições aeróbias, o DDT é convertido em DDE por meio de processos químicos e biológicos e em condições anaeróbias, o mesmo é transformado em DDD, devido à substituição de um átomo de cloro por hidrogênio (POLETO; LAURENTI, 2008).

O conhecimento das concentrações e a avaliação dos pesticidas encontrados no ambiente são de suma importância, devido aos seus efeitos ecotoxicológicos, mutagênicos, carcinogênicos, do potencial de desregulação endócrina, persistência ambiental e potencial bioacumulativo (SOLÉ et al., 2013), Ainda é necessário o desenvolvimento de pesquisas que incluam o manejo adequado das atividades agrícolas desenvolvidas, com atenção para sedimentos de rios pertencentes a bacias hidrográficas (RASMUSSEN et al., 2015).

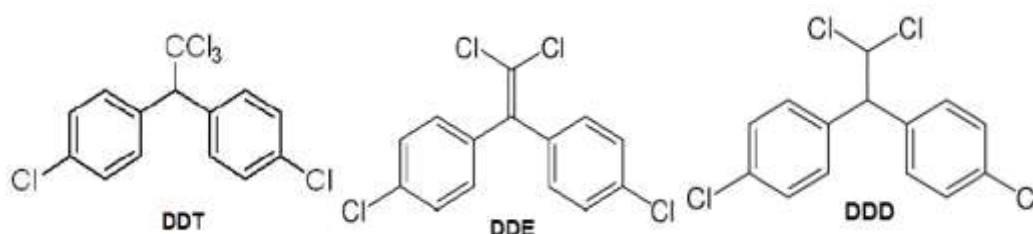


Figura 1 Estrutura química de alguns compostos organoclorados.

Fonte: TAIWO (2019).

3.4 Compostos organofosforados

Os compostos organofosforados e os carbamatos são as variedades de agrotóxicos mais utilizados na agricultura, por possuírem eficiência como inseticida, sendo muito utilizados em culturas de milho e soja, além do uso em atividades domésticas

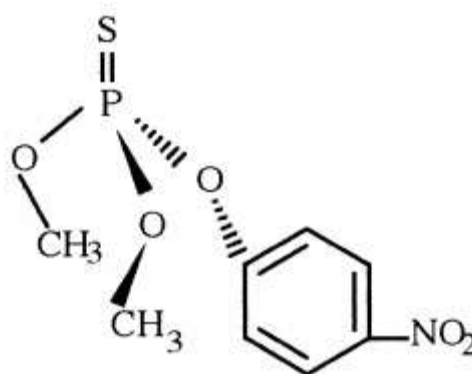
(DELLAMATRICE; MONTEIRO, 2014). Sua ação engloba não só a fase de crescimento e desenvolvimento das lavouras como também nas etapas de armazenamento, transformação, distribuição, entre outros, agindo como erradicadores ao eliminar insetos, ervas daninhas, fungos, entre outros (MARTI, 2007).

Os pesticidas organofosforados são poluentes orgânicos que contêm fósforo em sua composição (Figura 2). Não são persistentes e bioacumuladores, possuindo rápida metabolização e eliminação pela urina dos organismos receptores. Seu efeito é mais tóxico para mamíferos do que os OCs, especialmente para os que manuseiam e para quem entra em contato direto com o produto (BAIRD; CANN, 2011).

As substâncias fosforadas possuem maior toxicidade, comparadas às cloradas. Alguns dos OFs mais usados, como Parathion e Aldicarb, são extremamente tóxicos e têm causado morte e danos a muitos agricultores. Em virtude dos riscos de saúde, a utilização de determinadas substâncias OFs vem sendo reduzida (SPIRO; STIGLIANI, 2009).

No entanto, a curta/média persistência ambiental, a alta eficácia e o amplo espectro de ação fazem com que os OFs se tornem gradativamente utilizados em todo o mundo (MAJUMDER; DAS, 2016). Por terem rápida degradação no ambiente, dias ou semanas, é necessário realizar a sua aplicação com frequência para maior eficiência (BAIRD; CANN, 2011).

Os compostos OFs, mesmo apresentando processos de degradação rápida e vida curta no ambiente, possuem efeitos tóxicos agudos em organismos não alvo e grande potencial para atingir águas superficiais ou subterrâneas pelo escoamento superficial elevando as chances de poluição do ecossistema (FARIA et al., 2016).



Methylparathion

Figura 2 Estrutura química do composto organofosforado.

Fonte: VIDEIRA et al. (2001).

3.5 Bacia do rio Parnaíba

A Região hidrográfica do Parnaíba está dividida em três sub-regiões ou sub-bacias: Alto, Médio e Baixo Parnaíba e pelas subdivisões das sub-bacias componentes, de acordo com a importância dos seus rios principais e características ambientais (BRASIL, 2006). O principal uso da água na região é a irrigação, responsável por 73% da demanda hídrica, seguida do uso urbano, com 16% (ANA, 2015).

O rio Parnaíba apresenta uma extensão total de, aproximadamente, 1.400 km e é perene na maior parte de seus trechos. Suas águas atravessam diferentes biomas, como o Cerrado, no Alto Parnaíba, a Caatinga, no Médio e Baixo Parnaíba e o Costeiro, no Baixo Parnaíba, tendo diferentes características hidrológicas em cada região. Seus principais afluentes são mantidos por águas superficiais e subterrâneas, ressaltando os rios Balsas, Gurguéia, Piauí, Canindé, Poti e Longá.

A bacia hidrográfica apresenta cinco tipos de climas: semiárido, semiárido a sub-úmido, sub-úmido, sub-úmido a úmido e úmido, com índices pluviométricos heterogêneos que variam de menos de 700 mm a superiores a 1500 mm mensal, totalizando 1.064 mm de média anual de precipitações na bacia do Parnaíba, com evapotranspiração anual média de 1.517 mm ano⁻¹.

Conforme estudo realizado pela Agência Nacional de Águas, sobre disponibilidade e demanda de recursos hídricos no Brasil (ANA, 2015), o Vale do Parnaíba apresenta uma vazão média anual de contribuição de 767 m³ s⁻¹, equivalente a 0,43% da vazão média nacional e 379m³ s⁻¹ de disponibilidade hídrica superficial, correspondente a menos de 0,5% do nível nacional, apresentando elevado potencial hidrelétrico.

A área está instalada em duas grandes unidades estruturais: o escudo cristalino (15%) e a Bacia sedimentar do Parnaíba (85%). Tem como característica sedimentos de cobertura cenozoica (areias e argilas), rochas sedimentares do mesozoico e paleozoico (arenitos e argilitos) e rochas pré-cambrianas (gnaises, granitos e migmatitos). A região está inserida em três províncias geológicas: Parnaíba, Borborema e São Francisco Norte, evidenciando a província do Parnaíba que ocupa a maior parte da região.

O relevo da Bacia é definido pela estrutura geológica, com vales inseridos entre chapadas e chapadões (tabuleiros) e com altitudes inferiores a 1.000 m. A região hidrográfica do Parnaíba tem como divisor de águas no limite sul a serra da Tabatinga, que a separa da região hidrográfica do São Francisco. No limite sudoeste, faz fronteira com a Bacia do Tocantins e os seus divisores a leste (Serra Grande) e a Oeste (Serra das Alpercatas) a separam de outras unidades hidrográficas da vertente Nordeste (BRASIL, 2006).

A sub-bacia do alto rio Parnaíba se encontra fragilizada em consequência das atividades desenvolvidas na área de drenagem. Na área existem atividades de pecuária, aquicultura, extrativismo vegetal e mineral, desmatamento generalizado e agricultura inadequada, tornando os solos desprotegidos e propícios a sofrerem erosão, o que aumenta o risco de contaminação e diminui a capacidade de armazenamento de água nos lagos e reservatórios. As maiores áreas com agricultura se encontram na região do Alto Parnaíba, principalmente devido ao cultivo de soja, predominante na região do cerrado.

A nova fronteira agrícola, formada pelos estados do Maranhão, Tocantins, Piauí e Bahia, conhecida como Matopiba, é considerada a quarta maior produtora de grãos em nível nacional, tendo como principais cultivos, a soja e o milho. No plantio da soja, esta região corresponde atualmente a 11% das safras de 2017/2018. Suas terras planas, a viabilidade econômica dos terrenos, assim como o desenvolvimento de tecnologias para a produção são fatores que facilitam o progresso dessa nova fronteira agrícola (EMBRAPA, 2018).

O Estado do Piauí é considerado o terceiro maior produtor de grãos do Nordeste, ficando atrás apenas do Estado da Bahia e Maranhão (HIRAKURI; LAZZAROTTO, 2014). A produção de soja nesta região aumentou, em razão da expansão da área de cultivo e do rendimento significativo na produtividade das culturas, alcançando 2.009.797 toneladas na produção do ano de 2017 (PIAUI, 2018). Além da soja, são cultivados também nesta região o algodão, a banana, o milho e o feijão, dentre outros (IBGE, 2017).

O Estado do Maranhão ocupa o segundo lugar na produção de grãos, sendo o seu principal cultivo, a soja. Em 2017, a quantidade produzida chegou a 2.334.301 toneladas (PIAUI, 2018). Segundo dados do IBGE (2017), há também plantio de arroz, feijão, mandioca, milho etc. Enquanto isso, o Estado do Ceará vem ocupando o primeiro lugar na produção de castanha de caju que, de acordo com o IBGE (2017), alcançou 30.763 e 42.597 toneladas nos anos de 2016 e 2017 respectivamente. Neste Estado, também é cultivada a cana-de-açúcar, a banana, o coco-da-baía, o amendoim e o tomate, dentre outros.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Área de estudo

A região hidrográfica do rio Parnaíba localiza-se na divisa dos estados do Ceará, Maranhão e Piauí (Figura 3), ocupando uma área de 331.441 Km², sendo 249.497 Km² no Piauí, 65.492 Km² no Maranhão, 13.690 Km² no Ceará e 2.762 Km² corresponde à área em litígio sobre os limites territoriais de Piauí e Ceará.

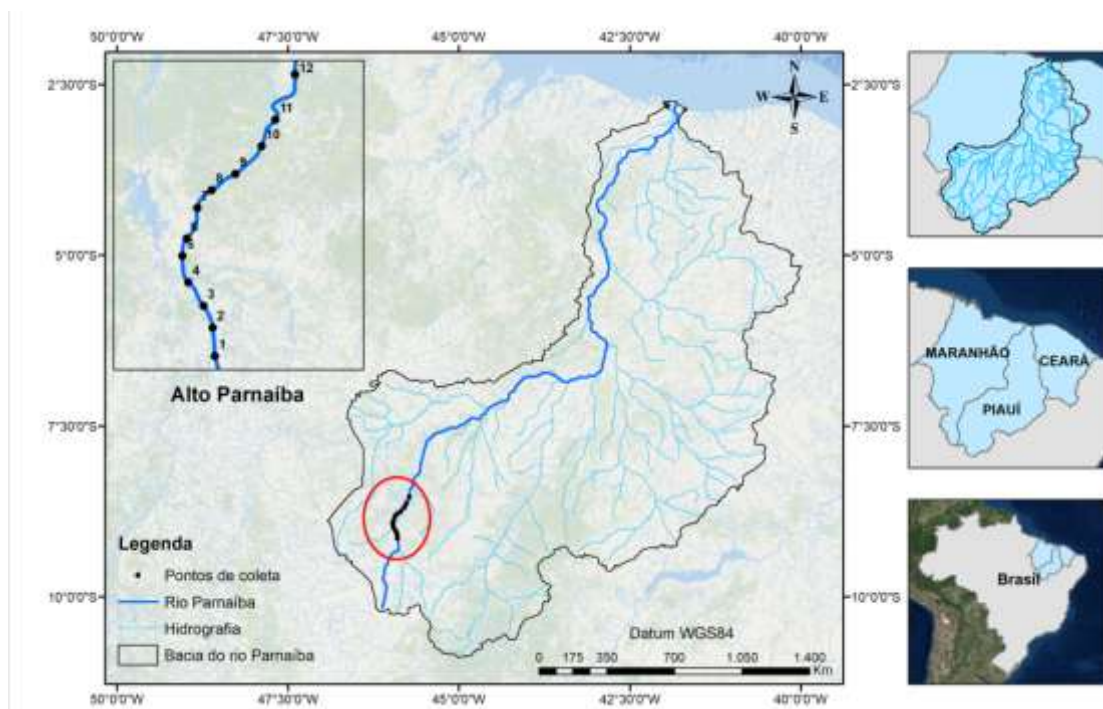


Figura 3 Localização geográfica do local de estudo na bacia do rio Parnaíba.

Fonte: Remor et al. (2018).

4.2 Coleta e preservação das amostras

As coletas das amostras foram realizadas com o auxílio de amostrador Peterson no período de 04/2013 a 01/2014, abrangendo as quatro estações do ano, totalizando quatro coletas em 11 diferentes pontos do rio, no total de 44 amostras.

Após a coleta, as amostras dos sedimentos foram acondicionadas e transportadas em ambiente refrigerado (4 °C), posteriormente foram secas à temperatura ambiente em local fechado ao abrigo do sol. Em seguida, os sedimentos foram peneirados em peneira de teflon com diâmetro de malha de 63 µm para realização das análises, conforme recomendação de WHO (1982).

4.3 Quantificação dos pesticidas

A metodologia utilizada na extração, identificação e quantificação dos pesticidas foi descrita por Fernandes et al. (2013), denominada QuEChERS, baseada na extração por acetonitrila (Figura 4). Esse método permite resultados de qualidade, com alto rendimento e pouco consumo de solventes e vidrarias, além de apresentar baixo custo (MODEL et al., 2018).

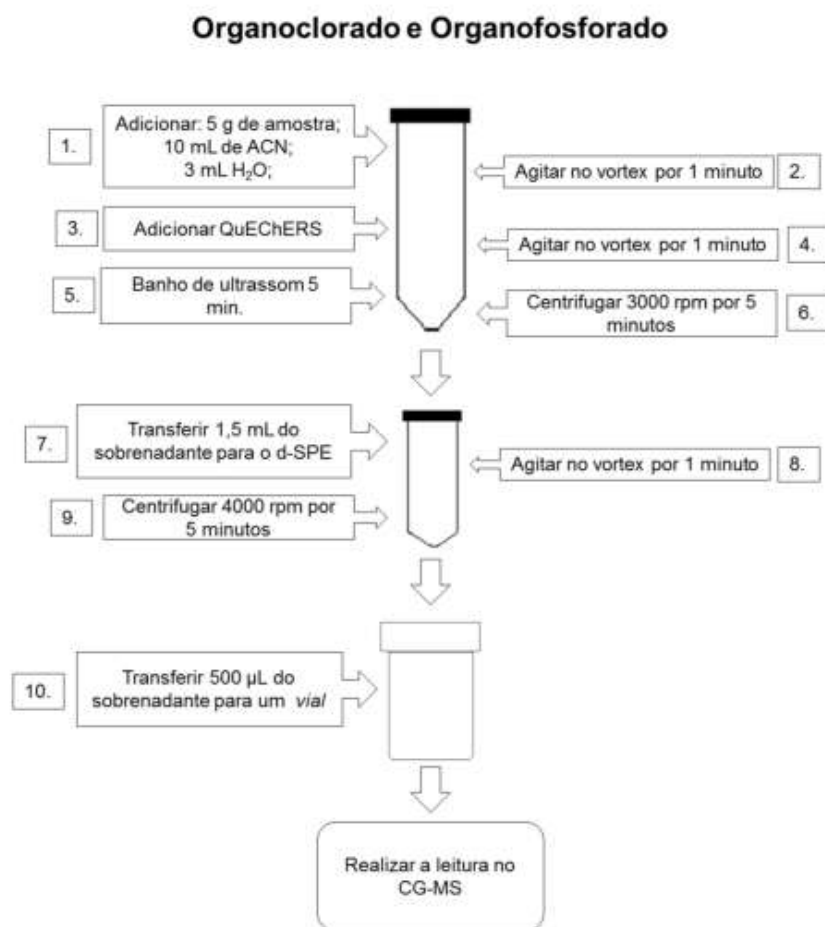


Figura 4 Método de extração dos compostos organoclorados e organofosforados.

Os analitos foram analisados por cromatografia gasosa acoplada com espectrometria de massa e separados em coluna capilar RTX® - 5MS, da Restek (30 m x 0.25 mm x 0,25 µm). A temperatura do forno da coluna se inicia com 150 °C, aumentando até 300 °C, à taxa de 4 °C min⁻¹ mantida por 4 min, com uma vazão arraste de gás Hélio de 1,08 mL min⁻¹. A temperatura da fonte do íon de 280 °C, volume injetado de 1 µL e tempo de corrida com o gás de 41,50 min. Os pesticidas foram identificados por meio da comparação do tempo de retenção dos íons com o padrão utilizado.

Os pesticidas organoclorados (OCs) e organofosforados (OFs) analisados estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 Compostos analisados

Compostos	CAS NUMBER	Sinônimos Organoclorados	(continua)
			LD/LQ (ppb) 0,02/0,03
Alfa-BHC	319-84-6	Ciclo-hexano; ciclo-hexano, 1,2,3,4,5,6-hexachloro-, alfa hexachloride benzeno; alfa-Hexachloran; alfa –Hexachlorane; HCH	
Gamma-BHC	58-89-9	Hexaclorocicloexano gama-isômero; lindano, gama-isômero do HCH	
Delta-BHC	319-86-8	Delta-HCH; delta-Hexaclorociclohexano; delta-Hexaclorociclohexano	
Beta-BHC	319-85-7	Beta-HCH; beta-Hexachloran; beta-Hexaclorobenzeno; beta-lindano	
Aldrin	309-00-2	1,4: 5,8-Dimethanonaphthalene; Aldocit; Aldrex; Aldrite; Aldron; Aldrosol; Algran	
Dieldrin	60-57-1	(1R, 4S, 4aS, 5R, 6R, 7S, 8S, 8aR) - 1,2,3,4,10,10-hexacloro-6,7-epoxi-1,4,4a, 5,6,7, 8,8a-octa-hidro-1,4: 5,8-dimethanonaphthalene; HEOD	
Isodrin	465-73-6	Isodrina	
Endrin	72-20-8	1,2,3,4,10,10-hexacloro-6,7-epoxy-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahydro-1,4-endo-endo-5,8-dimethano-naphthalene; exadrin; mendrin	
Endrin aldehyde	7421934	Endrina Aldehyde ; 2,2a, 3,3,4,7-hexachlorodecahydro-1,2,4-meteno-ciclopenta (C, D) -pentalene-5-carboxaldeído	
p,p'-DDT	50-29-3	Clofenotane; 4,4'-DDT; para,para'-DDT; p,p'- DDT; p,p'-DDT~p,p'-Dichloro-1,1-diphenyl-2,2,2-trichloroethane; parachlorocidum	
Methoxychlor	72-43-5	4-metoxifenil etano; tricloroetano E 4- metoxibenzeno	
1,4:5,8-Dimethanonaphthalene	15914-93-9	1,4: 5,8-Dimethanonaphthalene, (1 alfa, 4 alfa, beta 4a, 5-alfa, 8 alfa, beta 8a) 1,2,3,4,4a, 5,8,8a-octa-hidro	
Endosulfan I	115-29-7	Crisulfan; cyclodan; devisulfan; endocel; endosol; 1,2,3,4,7,7-hexacloro-8,9,10-trinorborn-2-en-5,6-di-sulfito de ylenedimethyl	
Endosulfan sulfate	1031/07/08	Sulfato de Endosulfan; 6,7,8,9,10,10-hexacloro-1,5,5a, 6,9,9a-hexa-hidro- 6,9-metano-2,4,3-benzodioxathiepin-3,3-dióxido; 6,9-metano-2,4,3-benzodioxathiepin, 6,7,8,9,10,10-hexacloro-1,5,5a, 6,9,9a-hexa-hidro-, 3,3-dióxido	
Bicyclo (2.2.1) hept-2-ene	498-66-8	2-norborneno, Norbornylene	
Heptachlor epoxide	1024-57-3	Heptacloro epóxido; Heptachlor	
Delta.lindane	58-89-9	Hexaclorocicloexano gama-isômero	

Tabela 1 Compostos analisados

(continuação)

Compostos	CAS NUMBER	Sinônimos	LD/LQ (ppb)
		Organofosforados	0,1/0,2
Dissulfoton	298-04-4	Etilsulfanil	
Ronnel Fenchlorphos	299-84-3	Fenclorfos	
Methyl paration	56-38-2	Parathion, 4-nitrofenil	
Azinphos-methyl	86-50-0; 54182-73-9	O, O-dimetilo S - [(4-oxo-1,2,3-benzotriazin-3 (4H) -il) metil] fosforoditioato.	
Chlorpyrifos	2921-88-2	O, O-dietilo O-3,5,6-tricloro-2-piridil-fosforotioato; Chlorpyritos; Eradex; Lorsban; Trichlorpyrphos	
Ethoprophos	13194-48-4	Mocap; O-etil-S, S-dipropil-fosforoditioato; O-etil S, S-dipropilo fosforoditioato	
2,4-diclorofenol	120-83-2	2,4-DCP; 4,6-diclorofenol; Diclorofenol, 2,4- DCP; 2,4-Dicloro-1-Hidroxi-benzeno; Diclorofenol (2,4); 1-Hidroxi-2,4-diclorobenzeno;	

Notas: CAS (*Chemical abstracts service*); LD (Limite de detecção); LQ (Limite de quantificação); ppb (Partes por bilhão).

4.4 Avaliação do risco ecológico

Os possíveis riscos ecológicos causados pela contaminação dos pesticidas OCs nos sedimentos foram comparados com as Diretrizes da Qualidade de Sedimentos para Ambientes Aquáticos (DQSAA): *effect low range* (ERL) e *effects median range* (ERM) (LONG et al., 1995; MACDONALD et al., 1996), bem como *threshold effect level* (TEL) e *probable effect level* (PEL) do *Canadian Council of Ministers of the Environment* (CCME, 2002), para os compostos Heptachlor epoxide, p,p'-DDT e p,p'-DDE.

Os demais compostos identificados nas análises não estão inclusos nas diretrizes da qualidade de sedimentos (LONG et al., 1995; MACDONALD et al., 1996; CCME, 2002). Os níveis estabelecidos pelas diretrizes delimitam os intervalos de probabilidade de ocorrência de efeitos biológicos adversos aos organismos em sedimentos. As concentrações e interpretações usando a DQSAA estão representadas na Tabela 2.

Tabela 2 Avaliação do risco ecológico para OCs baseado nas diretrizes - DQSAA

Concentrações	Interpretação
< ERL	Efeitos adversos raramente ocorrerão
≥ ERL e < ERM	Efeitos adversos ocasionalmente ocorrerão
≥ ERM	Efeitos adversos provavelmente ocorrerão com frequência
< TEL	Mínimo nível de efeito sobre a biota
≥ TEL e ≤ PEL	Efeitos adversos ocorrerão ocasionalmente
> PEL	Efeitos adversos ocorrerão com frequência

Notas: ERL (*Effect low range*); ERM (*Effects median range*); TEL (*Threshold effect level*); PEL (*Probable effect level*).

A avaliação dos riscos ecológicos causados pelos compostos OFs foi baseada na metodologia de avaliação de risco ecológico da *United States Environmental Protection Agency* (USEPA), estabelecendo o *Risk Quotient* (RQ) por meio da Equação 1:

$$RQ = \frac{MEC}{PNEC} = \frac{MEC}{(LC_{50}/f)} \quad (1)$$

em que: MEC é a concentração detectada do pesticida nas amostras e PNEC é a concentração letal do pesticida para 50% da população em exposição aguda (LC_{50}), dividido por f, que é o fator de segurança determinado pelo pesquisador e que nesta pesquisa foi utilizado o valor de 1000.

A definição do LC_{50} /organismo de teste, para cada pesticida, foi determinada pela disponibilidade de dados em bibliografias de referência. Na interpretação dos dados, foi utilizado o máximo risco provável, aplicando a concentração máxima das amostras, conforme Cristale et al. (2013) e Model et al. (2018) (Tabela 3).

Tabela 3 Avaliação do risco ecológico para OFs baseado em diretrizes da USEPA

Resultados da equação	Interpretação
$RQ < 1,0$	Não há risco significativo sobre a biota
$1,0 \leq RQ < 10$	Pequeno potencial de efeitos adversos sobre a biota
$1,0 \leq RQ < 100$	Potencial significativo de efeitos adversos sobre a biota
$RQ \geq 100$	Efeitos adversos potenciais devem ser esperados sobre a biota

Nota: RQ (*Risk quotient*).

As concentrações dos pesticidas analisados em cada ponto de coleta foram submetidas à análise de estatística descritiva, determinando-se a média e as concentrações mínimas e máximas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As concentrações médias dos pesticidas OCs e OFs detectados e quantificados nos pontos de coleta estão apresentadas nas Tabelas 4 e 5.

Tabela 4 Concentração de pesticidas OCs nos pontos de coleta no rio Parnaíba (ppb)

	Compostos Organoclorados														
	p,p'-DDT			p,p' - DDD			p,p' - DDE			Methoxychlor			1,4:5,8-Dimethanonaphth		
	\bar{X}	MIN	MAX	\bar{X}	MIN	MAX	\bar{X}	MIN	MAX	\bar{X}	MIN	MAX	\bar{X}	MIN	MAX
P1	n.d.	n.d.	n.d.	<LQ	n.d.	n.d.	<LQ	n.d.	<LQ	<LQ	n.d.	<LQ	0,266	n.d.	1,066
P2	<LQ	n.d.	<LQ	n.d.	n.d.	n.d.	<LQ	n.d.	<LQ	0,013	n.d.	0,05	<LQ	n.d.	<LQ
P3	0,036	n.d.	0,143	<LQ	n.d.	<LQ	<LQ	n.d.	<LQ	0,025	n.d.	0,052	n.d.	n.d.	n.d.
P4	n.d.	n.d.	n.d.	<LQ	n.d.	<LQ	<LQ	n.d.	<LQ	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
P5	<LQ	n.d.	<LQ	0,509	n.d.	2,035	<LQ	n.d.	<LQ	n.d.	n.d.	n.d.	<LQ	n.d.	<LQ
P6	<LQ	n.d.	<LQ	<LQ	n.d.	<LQ	<LQ	n.d.	<LQ	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
P7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LQ	n.d.	<LQ	n.d.	n.d.	n.d.	<LQ	n.d.	<LQ
P8	<LQ	n.d.	<LQ	<LQ	n.d.	<LQ	<LQ	n.d.	<LQ	<LQ	n.d.	<LQ	<LQ	n.d.	<LQ
P9	<LQ	n.d.	<LQ	<LQ	n.d.	<LQ	n.d.	n.d.	n.d.	0,026	n.d.	0,053	<LQ	n.d.	<LQ
P10	n.d.	n.d.	n.d.	<LQ	n.d.	<LQ	<LQ	n.d.	<LQ	0,013	n.d.	0,051	n.d.	n.d.	n.d.
P11	n.d.	n.d.	n.d.	<LQ	n.d.	<LQ	<LQ	n.d.	<LQ	0,012	n.d.	0,050	<LQ	n.d.	<LQ
	Heptachlor			Heptachlor epoxide			Isodrin			Bibyclo (2.2.1) hept-2-ene			.delta.-Lidane		
	\bar{X}	MIN	MAX	\bar{X}	MIN	MAX	\bar{X}	MIN	MAX	\bar{X}	MIN	MAX	\bar{X}	MIN	MAX
P1	0,002	n.d.	0,009	<LQ	n.d.	<LQ	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
P2	n.d.	n.d.	n.d.	0,007	n.d.	0,026	n.d.	n.d.	n.d.	<LQ	n.d.	<LQ	n.d.	n.d.	n.d.
P3	0,005	n.d.	0,011	0,004	n.d.	0,014	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LQ	n.d.	<LQ
P4	n.d.	n.d.	n.d.	<LQ	n.d.	<LQ	0,11	n.d.	0,439	n.d.	n.d.	n.d.	<LQ	n.d.	<LQ
P5	0,003	n.d.	0,010	<LQ	n.d.	<LQ	n.d.	n.d.	n.d.	<LQ	n.d.	<LQ	n.d.	n.d.	n.d.
P6	0,003	n.d.	0,012	<LQ	n.d.	<LQ	n.d.	n.d.	n.d.	<LQ	n.d.	<LQ	n.d.	n.d.	n.d.
P7	0,004	n.d.	0,018	<LQ	n.d.	<LQ	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
P8	<LQ	n.d.	<LQ	<LQ	n.d.	<LQ	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
P9	<LQ	n.d.	<LQ	<LQ	n.d.	<LQ	n.d.	n.d.	n.d.	<LQ	n.d.	<LQ	n.d.	n.d.	n.d.
P10	0,006	n.d.	0,023	<LQ	n.d.	<LQ	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
P11	n.d.	n.d.	n.d.	0,004	n.d.	0,018	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LQ	n.d.	<LQ

Notas: n.d. (Não detectado); \bar{X} (Média das quatro coletas); Min. (Mínima concentração encontrada); Máx. (Máxima concentração encontrada); LQ (Limite de quantificação); P1 – P11 (Pontos de coleta).

Tabela 5 Concentração de pesticidas OFs nos pontos de coleta no rio Parnaíba (ppb)

	Compostos Organofosforados											
	Disulfoton			Ronnel Fenclorphos			Methyl parathion			Azinphos-methyl		
	\bar{X}	MIN	MAX	\bar{X}	MIN	MAX	\bar{X}	MIN	MAX	\bar{X}	MIN	MAX
P1	1,310	n.d.	2,621	0,0804	n.d.	0,322	0,353	n.d.	1,414	n.d.	n.d.	n.d.
P2	n.d.	n.d.	n.d.	0,0804	n.d.	0,322	1,21	n.d.	2,414	0,715	n.d.	2,859
P3	1,310	n.d.	2,621	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,43	n.d.	2,86
P4	0,655	n.d.	2,621	0,0804	n.d.	0,322	0,604	n.d.	2,416	0,715	n.d.	2,859
P5	0,655	n.d.	2,621	0,0805	n.d.	0,322	n.d.	n.d.	n.d.	0,715	n.d.	2,859
P6	1,965	n.d.	2,621	0,0804	n.d.	0,322	n.d.	n.d.	n.d.	2,145	n.d.	2,861
P7	0,655	n.d.	2,621	n.d.	n.d.	n.d.	0,603	n.d.	2,414	1,43	n.d.	2,86
P8	1,310	n.d.	2,621	n.d.	n.d.	n.d.	2,414	n.d.	2,414	0,715	n.d.	2,859
P9	2,621	2,621	2,621	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,715	n.d.	2,86
P10	0,655	n.d.	2,621	0,0804	n.d.	0,322	1,21	n.d.	2,415	1,43	n.d.	2,86
P11	0,655	n.d.	2,621	0,0804	n.d.	0,321	1,21	n.d.	2,414	0,715	n.d.	2,86

Notas: n.d. (Não detectado); \bar{X} (Média das quatro coletas); Min (Mínima concentração encontrada); Máx. (Máxima concentração encontrada); LQ (Limite de Quantificação); P1 – P11 (Pontos de coleta).

5.1 Pesticidas organoclorados nas amostras de sedimentos

Os pesticidas OCs alpha-BHC, gamma-BHC, beta-BHC, Dieldrin, Endosulfan I, Endosulfan sulfate, Endrin, Endrin aldehyde não foram detectados durante o período de amostragem.

Os compostos organoclorados possuem alto grau de bioacumulação e persistência ambiental (BAIRD; CANN, 2011) com lenta degradação. Dessa forma, apesar de o seu uso e comercialização terem sido proibidos no Brasil, desde 1985, ainda são encontrados no ambiente em concentrações significativas (BOSCH; GRIMALT; FERNÁNDEZ, 2015). Os compostos p,p'-DDE, p,p'-DDD, Heptachlor epoxide e 1,4:3,8-Dimethanonaphth, em praticamente todos os pontos foi detectada a presença (<LQ).

O p,p'-DDT foi quantificado em 13,64% das amostras, com concentrações máximas variando de até 0,143 ppb. Das quatro coletas realizadas, apenas na coleta 3 houve detecção do composto, sendo o ponto P3 o único quantificado. Para os pontos P2, P5, P6, P8 e P9, foi detectada somente a presença em apenas uma amostra contaminada cada. Para o restante dos pontos, não foi possível detectar no ambiente.

O DDT pode ser transformado por processos bióticos e abióticos, resultando nos metabólitos DDE e DDD. Na presença de bactérias aeróbias, este processo acelera, o que pode explicar as concentrações maiores de DDE do que DDT em muitos ambientes, contudo, isso também expressa a existência frequente do DDT (BOSCH; GRIMALT; FERNÁNDEZ, 2015).

O metabólito p,p'-DDE esteve presente em 38,6% das amostras, consistindo no composto com maior representatividade entre os OCs analisados. Os pontos P3, P4, P6, P8 e P11 obtiveram duas amostras contaminadas cada, expressando 4,54%, enquanto que o ponto P10 obteve três amostras contaminadas, o que representa 6,82%. Para o restante dos pontos houve apenas uma amostra contaminada, exceto para o ponto P9, que não foi detectado.

O composto DDE, normalmente, possui maior persistência e estabilidade no ambiente quando comparado com o DDT (NTOW, 2005). O predomínio dos metabólitos DDE e DDD indica alto grau de degradação de DDT como também a utilização histórica do DDT (JIRIES, AL NASIR, BEESE, 2000). Os níveis elevados de DDE e DDT apontam que os níveis atuais de exposição são originados, principalmente, da contaminação prévia e persistência ambiental (KURANCHIE-MENSAH et al., 2012)

O composto p,p'-DDD obteve 27,3% de representatividade das amostras totais de OCs. Para os pontos P2 e P7 não houve detecção de amostra contaminada, ao passo que os pontos P1, P5 e P10 apresentaram duas amostras contaminadas cada, o que consiste

em 4,54%, sendo o ponto P5 o que obteve a maior concentração, 2,035 ppb. O restante dos pontos apresentou uma amostra contaminada cada. A elevada concentração encontrada para o metabólito p,p'-DDD pode ser explicado devido a principal via de degradação, do DDT ao DDD, ocorrer pelo processo de dechloração reductiva (YAO et al., 2006).

As concentrações de DDT e de seus metabólitos DDE e DDD podem ser empregadas para determinar o período de contaminação. Para tanto, usa-se a relação $DDT/(DDE+DDD)$, na qual $> 0,5$ significa contaminação recente por DDT, enquanto $< 0,5$ indica a contaminação passada. Essa metodologia foi estabelecida por Pandit, Sahu e Sadasivan (2002) e utilizada nas pesquisas desenvolvidas por Hijosa-Valsero et al. (2016), Wu, Zhang e Liu (2013), Oliveira et al. (2016) e Model et al. (2018), entre outros. Nesta pesquisa, foi encontrada somente a presença desses compostos, impossibilitando, assim, realizar a relação estabelecida para confirmação do tempo de contaminação.

O composto Metoxychlor foi encontrado em 22,73% das amostras contaminadas por OCs, sendo o ponto P9 com a maior representatividade: 6,82%. Já para os pontos P4, P5, P6 e P7 não houve detecção do composto. Quando quantificada, a variação das concentrações foi de até 0,053 ppb.

O pesticida Heptachlor foi encontrado em 22,73% das amostras, com concentrações máximas de até 0,023 ppb, sendo que os pontos P3 e P7 foram os que apresentaram a maior relevância entre as coletas, com 4,54% cada. Já para os pontos P2, P4 e P11 não houve presença do mesmo. O composto Heptachlor pode sofrer degradação por oxidação resultando no metabólito Heptachlor epoxide, considerado mais estável e solúvel em água, além de ser mais persistente, bioacumulativo e tóxico do que seu material de origem (FENOGLIO et al., 2009; BARAKAT et al., 2013). O metabólito Heptachlor epoxide obteve concentrações superiores, em comparação ao seu composto original, com variações de 0 a 0,026 ppb, representando 29,55% das amostras contaminadas por OCs. Os pontos P2, P3, e P11 foram quantificados nas amostras, para o restante dos pontos houve apenas a presença detectada.

O composto 1,4:5,8-Dimethanonaphthalene foi detectado em 15,91% das amostras totais contaminadas. Somente no ponto P1 houve a quantificação do pesticida, enquanto que para os pontos P3, P4, P6 e P10 não houve presença. Já para o restante dos pontos foi detectada apenas a presença do composto.

O pesticida Bicyclo (2.2.1) hept-2-ene apresentou-se em 11,36% das amostras, representadas pelos pontos P2, P5, P6 e P9, sendo apenas detectada a presença. Já para o inseticida delta.lindane houve apenas a detecção da presença nos pontos P3, P4 e P11, compreendendo 9,09% de representatividade das amostras totais.

O Isodrin foi o composto encontrado com a menor porcentagem das amostras contaminadas de OCs: 2,27%, representado pelo ponto P4 em apenas uma coleta, com concentração de 0,4386 ppb. Nos demais pontos não houve detecção do composto.

A comparação dos resultados encontrados no presente estudo com as demais pesquisas encontradas na literatura estão representados na Tabela 6.

Tabela 6 Concentração de pesticidas organoclorados em sedimentos de ambientes fluviais

Organoclorados (ppb)						Referência
p,p'-DDT	p,p'-DDE	p,p'-DDD	Metoxychlor	Heptachlor	Heptachlor epoxide	
Máximas concentrações						
0,143	<LQ	2,035	0,053	0,023	0,026	*
0,158	<LQ	<LQ	0,051	0,009	0,049	Model et al., 2018.
0,398	<LQ	<LQ	1,411	0,038	1,014	Cembranel et al., 2017.
0,18	1,67	NA	0,11	0,68	NA	Kuranchie-Mensah et al., 2012.
5	65	NA	NA	NA	NA	Hijosa-Valsero et al., 2016.
0,05	22,23	3,08	NA	NA	NA	Yuan et al., 2013.
4,5	5,4	3	NA	0,65	0,52	Wang et al., 2013.
0,98	0,59	0,49	n.d.	14,84	n.d.	Oliveira et al., 2016.
1,24	0,68	NA	NA	NA	NA	Kanzari et al., 2012.
11,13	6,44	10,28	NA	NA	NA	Li, Li e Liu, 2015.
8,8	49,80	91,55	9,60	4,10	NA	Koranteng et al., 2017.

Notas: *Esta pesquisa; LQ (Limite de quantificação); NA (Não analisado); n.d. (Não detectado na literatura citada).

Em relação à Tabela 6, foram considerados apenas os compostos que apresentaram variação nesta pesquisa, para título de comparação com os demais estudos encontrados na literatura. Os ambientes fluviais possuem características específicas, portanto, as concentrações dos contaminantes podem sofrer variação conforme as características do meio ambiente ao qual estão expostos como: as condições internas do próprio curso d'água (ciclo hidrológico, ressuspensão, deposição, pH, outros); as externas postas pelo próprio ambiente (temperatura, erosão, lixiviação, outros) (MODEL et al., 2018).

A presença dos OCs no sedimento do rio Parnaíba pode ser explicada devido à continuidade de seu uso após a sua proibição, também podendo haver descarte das embalagens de maneira inadequada pelos seus usuários, o que faz com que esses pesticidas, ao longo do tempo, percolem até alcançar rios, mares e lençóis freáticos. Deste modo, em virtude das propriedades de persistência ambiental e bioacumulação, até este momento os OCs estão presentes em variados ambientes, ocasionando contaminação e problemas ecotoxicológicos.

Além disso, a presença dos OCs no rio Parnaíba pode ser também devido ao transporte por vento à deriva de locais nos quais houve aplicação ou pelo ciclo hidrológico do rio, havendo deposição dos sedimentos finos em períodos de seca. A movimentação no interior do rio, sedimentação e ressuspensão, bem como a lavagem que esses materiais

sofrem em épocas chuvosas influenciam na biodisponibilidade desses compostos. Quando, esses elementos ficam adsorvidos nos sedimentos, podem ser transportados por correntes naturais de fluxo de água ou permanecerem retidos no sedimento, bem como serem transportados na interface da coluna d'água junto com óxidos minerais de ferro e manganês, carbonatos e matéria orgânica (PEJMAN et al., 2015).

Entre os OCs analisados, o ponto P3 foi o que obteve o maior número de amostras contaminadas, sendo nos compostos p,p'-DDT, p,p'-DDD, Heptachlor, Heptachlor epoxide e delta.lindane. O ponto P7 demonstrou o menor número de amostras contaminadas com exceção para o p,p'-DDE, em que o ponto P9 indicou o menor índice, o Heptachlor, com menor incidência nos pontos P2, P4 e P11 e o 1,4:5,8-Dimethanonaphthalene, em que os pontos P3, P4, P6 e P10 apresentaram menor número.

5.2 Pesticidas organofosforados nas amostras de sedimentos

Os pesticidas OFs Chlorpyrifos, Ethoprophos e o 2,4-dichlorophenyl não foram detectados durante o período de amostragem.

O Disulfoton foi o pesticida OFs que obteve maior representatividade, sendo encontrado em 40,91% das amostras contaminadas. O ponto P2 foi o único em que não houve detecção do composto, enquanto que os pontos P6 e P9 demonstraram maior relevância entre as coletas, com 6,82 e 9,09% das amostras coletadas contaminadas pelo pesticida.

O Azinphos methyl foi encontrado com 34,09% do total de amostras, visto que o ponto P6 apresentou o maior número de amostras contaminadas, com 6,82% e o ponto P1 foi o único que não apontou detecção. Além disso, foi o composto que obteve as maiores concentrações, que foram similares nos pontos quantificados e de baixa variação: 2,858 a 2,861 ppb. O pesticida Azinphos methyl possui alta toxicidade e persistência no ambiente, sendo solúvel em água e, portanto, facilmente transportado pelo solo para águas superficiais e subterrâneas, o que causa preocupação com o meio ambiente, devido ao impacto na qualidade da água e da biota aquática (CACCIATORE et al., 2013).

O composto Methyl parathion, por sua vez, esteve presente em 22,72% do total das amostras. Para os pontos P3, P5, P6 e P9 não houve detecção ao passo que os pontos P2, P10 e P11 alcançaram a maior porcentagem de amostras contaminadas, com 4,54% cada. Os demais pontos indicaram apenas uma amostra contaminada cada. Este pesticida possui pequena bioacumulação e com meia vida curta no ambiente, sendo considerado extremamente eficiente. Contudo, por ser altamente tóxico é considerado como pesticida

perigoso (ALVARENGA et al., 2014). No Brasil, não há limitações em relação à utilização do Methyl parathion, sendo assim, a frequência desse pesticida indica uso contínuo e recente.

O pesticida Ronnel Fenclorophos foi o que obteve o menor índice de contaminação das amostras totais, contemplando 15,9%, e as menores concentrações, que foram similares entre os pontos com 0,32 ppb. Dentre as amostras analisadas, os pontos P3, P7, P8 e P9 não apresentaram detecção deste composto enquanto que nos demais pontos houve detecção em apenas uma amostra, o que representa 2,27% cada.

Os compostos organofosforados possuem característica elevada de volatilidade, o que contribui para a dispersão atmosférica. Vale lembrar ainda que os compostos OFs contém um alto nível de toxicidade, mesmo em baixas concentrações (JUNIOR; ALVES; GUERREIRO, 1999). Dentre os OFs pesquisados, o ponto P6 apresentou o maior número de amostras contaminadas, exceto para o composto Disulfoton, em que o ponto P9 obteve o maior percentual de contaminação e o Methyl parathion, em que os pontos P2, P10 e P11 apresentaram a maior frequência de contaminação. O ponto P5 expressou o menor número de amostras contaminadas, sendo no composto Methyl Parathion.

Na Figura 5, pode-se observar o número de pesticidas encontrados ao longo das 4 coletas realizadas. Verifica-se que a coleta 3 obteve o maior número de pesticidas OCs e OFs encontrados nas amostras de sedimentos, que podem ser explicados pelos índices pluviométricos que ocorreram neste período, novembro/2013, havendo o arraste desses compostos até o rio pelo escoamento superficial.

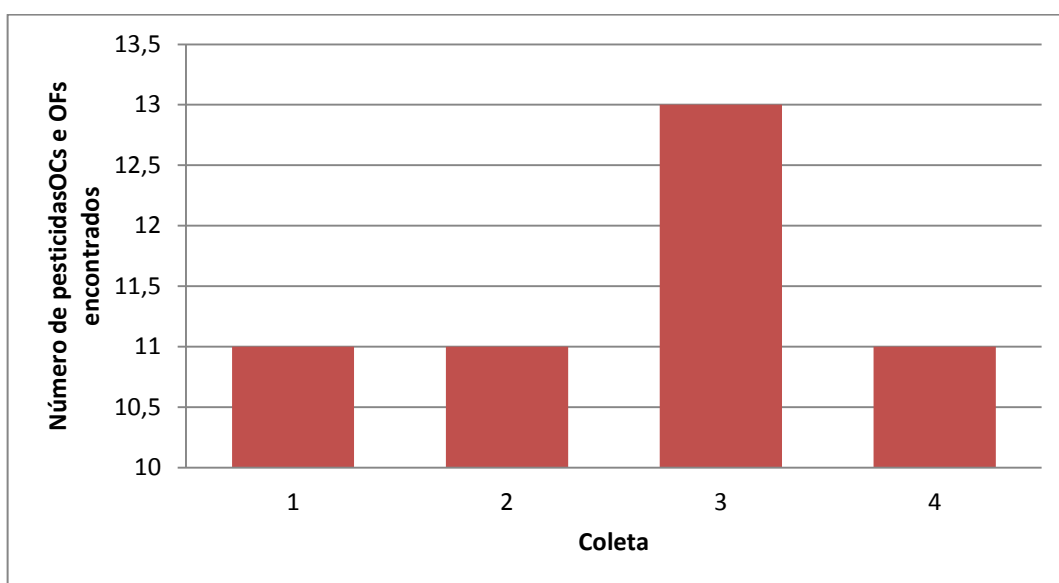


Figura 5 Compostos organoclorados (OCs) e organofosforados (OFs) encontrados em relação às coletas.

Em relação ao número de pesticidas OCs e OFs encontrados por ponto de coleta, de acordo com a Figura 6, os pontos 3 e 9 apresentaram o maior número de pesticidas OCs e OFs nas amostras de sedimentos, o que pode ser explicado pelo uso e ocupação do solo no local.

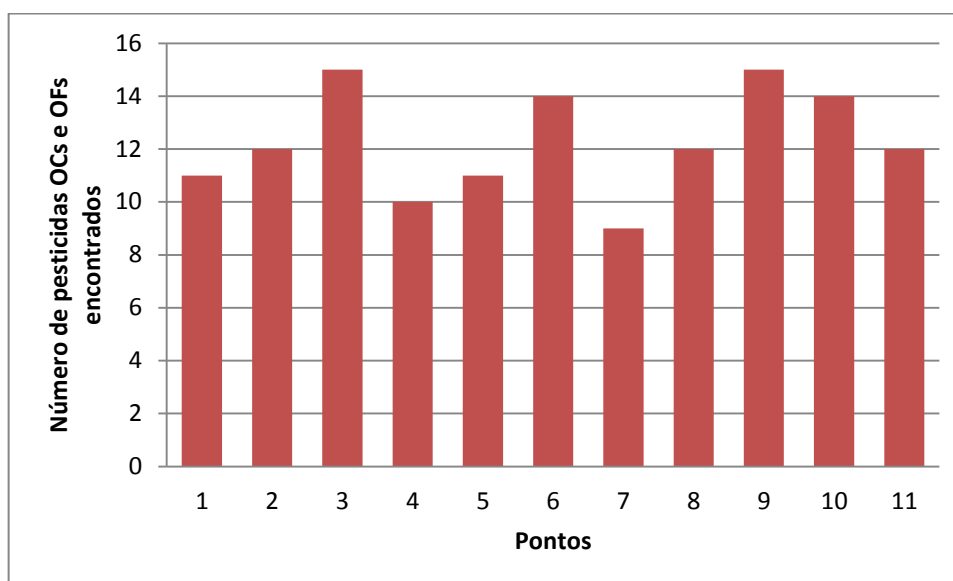


Figura 6 Compostos organoclorados (OCs) e organofosforados (OFs) encontrados em relação aos pontos de coleta.

5.3 Avaliação do risco ecológico

A avaliação do risco ecológico para os compostos OCs está apresentada na Tabela 7, baseada nas DQSAA para os pesticidas que estão disponíveis para avaliação.

Tabela 7 Avaliação do risco ecológico para compostos OCs do sedimento da bacia do rio Parnaíba

Pesticidas	Intervalo da concentração (ppb)	TEL (ppb)	PEL (ppb)	ERL (ppb)	ERM (ppb)
Heptachlor epoxide	n.d. – 0,02	0,6	2,74	s.r.	s.r.
p,p'-DDE	n.d. - <LQ	2,07	374	2,2	27
p,p'-DDD	n.d. – 2,03	1,22	7,81	2	20
p,p'-DDT	n.d. – 0,14	1,19	4,77	1	7

Notas: n.d. (Não detectado); s.r. (Sem referência); n.q. (Não quantificado); LQ (Limite de quantificação); TEL (*Threshold effect level*); PEL (*Probable effect level*) (CCME, 2002); ERL (*Effect low range*); ERM (*Effects median range*).

Fontes: Long et al. (1995); MacDonald et al. (1996).

Observando a Tabela 7, o composto com maior variação nas concentrações para os pesticidas OCs foi o metabólito p,p'-DDD, onde sua concentração máxima foi superior ao TEL, o que indica que efeitos adversos podem ocorrer ocasionalmente, conforme a Tabela 2. O restante das concentrações das amostras de p,p'- DDD detectadas foram inferiores ao TEL, indicando que raramente efeitos adversos ocorrerão.

Em relação ao composto p,p'-DDT, o mesmo foi quantificado em apenas 1 ponto, porém, com concentração inferior ao TEL, no qual raramente danos adversos são observados, de acordo com Long et al. (1995); MacDonald et al. (1996); e CCME (2002). Já para o seu metabólito p,p'-DDE, nenhuma amostra foi passível de quantificação.

Nos compostos OFs foi utilizada a metodologia da *United States Environmental Protection Agency* (USEPA, 2015), para a determinação do *Risk Quotient* (RQ), conforme exposto na Tabela 8.

Tabela 8 Avaliação do risco ecológico para compostos OFs dos sedimentos da bacia do rio Parnaíba

Pesticidas	Varição da concentração (ppb)	LC ₅₀ (ppb)	RQ (concentração máxima)	F
Methyl Parathion	n.d. - 2,416	6900 ^a	0,35	1000
Disulfoton	n.d. - 2,621	240 ^b	10,92	1000
Azinphos-methyl	n.d. - 2,861	21800 ^c	0,13	1000

Notas: n.d. (Não detectado); RQ = MEC (ng. g⁻¹)/LC₅₀/f; ^a LC₅₀ de *H. azteca* de Weston et al. (2013).; ^b LC₅₀ de *G. lacustris* ECOTOX.; ^c LC₅₀ de *A. tenuiremis* de Klosterhaus, Dipinto e Chandler (2003).

Os pesticidas Methyl Parathion e Azinphos methyl apresentaram a concentração máxima menor que a de riscos significativos sobre a biota, pois obtiveram coeficiente <1. Porém, a concentração máxima do composto Disulfoton aponta coeficiente de risco com potencial significativo de efeito adverso sobre a biota. De todos os pontos de coleta, em apenas um ponto: P2, não houve detecção do composto.

Desta forma, é de suma importância o monitoramento da concentração dos pesticidas em sedimentos de ambientes fluviais, objetivando a sustentabilidade e a proteção da vida aquática, bem como a implementação de controle e fiscalização efetivos para o uso descontrolado de defensivos agrícolas.

6 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos nesta pesquisa e considerando os objetivos propostos, pode-se concluir que:

- dos 24 pesticidas pesquisados, o composto organoclorado p,p'-DDD apresenta risco com efeitos adversos que podem ocorrer ocasionalmente no local em estudo;
- o composto organofosforado Disulfoton manifesta risco com potencial significativo de efeito adverso sobre a biota.

Assim sendo, é de suma importância o monitoramento do uso dos pesticidas em áreas agrícolas ao longo de toda a bacia do rio Parnaíba, a fim de proteger o sistema aquático e terrestre de uma maior contaminação.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (Brasil). **Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil: regiões hidrográficas brasileiras – Edição Especial.** - Brasília: ANA, 2015.

AKCIL, A.; ERUST, C.; OZDEMIROGLU, S.; FONTI, V.; BEOLCHINI, F. A review of approaches and techniques used in aquatic contaminated sediments: metal removal and stabilization by chemical and biotechnological processes. **Journal of Cleaner Production**, v. 86, p. 24-36, 2015.

ALVARENGA, N.; BIROLI, W. G.; SELEGHIM, M. H. R.; PORTO, A. L.M. Biodegradation of methyl parathion by whole cells of marine-derived fungi *Aspergillus sydowii* and *Penicillium decaturense*. **Chemosphere**, v. 117, p. 47-52, 2014.

ÁLVAREZ-MARTÍN, A.; RODRÍGUEZ-CRUZ, M. S.; ANDRADES, M. S.; SÁNCHEZ-MARTÍN, M. J. Application of a biosorbent to soil: a potential method for controlling water pollution by pesticides. **Environ Sci Pollut Res Int.**, n.9, v. 23, p. 9192-203, 2016.

ANDRADE, R. L. B.; HATJE, V.; MASQUÉ, P.; ZURBRICK, C. M.; BOYLE, E. A.; SANTOS, W. P. C. Chronology of anthropogenic impacts reconstructed from sediment records of trace metals and Pb isotopes in Todos os Santos Bay (NE Brazil). **Marine Pollution Bulletin**, v. 125, p.459-471, 2017.

ARAÚJO, R. P. A.; SHIMIZU, G. Y.; BOHRER, M. B. C.; JARDIM, W. Avaliação da qualidade de sedimentos. In: ZAGATTO, P. A.; BERTOLETTI, E. (orgs.). **Ecotoxicologia aquática.** Princípios e aplicações. 2. ed. São Carlos: Rima, 2008. 478p.

ARIMAN, S.; CENTINKAYA, N. Determination of Organochlorine pesticide residues in plant, sediment, soil and water of Kizilirmak Delta in Central Black Sea Region. **International Conference on Latest Trends in Food, Biological Ecological Sciences.** Dubai (UAE), 2015.

BAIRD, C.; CANN, M. **Química ambiental.** 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2011.

BARAKAT, A. O.; KHAIRY, M.; AUKAILY, I. Persistent organochlorine pesticide and PCB residues in surface sediments of Lake Qarun, a protected area of Egypt. **Chemosphere**, v. 90, p. 2467-2476, 2013.

BETTINETTI, R.; QUADRONI, S.; BOGGIO, E.; GALASSI, S. Recent DDT and PCB contamination in the sediment and biota of the Como Bay (Lake Como, Italy). **Science of the Total Environment**, v. 542, p. 404-410, 2016.

BOAKYE, S. **Levels of selected pesticide residues in cocoa beans from Ashanti and Brong Ahafo regions of Ghana.** Unpublished Master's Thesis. Kwame Nkrumah University of Science and Technology, KNUST, Kumasi, Ghana. 2012. Disponível em: <http://ir.knust.edu.gh/xmlui/bitstream/handle/123456789/5770/Sandra%20Boakye.pdf?sequence=1>.

BORGHINI, F.; GRIMALT, J. O.; SANCHEZ-HERNANDEZ, J. C.; BARGAGLI, R. Organochlorine pollutants in soils and mosses from Victoria Land (Antarctica). **Chemosphere.** v. 58, p. 271-278, 2005.

BOSCH, C.; GRIMALT, J. O.; FERNÁNDEZ, P. Enantiomeric fraction and isomeric composition to assess sources of DDT residues in soils. **Chemosphere**, v. 138, p. 40-46, 2015.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Portaria nº 329, de 02 de setembro de 1985. Proíbe, em todo o território nacional, a comercialização, o uso e a distribuição dos produtos agrotóxicos organoclorados, destinados à agropecuária dentre outros. **Diário Oficial da União**, Brasília – DF, Seção 1, p. 45, 3 de setembro de 1985.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente – MMA. Secretaria de recursos hídricos. **Caderno da região hidrográfico do Parnaíba**. Brasília: MMA, 2006. 184 p.

BURATINI, S. V. Biodegradação. In: ZAGATTO, P. A.; BERTOLETTI, E. (Org.). **Ecotoxicologia aquática**. Princípios e aplicações. 2. ed. São Carlos: Rima, 2008. 479p.

CABRAL, L.; LACERDA, JÚNIOR G. V.; SOUSA S. T. P.; DIAS A. C. F.; CADETE, L. L.; ANDREOTE, F. D.; HESS, M.; OLIVEIRA, V. M. Anthropogenic impact on mangrove sediments triggers differential responses in the heavy metals and antibiotic resistomes of microbial communities. **Environmental Pollution**, v. 216, p. 460-469, 2016.

CACCIATORE, L. C.; GUERRERO, N. V.; COCHÓN, A. C. Cholinesterase and carboxylesterase inhibition in *Planorbium corneum* exposed to binary mixtures of azinphos-methyl and Chlorpyrifos. **Aquatic Toxicology**, v. 128-129, p. 124-134, 2013.

CALIJURI, M. C.; CUNHA, D. G. F. **Engenharia ambiental: conceitos, tecnologia e gestão**. 1. ed. Rio de Janeiro: Elsevier academic, 2013. 832p.

CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT - CCME. Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life. **Canadian environmental quality guidelines**. Winnipeg, MB: CCME, 2002.

CEMBRANEL, A. S.; SAMPAIO, S. C.; FRIGO, E. P.; SAMPAIO, S. C.; MARCANTE, E.; DOS REIS, R. R.; REMOR, M. B.; Análise de pesticidas em sedimentos de lago urbano. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, n. 6, v. 37, p. 565-573. 2017.

COMO, F.; CARNESECCHI, E.; VOLANI, S.; DORNI, J. L.; RICHARDSON, J.; BASSAN, A.; PAVAN, M.; BENFENATI, E. Predicting acute contact toxicity of pesticides in honeybees (*Apis mellifera*) through a k-nearest neighbor model. **Chemosphere**, v. 166, p. 438-444, 2017.

CRISTALE, J.; VÁZQUEZ, A. G.; BARATA, C.; LACORTE, C. Priority and emerging flame retardants in rivers: Occurrence in water and sediment, *Daphnia magna* toxicity and risk assessment. **Environment International**, v. 59, p. 232-243, 2013.

DALTON, R. L.; PICK, F. R.; BOUTIN, C.; SALEEM, A. Atrazine contamination at the watershed scale and environmental factors affecting sampling rates of the polar organic chemical integrative sampler (POCIS). **Environmental Pollution**, v. 189, p. 134-142, 2014.

DELLAMATRICE, P. M.; MONTEIRO, R. T. R. Principais aspectos da poluição de rios brasileiros por pesticidas. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 18, n. 12, p. 1296-1301, 2014.

DRUILLE, M.; CABELLO, M. N.; OMACINI, M.; GOLLUSCIO, R. A. Glyphosate reduces spore viability and root colonization of arbuscular mycorrhizal fungi. **Applied Soil Ecology**, v.64, p. 99-103.2013.

EL BOURAIE, M. M.; EL BARBARY, A. A.; YEHIA, M. Determination of organochlorine pesticide (OCPs) in shallow observation wells from El-Rahawy contaminated area, Egypt. **Environmental Research Engineering and Management**, v. 57, p. 28-38, 2011.

EL-SAYED, S. A.; MOUSSA, E. M. M.; EL-SABAGH, M. E. I. Evaluation of heavy metal content in Qaroun Lake, El-Fayoum, Egypt. Part I: Bottom sediments. **Journal of Radiation Research and Applied Sciences**, v. 8, p. 276-285, 2015.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. **Soja produzida no Matopiba representa 11% da produção nacional**. 27 04 2018.

FARIA, A. M.; NORONHA, L. M. S.; DARDENGO, E. P.; NEVES, A. A.; QUEIROZ, M. E. L. R. de. Mobility and degradation of disulfoton in coffee culture soil. **Environmental Technology & Innovation**, v. 5, p. 1-9, 2016.

FENOGLIO, C.; GROSSO, A.; BONCOMPAGNI, E.; GANDINI, C.; MILANESI, G.; BARNI, S. Exposure to heptachlor: Evaluation of the effects on the larval and adult epidermis of Rana kl. Esculenta. **Aquatic Toxicology**, v. 91, p. 151-160, 2009.

FERNANDES, V. C.; DOMINGUES, V. F.; MATEUS, N.; DELERUE-MATOS, C. Multiresidue pesticides analysis in soils using modified QuEChERS with disposable pipette extraction and dispersive solid-phase extraction. **J. Sep. Sci.**, v. 36, p. 376–382, 2013.

FLAHERTY, R. J.; NSHIME, B.; DELAMARRE, M.; DEJONG, S.; SCOTT, P.; LANTZ, A. W. Cyclodextrins as complexation and extraction agents for pesticides from contaminated soil. **Chemosphere**, v. 91, p. 912-920, 2013.

FLORES, A. V.; RIBEIRO, J. N.; NEVES, A. A.; QUEIROZ, E. L. R. Organoclorados: um problema de saúde pública. **Ambiente & Sociedade**, v. 7, p. 111-125, 2004.

FREITAS R. E.; MENDONÇA, M. A. A. Expansão agrícola no Brasil e a participação da soja: 20 anos. **Revista de Economia e Sociologia Rural**, Brasília, v.54, n.3, p.497-516, 2016.

GAO, J.; LIU, L.; LIU, X.; ZHOU, H.; LU, J.; HUANG, S.; WANG, Z. The occurrence and spatial distribution of organophosphorous pesticides in Chinese surface water. **Bull Environ Contam Toxicol**, v. 82, p. 223–229, 2009.

GARCIA, J. R.; BUAINAIN, A. M. Dinâmica de Ocupação do Cerrado Nordeste pela Agricultura: 1990 e 2012. **Revista de Economia e Sociologia Rural**, Piracicaba, v. 54, n. 2, p.319-338, 2016.

GILLIAN, BERGMAN. Impacts of Pesticide Pollution on Soil Microbial Communities, Ecosystem Function and Human Health. **Earth Systems and Environmental Sciences**, Corvallis, 2019.

GIRARD, J. **Princípios da química ambiental**. Trad. Marcos José de *Oliveira*. Rio de Janeiro: LTC, 2013.

HE, Q.; WANG, Q.; WANG, Y.; HE, W.; QIN, N.; KONG, X.; LIU, W.; YANG, B. XU, F. Temporal and spatial variations of organochlorine pesticides in the suspended particulate matter from Lake Chaohu, China. **Ecological Engineering**, v. 80, p. 214-222, 2015.

HIJOSA-VALSERO, M.; BÉCARES, E.; FERNÁNDEZ-ALÁEZ, C.; FERNÁNDEZ-ALÁEZ, M.; MAYO, R.; JIMÉNEZ, J.J. Chemical pollution in inland shallow lakes in the Mediterranean region (NW Spain): PAHs, insecticides and herbicides in water and sediments. **Science of the Total Environment**, v. 544, p. 797-810, 2016.

HIRAKURI, M. H.; LAZZAROTTO, J. J. **O agronegócio da soja nos contextos mundial e brasileiro**. Embrapa Soja: Londrina, 2014.

HU, G.; BI, S.; XU, G.; ZHANG, Y.; MEI, X.; LI, A. Distribution and assessment of heavy metals off the Changjiang River mouth and adjacent area during the past century and the relationship of the heavy metals with anthropogenic activity. **Marine Pollution Bulletin**, v. 96, p. 434-440. 2015.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAGRIA E ESTATÍSTICA – IBGE. **Levantamento sistemático da produção agrícola**. Pesquisa mensal de previsão e acompanhamento das safras agrícolas no ano civil. Janeiro 2017. Rio de Janeiro: IBGE, 2017.

JIRIES A. G.; AL NASIR F. M.; BEESE, F. Pesticide and heavy metal residues in wastewater disposal site near Al-Lajoun Valley, Karak-Jordan. **Water, Air, Soil, Pollut.**, v.133, p.97-107, 2000.

JONES, K. C.; VOOGT, P. Persistent organic pollutants (POPs): state of the science. **Environmental Pollution**, v. 100, p. 209-221, 1999.

JÚNIOR, J. F.; ALVES, M. E.; GUERREIRO, A. S. Intoxicação por organofosforados – A propósito de 14 casos da Unidade de Cuidados Médicos Especiais. **Medicina Interna**, v. 6, n. 2, p. 88-91, 1999.

KAFILZADEH, F. Assessment of Organochlorine Pesticide Residues in Water, Sediments and Fish from Lake Tashk, Iran. **Achievements in the Life Sciences**, v. 9, p. 107–111, 2015.

KANZARI, F.; SYAKTI, S. D.; ASIA, L.; MALLERET, L.; MILLE, G.; JAMOUSSE, B.; ABDERRABBA, M.; DOUMENG, P. Aliphatic hydrocarbons, polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls, organochlorine, and organophosphorous pesticides in surface sediments from the Arc river and the Berre lagoon, France. **Environment Science Pollution Research**, v. 19, p. 559–576, 2012.

KLOSTERHAUS, S.L.; DIPINTO, L.M.; CHANDLER, G.T. A comparative assessment of azinphosmethyl bioaccumulation and toxicity in two estuarine meiobenthic harpacticoid copepods. **Environ. Toxicol. Chem.**, v. 22, p. 2960–2968, 2003.

KORANTENG, S. S.; DARKO, D. A.; AMEKA, G. K.; OWUSU, E. O. Residues and Risk Assessment of Organochlorine Pesticides in Surface Sediment of Afram River of Ghana. **Res. Chem. Environ**, v. 7, n. 1, p. 30-37, 2017.

KUMAR, B.; KUMAR, S.; GAUR, R.; GOEL, G.; MISHRA, M.; SINGH, S. K.; SHARMA, C. S. Persistent organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in intensive agricultural soils from North India. **Soil & Water Res.**, v. 6, p. 190-197, 2011.

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

LI, C.; HUO, S.; XI, B.; YU, Z.; ZENG, X.; ZHANG, J.; WU, F.; LIU, H. Historical deposition behaviors of organochlorine pesticides (OCPs) in the sediments of a shallow eutrophic lake in Eastern China: Roles of the sources and sedimentological conditions. **Ecological Indicators**, v. 53, p. 1-10, 2015.

LI, J.; LI, F.; LIU, Q. Sources, concentrations and risk factors of organochlorine pesticides in soil, water and sediment in the Yellow River estuary. **Marine Pollution Bulletin**, v. 100, p. 516–522, 2015.

LONG, E. R.; MACDONALD, D. D.; SMITH, S.; CALDER, F. D. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. **Environmental Management**, v. 19, p. 81-97, 1995.

MACDONALD, D. D.; CARR, R. S.; CALDER, F. D.; LONG, E. R.; INGERSOLL, C. G. Development and evaluation of sediment quality guidelines for Florida coastal waters. **Ecotoxicology**, v. 5, p. 253-278, 1996.

MAJUMDER, S. P.; DAS, A. C. Phosphate-solubility and phosphatase activity in Gangetic alluvial soil as influenced by organophosphate insecticide residues. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 126, p. 56-61, 2016.

MARTI, M. A. C. **Principios de ecotoxicología**. 1. ed. España: Tebar Flores, 2007. 320 p.

MASIÁ, A.; CAMPO, J.; VÁZQUEZ-ROIG, P.; BLASCO, C.; PICÓ, Y. Screening of currently used pesticides in water, sediments and biota of the Guadalquivir River Basin (Spain). **Journal of Hazardous Materials**, v. 263, p. 95-104, 2013.

MCKNIGHT, U. S.; RASMUSSEN, J. J.; KRONVANG, B.; BINNING, P. J.; BJERG, P. L. Sources, occurrence and predicted aquatic impact of legacy and contemporary pesticides in streams. **Environmental Pollution**, v. 200, p. 64-76, 2015.

MODEL, K. J.; SAMPAIO, S. C.; REMOR, M. B.; MERCANTE, E.; VILAS BOAS, M. A. Pesticidas organoclorados e organofosforados no sedimento do rio Pelotas. **Engenharia Agrícola**, v. 38, 2018.

NTOW, W. J. Pesticide residues in Voltal Lake, Ghana. **Lakes and reservoirs: research and management**. v. 10, n. 4, p.243–248, 2005.

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.

OWENS, P. N.; PETTICREW, E. L.; PERK, M. V D. Sediment response to catchment disturbances. **Journal Soils Sediments**, v. 10, p. 591–59. 2010.

OWENS, P. N.; XU, Z. Recent advances and future directions in soils and sediments research. **Journal of Soils and Sediments**, v. 11, p. 875-888. 2011.

PANDIT, G. G.; SAHU, S. K.; SADASIVAN, S. Distribution of HCH and DDT in the coastal marine environment of Mumbai, India. **Journal. Environmental Monitoring**, v. 4, p. 431-434, 2002.

PEJMAN, A.; BIDHENDI, G. N.; ARDESTANI, M.; SAEEDI, M.; BAGHVAND, A. A new index for assessing heavy metals contamination in sediments: A case study. **Ecological indicators**, v. 58, p. 365-373, 2015.

PIAUI. Governo do Estado. Fundação Centro de Pesquisas Econômicas e Sociais do Piauí – CEPRO. **Conjuntura Econômica e Social**, Teresina – PI, 2018. (Boletim Analítico Annual)

POLETO, C.; LAURENTI, A. A distribuição de poluentes persistentes em ambientes aquáticos urbanos. In: POLETO, C. (Org). **Ambiente e sedimento**. 1. ed. Porto Alegre: ABRH. 2008. p. 149-162.

PUNDIR, C. S.; CHAUHAN, N. Acetylcholinesterase inhibition-based biosensors for pesticide determination: A review. **Analytical Biochemistry**, v. 429, p. 19-31, 2012.

RASMUSSEN, J. J.; WIBERG-LARSEN, P.; BAATTRUP-PEDERSEN, A.; CEDERGREEN, N.; MCKNIGHT, U. S.; KREUGER, J.; JACOBSEN, D.; KRISTENSEN, A. E.; FRIBERG, N. The legacy of pesticide pollution: An overlooked factor in current risk assessments of freshwater systems. **Water Research**, v. 84, p. 25-32, 2015.

REMOR, M. B.; SAMPAIO, S. C.; ROSA, D. M.; MODEL, K. J. PALOSCHI, C. L.; CONCEIÇÃO, F. G. Mercúrio no sedimento do alto rio Parnaíba. **Engenharia Agrícola**. Jaboticabal, v. 38, 2018.

RODRIGUÉZ, A. G. P.; LÓPEZ, M. I. R.; CASSILAS, T. A. D.; LEÓN, A. A.; MAHJOUR, O.; PRUSTY, A. K. Monitoring of organochlorine pesticides in blood of women with uterine cervix cancer. **Environmental Pollution**, v. 220, p 853-862, 2016.

SANTOS, C. O espírito do capitalismo na ocupação dos cerrados brasileiros nos estados da Bahia e do Piauí. **Revista de Geografia e Ordenamento do Território**, v. 1, n. 8, p. 229-253, 2015.

SHELEPCHIKOV, A. A.; BRODSKY, E. S.; FESHIN, D. B.; MIR-KADIROVA, E. Y. Organic contaminants in the Moscow region. **Organohalogen Compounds**, v. 71, p. 439-443, 2009.

SILVA C. R.; SOUZA K. B.; FURTADO W. F. Evaluation of the Progress of Intensive Agriculture in the Cerrado Piauiense – Brazil. **IERI Procedia**, v. 5, n. 1, p. 51-58, 2013.

SILVA, C. M. M. S.; FAY, E. F. Agrotóxicos: aspectos gerais. In: SILVA, C. M. M. S. (org.); FAY, E.F. (org.). **Agrotóxicos e ambiente**. Brasília: Embrapa. 2004. p. 17-73.

SOLÉ, M.; MANZANERA, M.; BARTOLOMÉ, A.; TORT, LL.; CAIXACH, J. Persistent organic pollutants (POPs) in sediments from fishing grounds in the NW Mediterranean: Ecotoxicological implications for the benthic fish Solea sp. **Marine Pollution Bulletin**, v. 67, p.158-165, 2013.

SONGA, E. A.; OKONKWO, J. O. Recent approaches to improving selectivity and sensitivity of enzyme-based biosensors for organophosphorus pesticides: A review. **Talanta**, v. 155, p. 289-304, 2016.

SPIRO, T. G.; STIGLIANI, W. M. **Química ambiental**. 2. ed. Trad. Sônia Midori Yamamoto. São Paulo: Person Prentice Hall, 2009.

TAIWO, A. M. A review of environmental and health effects of organochlorine pesticide residues in Africa. **Chemosphere**, v. 220, p. 1126-1140, 2019.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA. Ecotox Knowledgebase. 2015.

VIDEIRA, R. A.; ANTUNES-MEDEIRA, M. C.; LOPES, V. I. C. F.; MADEIRA, V. M. C. Changes induced by malathion, methylparathion and parathion on membrane lipid physicochemical properties correlate with their toxicity. **Biochimica et Biophysica Acta**, v. 1511, p. 360-368, 2001.

WANG, L.; JIA, H.; XIANJIE, L.; SUN, Y.; YANG, M.; WENJUN, H.; HONG, Q.; LI, Y-F. Historical contamination and ecological risk of organochlorine pesticides in sediment core in northeastern Chinese river. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 93, p. 112-120, 2013.

WESTON, D.P; DING, Y.; ZHANG, M.; LYDY, M. J. Identifying the cause of sediment toxicity in agricultural sediments: The role of pyrethroids and nine seldom-measured hydrophobic pesticides. **Chemosphere**, v. 90, p. 958–964, 2013.

WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO. **Micropollutants in river sediments**. Copenhagen: World Health Organization, 1982. 85 p.

WU, C.; ZHANG, A.; LIU, W. Risks from sediments contaminated with organochlorine pesticides in Hangzhou, China. **Chemosphere**, v. 90, p. 2341-2346, 2013.

YAO F. X., JIANG X., YU G.F., WANG F., BIAN Y.R., Evaluation of accelerated dechlorination of p, p'-DDT in acidic paddy soil. **Chemosphere**, v. 64, p. 628-633, 2006.

YOHANNES, Y. B.; IKENAKA, Y.; NAKAYAMA, S. M. M.; MIZUKAWA, H.; ISHIZUKA, M. DDTs and other organochlorine pesticides in tissues of four bird species from the Rift Valley region, Ethiopia. **Science of the Total Environment**, v. 574, p. 1389–1395, 2017.

YUAN, L.; QI, S.; WU, X.; WU, C.; XING, X.; GONG, X. Spatial and temporal variations of organochlorine pesticides (OCPs) in water and sediments from Honghu Lake, China. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 132, p. 181-187, 2013.

ZHANG, Y.; ARUGULA, M. A.; WALES, M.; WILD, J.; SIMONIAN, A. L. A novel layer-by-layer assembled multi-enzyme/CNT biosensor for discriminative detection between organophosphorus and non-organophosphorus pesticides. **Biosens Bioelectron**, v. 65, p. 287-295, 2015.

ZHAO, Z.; ZHANG, L.; WU, J.; FAN, C.; SHANG, J. Assessment of the potential mutagenicity of organochlorine pesticides (OCPs) in contaminated sediments from Taihu Lake, China. **Mutation Research**, v. 696, p. 62-68, 2010.

ZHOU, N.; CHEN, N.; LU, J.; FANG, F.; GUO, J. Analysis and evaluation of sediment pollutant of secondary rivers of the three Georges reservoir. **Procedia Environmental Science**, v. 10, p. 2147-2152, 2011.